



JUSTUS LIEBIGS  
ANNALEN  
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON  
HEINRICH WIELAND  
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 577 · HEFT 1

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

# Inhalt

Georg Wittig, Margeris Adomas Jesaitis und Martin Glos, Über die Reduktion ungesättigter Säurechloride zu ungesättigten Aldehyden . . .	1
Georg Wittig und Paul Hornberger, Über die Reduktion ungesättigter Säureamide zu ungesättigten Aldehyden; ein Beitrag zum Aufbau von Polyonketten . . . . .	11
Georg Wittig und Karl Clauß, Pentaphenyl-arsen und Pentaphenyl-antimon. (Mit 4 Figuren im Text) . . . . .	26
Georg Wittig und Hermann Fritz, Tetraphenyl-tellur. (Mit 1 Figur im Text) . . . . .	39
Hans Heinrich Schlubach, Ilse Huchting und Hermann Müller, Untersuchungen über Polyfructosane XXVIII. Über die Kohlenhydrate der Topinambur III. Über das Synanthrin A. (Mit 1 Figur im Text) . . .	47
Hans Heinrich Schlubach und Peter Hauschildt, Enteiweißung eines Pflanzensaftes durch Ionenaustauscher . . . . .	54
Hans Heinrich Schlubach und Volker Franzen, Untersuchungen über Acetylene mit Persäuren. Acetylenoxyde . . . . .	60
Horst Böhme und Heinz-Joachim Gran, Über die Einwirkung von Chlor auf Thioäther und Mercaptale . . . . .	68
Christoph Grundmann, Günter Weisse und Sigrid Seide, Über Triazine, III. Über den Mechanismus der Polymerisation von Nitrilen zu 1,3,5-Triazin . . . . .	77

---

## Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilterter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon“.

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern nummeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Anführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

---

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b) Starnberg, Obb., Schießstättstraße 12. 50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band DM 18.— zuzügl. Versandkosten. — Einzelheft DM 6.50. — Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

Copyright 1952 by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten. — Fotomechanische Wiedergabe nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages.

Ausgegeben am 12. Juli 1952

3



# JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

577. Band

---

---

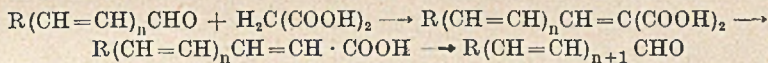
## Über die Reduktion ungesättigter Säurechloride zu ungesättigten Aldehyden\*)

Von *Georg Wittig, Margeris Adomas Jesaitis und Martin Glos*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

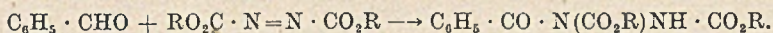
(Eingelaufen am 22. April 1952)

Die Reduktion ungesättigter Carbonsäurederivate zu den entsprechenden ungesättigten Aldehyden ist insofern bedeutungsvoll, als mit der Lösung dieses präparativen Problems die Möglichkeit eröffnet wird, Polyketten nach dem Schema:



aufzubauen. Zwar stehen für diese Reduktion einige Methoden zur Verfügung<sup>1)</sup>, aber sie versagen bei den mehrfach ungesättigten Verbindungen, da die Aldehydausbeuten mit zunehmender Zahl der C=C-Bindungen rasch absinken.

Unsre Versuche gingen von den folgenden Überlegungen aus. Nach K. Alder und Th. Noble<sup>2)</sup> addieren sich Aldehyde wie der Benzaldehyd glatt an Azodicarbonsäureester unter Bildung des zugehörigen Säurehydrazids



Es war zu erwägen, ob diese Reaktion bei höherer Temperatur umkehrbar ist, wobei also Säurehydrazide in Aldehyde übergehen müßten.

\*) Herrn Geheimrat Wieland seien die vier folgenden Arbeiten in Verehrung zu seinem 75. Geburtstage gewidmet.

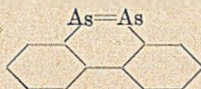
<sup>1)</sup> Vgl. G. Wittig und R. Kethur, *B.* **69**, 2078 (1936); J. M. Großheintz und H. O. L. Fischer, *Am. Soc.* **63**, 2021 (1941); J. S. McFadyen und Th. S. Stevens, *Chem. Soc.* **1936**, 584; Chr. Grundmann, *A.* **524**, 31 (1936).

<sup>2)</sup> *B.* **76**, 54 (1943).



Verbindung I neben Phenazon 0,1 g Benzaldehyd-phenylhydrazon. Aber ließen schon hierbei die Ausbeuten an Aldehyd zu wünschen übrig, war es noch schlechter um die thermische Zersetzung des I entsprechenden N-Cinnamoyl-dihydro-phenazons bestellt. Der spurenweise sich bildende Zimtaldehyd ließ sich nur an seinem Geruch und mit Phenylhydrazin erkennen. Das Versagen der Reduktionsmethode ist darauf zurückzuführen, daß die Säurehydrazide zu ihrer Zersetzung zu hohe Temperaturen benötigen, bei denen ungesättigte Verbindungen verharzen.

Daher ging man zu Arsenoderivaten über, von denen zu erwarten war, daß sich der Acylrest leichter vom Haftatom Arsen löst. Versuche, das dem Phenazon entsprechende „Phenarson“:



zu synthetisieren, scheiterten<sup>4)</sup>. Das leicht zugängliche Arsenobenzol<sup>5)</sup> lieferte beim Schütteln einer Suspension in Tetrahydrofuran mit Lithium über die dunkelrote Verbindung V die rote Lösung des Dilithium-dihydro-arsenobenzols (VI):



Daß die Umsetzung in der beschriebenen Richtung verlaufen ist, folgt daraus, daß die rote Farbe bei Zugabe von zwei Mol Methyljodid verschwindet, wobei das wohlkristallisierte Dimethyldihydro-arsenobenzol (VI,  $\text{CH}_3$  statt Li) zu isolieren war. Dieses ließ sich wie das bereits bekannte Tetraphenyldiarsyl<sup>6)</sup> mit Jod aufspalten, wobei jenes entsprechend der angenommenen Struktur in das Phenyl-methyl-arsiniodid überging.

Das bei der Hydrolyse von VI sich bildende Dihydro-arsenobenzol disproportionierte sich nach einiger Zeit, rasch beim Erhitzen auf  $100^\circ$ , zu Phenylarsin und Arsenobenzol. Der Wasserstoff löst sich also leichter vom Arsen als vom Stickstoff ab, da Hydrazobenzol erst bei höheren Temperaturen in Anilin und Azobenzol zerfällt. Demgemäß zersetzte sich das aus VI durch Umsetzung mit Benzoessäure und dann mit Benzoylchlorid gewonnene Monobenzoylderivat schon nach längerem Stehen in der Kälte und rascher bei  $100^\circ$  zu Arsenobenzol und Benzaldehyd

<sup>4)</sup> Nähere Einzelheiten s. Dissertation M. Glos, Tübingen (1951).

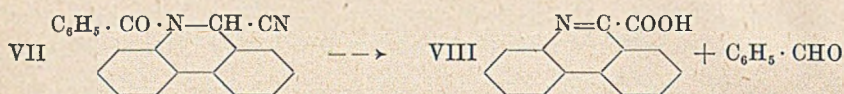
<sup>5)</sup> Die As=As-Bindung ist nur von formeller Bedeutung, wie das trimere Arsenobenzol anzeigt (F. F. Blicke und F. D. Smith, Am. Soc. 52, 2950 (1930)).

<sup>6)</sup> F. F. Blicke und F. D. Smith, Am. Soc. 51, 2276 (1929).

(Charakterisierung über sein Phenylhydrazon). Angesichts der auch hier wenig befriedigenden Aldehydausbeute<sup>7)</sup> nahm man von einer eingehenden Untersuchung des Vorganges Abstand.

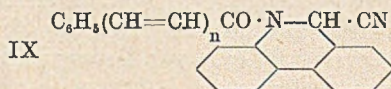
Für die Reduktion ungesättigter Säurechloride zu ungesättigten Aldehyden wählte man hierauf zur Basis die bereits von A. Reißert<sup>8)</sup> entdeckte Methode, wonach z. B. Benzoylchlorid mit Chinolin und Kaliumcyanid über die zugehörige Additionsverbindung in Benzaldehyd und Chinaldinsäure verwandelt wird. R. B. Woodward<sup>9)</sup> sowie J. M. Großheintz und H. O. L. Fischer<sup>1)</sup> gelang es in systematischen Untersuchungen, die Ausbeuten an aromatischen und auch aliphatischen Aldehyden zu verbessern. Da aber die Ausbeuten bei der Übertragung auf ungesättigte Säurechloride mit zunehmender Zahl der C=C-Bindungen absinken, wurde an Stelle des von den Autoren angewandten Chinolins das Phenanthridin auf sein Verhalten studiert.

Bei seiner Umsetzung mit Benzoylchlorid und Blausäure in Benzol erhielt man das 9-Cyan-10-benzoyl-dihydrophenanthridin (VII) in einer Ausbeute von 94%. Bei seiner Zersetzung mit 10n-Schwefelsäure zerfiel das Addukt in Phenanthridin-9-carbonsäure (VIII) und Benzaldehyd, der auf diesem Wege in 97-proc. Ausbeute anfiel<sup>10)</sup>:



Das entsprechend aus Phenanthridin, Zimtsäurechlorid und Blausäure glatt sich bildende 9-Cyan-10-cinnamoyl-dihydrophenanthridin lieferte bei seiner Spaltung mit Schwefelsäure den Zimtaldehyd in 72-proc. Ausbeute, mit halbkonz. Phosphorsäure in 97-proc. Ausbeute, neben der stets entstehenden Phenanthridin-carbonsäure.

Von Interesse war nun das Verhalten der vinylenhomologen Säurechloride bei dieser Reduktionsweise. Aus dem mit Cinnamalacetylchlorid erhaltenen Addukt IX ( $n = 2$ ):



<sup>7)</sup> Weiteres s. Dissertation M. A. Jesaitis, Tübingen (1948).

<sup>8)</sup> B. **33**, 1603 (1905).

<sup>9)</sup> Am. Soc. **62**, 1626 (1940); zur Theorie der Reißertschen Reaktion s. W. E. McEwen und R. N. Hazlett, Am. Soc. **71**, 1949 (1949).

<sup>10)</sup> Vgl. hierzu das Verhalten des Acridins, K. Bauer, B. **83**, 10 (1950).

konnte beim Behandeln mit Phosphorsäure Cinnamal-acetaldehyd in 35-proc. Ausbeute gewonnen werden, während aus dem mit 7-Phenyl-heptatrien-säurechlorid hergestellten Anlageungsprodukt IX ( $n = 3$ ) das 7-Phenyl-heptatrienal-1 nicht mehr zu fassen war.

Dieses starke Abfallen der Aldehydausbeuten mit zunehmender Zahl der C=C-Bindungen läßt erwarten, daß es schwierig sein dürfte, die höheren Vinylen-homologen auf diesem Wege in die zugehörigen Aldehyde zu verwandeln, da sie unter den Versuchsbedingungen in Gegenwart von Phosphorsäure zunehmend harzen werden.

## Beschreibung der Versuche

### A. Reihe des Phenazons

#### *N,N'*-Dibenzoyl-*o,o'*-diamino-diphenyl

I. Eine Lösung von 1,8 g (10 mMol) Phenazon<sup>11)</sup> vom Schmp. 155—156° in 100 ccm absol. Äther wurde mit etwa 0,5 g Lithiumschnitzeln unter Stickstoff 6 Stunden lang geschüttelt, wobei das mit grüner Farbe lösliche Dilithium-N,N'-dihydrophenazon entstand, das sich bei höherer Konzentration in schwarzgrünen Kristallplatten abscheidet. Nach dem Filtrieren vom überschüssigen Metall durch Glaswolle<sup>12)</sup> ließ man 1,4 g (10 mMol) Benzoylchlorid unter Kühlung hinzutropfen, zersetzte die Mischung vorsichtig mit 20 ccm Wasser und saugte vom Unlöslichen (1,2 g) ab. Die ätherische Schicht wurde mehrmals mit 5-proc. Salzsäure extrahiert, bis diese fast farblos blieb. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wurden die mit harzigen Bestandteilen durchsetzten Kristalle (0,5 g) mit Methanol gewaschen und zusammen mit dem vorher abgetrennten Niederschlag aus Methanol umkristallisiert. Das Dibenzoyl-*o,o'*-diamino-diphenyl schmolz bei 190—191°.

$C_{26}H_{20}O_2N_2$ (392,4)	Ber. C 79,58	H 5,14	N 7,14
	Gef. » 79,58	» 5,21	» 7,26

Aus dem salzsauren Auszug wurden mit konz. Ammoniak 0,95 g Phenazon vom Schmp. 155—156° ausgefällt (Mischprobe).

II. Eine Lösung von 0,3 g *o,o'*-Diamino-diphenyl<sup>13)</sup> vom Schmp. 80—81° in 3 ccm trockenem Pyridin kochte man kurz mit 0,6 g Benzoylchlorid, fügte 30 ccm verd. Salzsäure hinzu und saugte das ausgeschiedene Dibenzoyldiamino-diphenyl ab. Die aus Methanol umkristallisierte Verbindung (0,5 g) schmolz bei 190—191°<sup>14)</sup> und gab mit dem nach I dargestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

<sup>11)</sup> Dargestellt nach Th. Wohlfahrt, Journ. f. prakt. Chem. 65, 296 (1902).

<sup>12)</sup> Die Titration der grünen Lösung mit ätherischer Benzoesäure bis zur Entfärbung bestätigte die erwartete Umsetzung.

<sup>13)</sup> Dargestellt nach St. v. Niementowski, B. 34, 3329 (1901).

<sup>14)</sup> St. v. Niementowski (l. c.) gibt den Schmp. 176—184° an.

*N,N'*-Dibenzoyl-*N,N'*-dihydrophenazon

Eine Lösung von Dilithium-*N,N'*-dihydrophenazon, die wie oben beschrieben aus 1,8 g Phenazon und 0,5 g Lithium in 200 ccm Äther bereitet war, wurde mit 1,2 g Benzoesäure in 10 ccm absol. Äther umgesetzt, wobei die grüne Farbe nach Braun umschlug. Zu der Lösung des entstandenen Monolithium-dihydrophenazons fügte man 1,4 g Benzoylchlorid und zersetzte die hellgelbe Mischung mit 20 ccm Wasser. Aus der ätherischen Lösung schieden sich nach längerem Stehen bei 0° 1,3 g *N,N'*-Dibenzoyl-*o,o'*-diamino-diphenyl vom Schmp. 187—189° ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 190—191° schmolzen (Mischprobe).

Das ätherische Filtrat wurde mit Sodalösung gewaschen und mit 5-proc. Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt. Der nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand (0,9 g) lieferte beim Umkristallisieren aus Methanol 0,6 g *N,N'*-Dibenzoyl-*N,N'*-dihydrophenazon vom Schmp. 156—158°, der nach dem Chromatographieren der benzolischen Lösung der Verbindung an Aluminiumoxyd und nach dem Eluieren mit Benzol sowie nach erneutem Umlösen aus Methanol auf 157,5—158,5° stieg. Reinausbeute 0,5 g.

$C_{26}H_{18}O_2N_2$ (390,4)	Ber. C 79,98	H 4,65
	Gef. » 80,10	» 4,67

Aus den Soda- und Salzsäure-auszügen erhielt man nach dem Neutralisieren 1,2 g Benzoesäure und 0,85 g Phenazon.

0,3 g Dibenzoyl-dihydrophenazon in 3 ccm konz. Schwefelsäure wurden 15 Min. lang auf 100° erhitzt. Nach dem Eingießen in 20 ccm Wasser und nach dem Absaugen der Benzoesäure (Schmp. 120—121°) wurden mit konz. Ammoniak 0,12 g Phenazon vom Schmp. 155—156° ausgefällt. Dibenzoyl-*o,o'*-diamino-diphenyl blieb unter diesen Versuchsbedingungen unverändert.

0,3 g Dibenzoyl-dihydrophenazon wurden allmählich mit einer Lösung von Dilithium-dihydrophenazon in Äther versetzt, bis die grüne Lösungs-farbe nicht mehr verschwand. Die nach dem Zersetzen mit Wasser sich ab-scheidenden Kristalle (0,3 g) schmolzen nach dem Umlösen aus Methanol bei 190—191° und zeigten mit dem Dibenzoyl-diamino-diphenyl gemischt keine Schmelzpunktsdepression. — Aus dem salzsauren Extrakt isolierte man nach dem Neutralisieren 0,11 g Phenazon.

*N*-Benzoyl-*N,N'*-dihydrophenazon

Zu 100 ccm der aus 1,8 g Phenazon und metallischem Lithium bereiteten Lösung des Dilithiumadduktes fügte man 2,45 g Benzoesäure in 20 ccm absol. Äther, wobei das fast farblos lösliche *N,N'*-Dihydrophenazon entstand. Nach Zusatz von 1,4 g Benzoylchlorid wurde die Mischung 1 Stunde sich selbst überlassen, mit 10 ccm Wasser zersetzt und die ätherische Schicht mit 10-proc. Sodalösung und dann mit 5-proc. Salzsäure ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Benzoyl-dihydrophenazon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 131,5—132,5°. Ausbeute 92% d. H.

$C_{19}H_{14}ON_2$ (286,3)	Ber. N 9,79	Gef. N 10,07
----------------------------	-------------	--------------

Eine Lösung von 0,3 g Benzoyl-dihydrophenazon in 2 ccm konz. Schwefelsäure wurde nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade in 15 ccm Wasser gegossen. Nach dem Absaugen der Benzoesäure (0,09 g) wurden aus dem Filtrat mit Ammoniak 0,17 g Phenazon vom Schmp. 154—156° gefällt.

Eine Lösung von 0,5 g Benzoyl-dihydrophenazon in 3 ccm Pyridin wurde nach Zusatz von 0,3 g Benzoylchlorid kurz aufgekocht. Das nach



Zugabe von 30 ccm verd. Salzsäure sich abscheidende Dibenzoyl-*N,N'*-dihydrophenazon wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0,45 g vom Schmp. 157,5—158,5° (Mischprobe).

Thermische Zersetzung. Eine Mischung von 1,2 g Benzoyl-dihydrophenazon und 1,0 g getrocknetem Naturkupfer C wurde bei 20 Torr. unter Stickstoff erhitzt. Bis 200° gingen einige Tropfen einer nach Benzaldehyd riechenden Flüssigkeit über, bis 300° ein gelbliches, erstarrendes Öl (0,85 g). Das gesamte Destillat wurde nach dem Verreiben mit wenig Äther vom Unlöslichen abgesaugt, das nach dem Ausziehen mit verd. Salzsäure 0,2 g der Ausgangsverbindung hinterließ (Mischprobe). — Das ätherische Filtrat wurde mit Salzsäure und dann mit Sodalösung extrahiert und schließlich mit konz. Natriumhydrogensulfid-Lösung 24 Stunden lang geschüttelt. Die abgetrennte wäßrige Schicht wurde angesäuert, aufgekocht und nach Zusatz von Natriumacetat mit Phenylhydrazin umgesetzt. Nach 6 Stunden saugte man das entstandene Benzaldehyd-phenylhydrazon ab, das aus Methanol bei 154—156° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Ausbeute 0,09 g. — Aus den Soda- und Salzsäurelösungen isolierte man 0,07 g Benzoesäure und 0,54 g Phenazon.

### *N*-Cinnamoyl-*N,N'*-dihydrophenazon

Eine aus 3,3 g Phenazon und Lithium bereitete Lösung von Dilithiumdihydrophenazon in 200 ccm Äther wurde mit der berechneten Menge von ätherischem Chlorwasserstoff entfärbt und das entstandene Dihydrophenazon mit 3,0 g Cinnamoylchlorid vom Schmp. 36—37° umgesetzt. Nach 1 Stunde fügte man 20 ccm Wasser hinzu, zog die ätherische Schicht mit verd. Sodalösung und Salzsäure aus und verjagte nach dem Trocknen das Lösungsmittel. Den Rückstand nahm man in heißem Äthanol auf, filtrierte vom Ungelösten noch heiß und saugte das auskristallisierte Cinnamoyl-dihydrophenazon (4,0 g) ab. Es schmolz bei 163—164°.

$C_{21}H_{16}ON_2$  (312,4) Ber. N 8,97 Gef. N 9,12

Das in Äthanol unlösliche Pulver (0,5 g) vom Schmp. 289—290° ist identisch (Mischprobe) mit dem *N,N'*-Dicinnamoyl-dihydrophenazon, das auf folgendem Wege dargestellt wurde: Eine Lösung von 0,5 g Cinnamoyl-dihydrophenazon in 6 ccm trockenem Pyridin wurde mit 0,4 g Cinnamoylchlorid aufgekocht und in 30 ccm Wasser gegossen. Das entstandene Dicinnamoyl-dihydrophenazon schied sich aus Anisol als feines Pulver vom Schmp. 289—290° ab.

$C_{30}H_{22}O_2N_2$  (442,5) Ber. N 6,33 Gef. N 6,31

Thermische Zersetzung. 2,0 g Cinnamoyl-dihydrophenazon wurden bei 20 Torr. unter Stickstoff thermisch zersetzt. Die bei 240° (Bad) übergehenden Tröpfchen wurden gesondert aufgefangen; bis 350° destillierte eine gelbe Flüssigkeit über, die im Kühlrohr erstarrte; Rückstand 0,9 g Harz. Die zuerst übergegangenen Tröpfchen, die nach Zimtaldehyd rochen, wurden mit wenig Phenylhydrazin vermischt, wobei eine Trübung entstand. Doch reichte die Menge des entstandenen Niederschlags nicht aus, um ihn zu isolieren. — Die Hauptfraktion (1,1 g) wurde in 10 ccm Äther aufgenommen, durch Filtrieren vom Ungelösten befreit und die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure und dann mit Sodalösung durchgeschüttelt. Der Äther enthielt 0,3 g eines flüssigen Rückstandes, der mit Phenylhydrazin kein Hydrazon lieferte. — Der in Äther ungelöste Anteil wurde durch Umfällen aus Salzsäure gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. 0,8 g Phenazon vom Schmp. 155—156°.

## B. Reihe des Arsenobenzols

*As,As'-Dimethyl-dihydro-arsenobenzol*

1,6 g (5,3 mMol) i. V. bei 100° getrocknetes Arsenobenzol<sup>15)</sup> vom Schmp. 209—212° wurden in 20 ccm über Natrium dest. Tetrahydrofuran mit 0,2 g Lithiumschnitzeln unter Stickstoff 24 Stunden lang geschüttelt. Das Metall wurde sofort angegriffen, wobei eine dunkelrote Lösung entstand, die sich bei weiterem Schütteln langsam aufhellte. Nach dem Filtrieren durch Glaswolle wurde ein Ansatz mit 1n-ätherischer Benzoesäure-Lösung bis zur Entfärbung titriert. 1,677 g Dilithium-dihydro-arsenobenzol: 9,9 ccm, ber. 10,6 ccm.

Eine aus 1,6 g Arsenobenzol hergestellte Lösung des Dilithiumadduktes wurde mit 1,5 g (10,6 mMol) Methyljodid umgesetzt, wobei die Lösung entfärbt wurde. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans unter Stickstoff gingen im Hochvakuum 1,2 g einer farblosen Flüssigkeit bei 150—170°/0,5 über. Das erstarrende Dimethyl-dihydro-arsenobenzol, das luftempfindlich ist, schmolz bei 71—74°.

Zur Analyse wurden 0,210 g der Verbindung in 5 ccm Äther mit ätherischer Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung titriert. Verbr. 1,06 ccm 1,08 n-Jodlösung, ber. 1,17 ccm.

Versuch zur Darstellung des *As,As'-Dihydro-arsenobenzols*

Zu der roten Lösung von Dilithium-dihydro-arsenobenzol, die aus 2,3 g (7,6 mMol) Arsenobenzol und Lithium in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran bereitet war, wurden 12 ccm 1,2 n-ätherischer Salzsäure (14,4 mMol) getropft, wobei sich die Farbe zunächst vertiefte und dann verschwand. Es schied sich im Laufe einer Woche unter Stickstoff ein kristalliner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen, Waschen mit verd. Äthanol und nach dem Trocknen bei 208—212° schmolz. Ausbeute 0,95 g Arsenobenzol (Mischprobe).

Die ätherische Lösung wurde unter Stickstoff eingedampft und der Rückstand i. V. destilliert, wobei bei 50—53°/10 0,8 g Phenylarsin als farblose Flüssigkeit überging (Charakteristischer Geruch).

## Benzoylierung des Lithium-dihydro-arsenobenzols

Zu der tiefroten Lösung des Monolithium-dihydro-arsenobenzols, die aus 1,8 g (5,6 mMol) Dilithium-dihydro-arsenobenzol und 0,7 g (5,7 mMol) Benzoesäure in 20 ccm Tetrahydrofuran hergestellt war, gab man 0,8 g Benzoylchlorid (5,7 mMol), wobei die Farbe der Lösung zunächst nach Gelb, dann nach Rot umschlug. Die Abscheidung von Arsenobenzol setzte bereits in der Kälte ein und wurde durch 3-stündiges Erhitzen auf 100° vervollständigt. Die abgesaugten und mit Äther, dann Wasser gewaschenen Kristalle (0,9 g) schmolzen bei 209—212° (Mischprobe).

Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Aus dem Extrakt fiel beim Vermischen mit einer ätherischen Phenylhydrazin-Lösung Benzaldehyd-phenylhydrazon aus, das nach dem Umkristallisieren aus verd. Äthanol bei 154—156° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Ausbeute 0,3 g.

Aus dem in Petroläther ungelösten Anteil ließen sich mit heißem Wasser 0,7 g Benzoesäure vom Schmp. 120—121° extrahieren.

<sup>15)</sup> Dargestellt nach C. S. Palmer und A. B. Scott, Am. Soc. 50, 538 (1928).

## C. Reihe des Phenanthridins

*9-Cyan-10-benzoyl-9,10-dihydrophenanthridin*

Zu einer Mischung von 1,8 g (10 mMol) Phenanthridin<sup>16)</sup> vom Schmp. 104° und 2–3 ccm wasserfreier Blausäure ließ man bei –5° langsam eine Lösung von 0,7 g (5 mMol) Benzoylchlorid in 10 ccm absol. Benzol hinzutropfen, wobei das Phenanthridin beim Umschütteln in Lösung ging. Nach 18 Stunden hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet, der sich bei Zugabe von 150 ccm Äther vermehrte. Beim Ausschütteln mit Wasser und verd. Schwefelsäure löste sich das Ausgeschiedene wieder auf. Aus den wäßrigen Auszügen wurden mit Ammoniak 0,9 g (5 mMol) Phenanthridin zurückgewonnen.

Nach dem Waschen mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser, wurden Äther und Benzol abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben mit verd. Äthanol und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 140,5–141,5°. Ausbeute 1,45 g (94% d. Th.).

$C_{21}H_{14}ON_2$ (310,3)	Ber. C 81,27	H 4,55	N 9,03
	Gef. » 81,47	» 4,82	» 8,92

Zersetzung. Eine Suspension von 1,46 g 9-Cyan-10-benzoyl-9,10-dihydrophenanthridin in 30 ccm 10n-Schwefelsäure wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat fing man in einer salzsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin auf. Die Destillation wurde angesichts der langsamen Zersetzung des Adduktes so lange fortgesetzt, bis in der Vorlage keine Trübung mehr hervorgerufen wurde. Das ausgeschiedene Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 188–189° (Mischprobe). Ausbeute 1,1 g (97% d. Th.).

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation schied sich beim Erkalten die Phenanthridin-9-carbonsäure in Nadelchen aus, die noch 1 Mol Säure gebunden enthalten. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder Äthanol schmolz sie bei 155° unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Ausbeute 1,2 g (80% d. Th.).

$C_{14}H_8O_2N$ (223,2)	Ber. C 75,33	H 4,06	N 6,28
	Gef. » 75,09	» 4,11	» 6,57

*9-Cyan-10-cinnamoyl-9,10-dihydrophenanthridin*

3,6 g Phenanthridin, 2–3 ccm Blausäure und 1,66 g Zimtsäurechlorid wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Zurückerhalten wurden 1,9 g Phenanthridin. Das Addukt bildete nach dem Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadelchen vom Schmp. 198 bis 199°. Ausbeute 2,9 g (86% d. Th.).

$C_{23}H_{18}ON_2$ (336,4)	Ber. C 82,12	H 4,80	N 8,33
	Gef. » 82,20	» 4,91	» 7,85

Zersetzung. Eine Aufschlammung von 0,2 g 9-Cyan-10-cinnamoyl-dihydrophenanthridin in einer Mischung von 15 ccm syrupöser Phosphorsäure und 15 ccm Wasser wurde auf 15 ccm eingengt und das übergende Destillat in einer salzsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin aufgefangen. Zum Destillationsrückstand fügte man wieder 15 ccm Wasser, engte ein und setzte die Operationen so lange fort, bis das Destillat in der Vorlage keine Trübung mehr hervorrief. Nach dem Abstumpfen der Lösung in der Vorlage mit Natriumacetat saugte man das ausgeschiedene Nitrophenylhydrazon des Zimtaldehyds ab, das nach dem Umlösen aus Äthanol bei 190–192° schmolz. Ausbeute 0,156 g (97% d. Th.).

<sup>16)</sup> Dargestellt nach C. Graebe und C. A. Wander, A. 276, 250 (1893).

*9-Cyan-10-cinnamalacetyl-9,10-dihydrophenanthridin*

Hergestellt, wie oben beschrieben, aus 3,6 g Phenanthridin, 3—4 ccm Blausäure und 1,9 g Cinnamal-acetylchlorid<sup>17)</sup> vom Schmp. 45—46°. Bei der Aufarbeitung wurden 2,4 g Phenanthridin zurückgewonnen. Aus der Natrium-hydrogencarbonat-Lösung isolierte man nach dem Ansäuern 0,2 g Cinnamal-essigsäure. Das Addukt schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle bei 229—230°. Ausbeute 2,3 g (64% d. Th.).

$C_{25}H_{18}ON_2$  (362,4) Ber. N 7,73 Gef. N 7,74

Zersetzung. Eine Suspension von 1,81 g Cyan-cinnamalacetyl-dihydrophenanthridin in 30 ccm Phosphorsäure und 30 ccm Wasser wurde unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhitzt, wobei das Additionsprodukt in Lösung ging und die Mischung eine rote Farbe annahm. Das Destillat wurde in einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin aufgefangen. Nach dem Einengen auf etwa 30 ccm und nach erneuter Zugabe von 30 ccm Wasser wurde die Destillation solange fortgesetzt, bis in der Vorlage die Trübung ausblieb. Im Reaktionskolben schied sich dabei ein dunkelbraunes Harz ab.

Nach dem Abstumpfen der Flüssigkeit in der Vorlage wurde das Phenylhydrazon des 5-Phenyl-pentadienals-1 abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 174—175°. Ausbeute 35% d. Th.

*9-Cyan-10-cinnamalcrotonyl-9,10-dihydrophenanthridin*

Hergestellt, wie oben beschrieben, aus 3,6 g Phenanthridin, 3—4 ccm Blausäure und 2,2 g Cinnamal-crotonsäurechlorid<sup>18)</sup> vom Schmp. 78—79,5°. Bei der nachfolgenden Aufarbeitung wurden aus dem sauren Auszug 2,5 g Phenanthridin und aus der Natrium-hydrogencarbonat-Lösung 0,6 g Cinnamal-crotonsäure isoliert. Das Addukt lieferte nach dem Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle ein hellbraunes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 234—236°. Ausbeute 1,95 g (50% d. Th.).

$C_{27}H_{20}ON_2$  (388,45) Ber. N 7,21 Gef. N 7,06

Zersetzung. Die Versuche, aus dem Addukt mit halbkonz. Phosphorsäure das zu erwartende 7-Phenyl-heptatrienal-1 abzuspalten, waren erfolglos. Zu seinem Nachweis wurden 1,95 g des Adduktes in Eisessig unter Zusatz von überschüssigem Dimedon einige Zeit gekocht. Das entstandene Kondensat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 243—244°, farblose Nadeln. Ausbeute 0,63 g. Eine Konstitutionsermittlung wurde nicht durchgeführt.

<sup>17)</sup> Dargestellt nach H. Staudinger u. H. Schneider, B. 56, 706 (1923).

<sup>18)</sup> Dargestellt nach D. Vorländer und E. Dähn, B. 62, 547 (1929).

# Über die Reduktion ungesättigter Säureamide zu ungesättigten Aldehyden; ein Beitrag zum Aufbau von Polyketten

Von *Georg Wittig* und *Paul Hornberger*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

(Eingelaufen am 22. April 1952)

Die bislang bekannten Methoden zur Reduktion ungesättigter Carbonsäurederivate zu ungesättigten Aldehyden<sup>1)</sup> versagen bei den Vinylenhomologen. Neue Möglichkeiten eröffnen sich bei den von H. J. Schlesinger und seinem Arbeitskreis entdeckten Hydridkomplexen Lithium-aluminiumhydrid und Lithium-borhydrid, von denen jenes energischer als dieses Ester, Säurechloride und Säureanhydride zu Alkoholen und Säureamide zu Aminen reduziert<sup>2)</sup>. Bei der Reduktion ungesättigter Säurederivate wird die C=C-Bindung im allgemeinen auch dann intakt gelassen, wenn sie mit der C=O-Gruppe konjugiert ist<sup>3)</sup>. Hinweise auf Reduktionen dagegen, die bei der Aldehydstufe haltmachen, findet man in der Literatur nur spärlich. P. Brand<sup>4)</sup> gelang es, aromatische Säurehalogenide mit  $\text{LiAlH}_4$  in siedendem Toluol in die zugehörigen Aldehyde zu verwandeln. Auch die Überführung gewisser Nitrile<sup>5)</sup> in Aldehyde mit  $\text{LiAlH}_4$  konnte unter bestimmten Bedingungen erreicht werden. Neuerdings haben F. Weygand und D. Tietjen<sup>6)</sup>, ferner L. und A. Birkofer<sup>7)</sup> Dimethylamide aromatischer Carbonsäuren zu Aldehyden reduziert, auch F. Galinovskiy, A. Wagner und R. Weiser<sup>8)</sup> gelang die Darstellung einiger Aldehyde aus N-disubstituierten Säureamiden. Schließlich berichten C. J. Claus und J. L. Morgenthau jr.<sup>9)</sup> von der Reduktion mehrerer Orthoester zu den entsprechenden Acetalen. Doch scheint in der Literatur keine Angabe darüber vorzuliegen, ob auch ungesättigte Säurederivate auf diesem Wege in Aldehyde zu verwandeln sind.

Angesichts der Bedeutung des Problems für den Aufbau von Polyketten haben wir die Zugänglichkeit von ungesättigten Aldehyden aus den zugehörigen Carbonsäurederivaten in Abhängigkeit

<sup>1)</sup> Vgl. A. 577, 1 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. die Literaturzusammenstellung von U. Solms, *Chimia* 5, 25 (1951).

<sup>3)</sup> F. A. Hochstein und W. G. Brown, *Am. Soc.* 70, 3484 (1948).

<sup>4)</sup> *Acta chem. scand.* 3, 1050 (1949).

<sup>5)</sup> A. L. Henne, R. L. Pelley und R. M. Alm, *Am. Soc.* 72, 3370 (1950).

<sup>6)</sup> *B.* 84, 625 (1951).

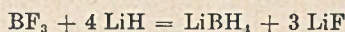
<sup>7)</sup> *B.* 85, 287 (1952).

<sup>8)</sup> *M.* 82, 551 (1951).

<sup>9)</sup> *Am. Soc.* 73, 5005 (1951).

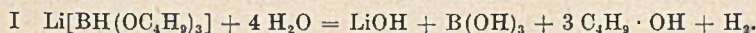
von der Natur der Säuregruppe und vom Reduktionsmittel systematisch untersucht. Zum Zwecke einer größeren Variationsbreite wurden außer dem bekannten Lithium-aluminiumhydrid und Lithium-borhydrid die folgenden Hydridkomplexe synthetisiert: Lithium-tributoxo-borhydrid (I), Lithium-diphenyl-zinkhydrid (II) und Lithium-diphenyl-berylliumhydrid (III).

Dabei war aber auch die Ausarbeitung einer Methode zur Herstellung von Lithium-borhydrid erforderlich, da das von H. J. Schlesinger und H. G. Brown<sup>10)</sup> veröffentlichte Verfahren der Umsetzung von Äthyl-lithium mit Diboran zu umständlich erschien, und da andere Verfahren nur in der Patentliteratur aufgeführt sind. Erfolgreich war die Synthese der Verbindung aus Borfluorid-ätherat und Lithiumhydrid, die bei ihrem Erhitzen im Druckgefäß im Sinne des folgenden Schemas:



reagierten<sup>11)</sup>. Der in Ausbeuten um 80% anfallende Komplex enthält noch 1 Mol Kristalläther, der beim Trocknen i. V. entweicht. Das ätherfreie Produkt schmilzt bei 278—279°. Seine wäßrige Lösung ist einige Zeit beständig, während beim Ansäuern stürmisch Wasserstoff entwickelt wird.

Die oben genannten Hydridkomplexe wurden hergestellt, da sie bei der Reduktion nur ein Wasserstoffatom zur Verfügung stellen und damit die Chance erhöhen, daß die Reduktion der Säurederivate bei der Aldehydstufe haltmacht. Da der Borsäure-tributylester besonders leicht zugänglich ist, wurde dieser<sup>12)</sup> mit Lithiumhydrid zum Tributoxo-borhydrid-lithium (I) umgesetzt. Das in guten Ausbeuten zu gewinnende und aus Äther umkristallisierbare Addukt wird im Gegensatz zum Lithium-borhydrid bereits in Wasser stürmisch zersetzt.



Beim Erhitzen von Borsäure-tributylester mit überschüssigem Lithiumhydrid entstand über I das Lithium-borhydrid.

Lithium-diphenyl-zinkhydrid (II) und Lithium-diphenyl-berylliumhydrid (III) wurden in Anlehnung an die von G. Wittig

<sup>10)</sup> Am. Soc. 62, 3429 (1940).

<sup>11)</sup> G. Wittig und P. Hornberger, Z. f. Naturf. 6b, 225 (1951); vgl. dazu das inzwischen veröffentlichte Verfahren von P. F. Winternitz, U.-S.-Patent 2461 662 bis 2461 663 (1949).

<sup>12)</sup> Bereits bekannt ist das Lithium-trimethoxo-borhydrid von H. J. Schlesinger und H. G. Brown, U.-S.-Patent 2461 661 (1949).

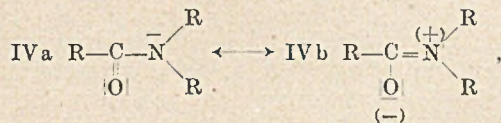
und Mitarbeitern<sup>13)</sup> mitgeteilte Vorschrift zur Synthese von Lithium-triphenyl-aluminiumhydrid und Lithium-triphenylborhydrid durch Zusammenschmelzen von Diphenylzink, bzw. Diphenylberyllium mit Lithiumhydrid hergestellt. Beide Anlagerungsverbindungen ließen sich aus Äther umkristallisieren und entwickelten mit Wasser lebhaft Wasserstoff.



Da orientierende Versuche zur Reduktion von ungesättigten Nitrilen und Säurechloriden<sup>14)</sup> nicht zu den gewünschten Aldehyden führten, wurde der Schwerpunkt auf das Studium der Carbonsäureamide verlegt, da diese Gruppe mannigfacher Abwandlungen fähig ist.

Das Dimethylamid und N-Methyl-anilid der Zimtsäure ließen sich weder mit  $\text{LiBH}_4$  noch mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Zimtaldehyd reduzieren, statt dessen entstanden Öle und Harze, die nicht näher untersucht wurden. Überraschend war das Verhalten des Diphenylamids der Zimtsäure, das selbst in siedendem Tetrahydrofuran keiner Reduktion mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  zugänglich war, sondern dabei in einer Modifikation vom Schmp.  $191-192^\circ$  zurückerhalten wurde. Ob diese Form, die beim Animpfen ihrer Schmelze mit der bei  $152-153^\circ$  schmelzenden Ausgangsverbindung diese zurückliefert, als stereoisomere oder polymorphe Modifikation anzuschauen ist, bleibe dahingestellt<sup>15)</sup>. Während das Zimtsäurediphenylamid auch mit überschüssigem  $\text{LiBH}_4$  nicht zu reduzieren war, wurde es bei Einwirkung von  $\text{LiAlH}_4$  im Überschuß in Zimtalkohol verwandelt, der in 37-proc. Ausbeute zu isolieren war.

Diese zunächst ebenfalls wenig ermutigenden Versuche führten zu den folgenden Überlegungen, die schließlich den richtigen Weg wiesen. Für die Carbonsäureamide lassen sich zwei mesomere Grenzformen IVa und IVb schreiben:



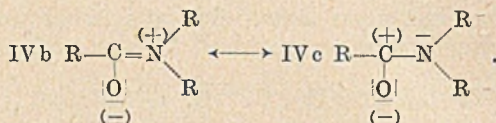
die der Forderung der Oktettbildung um jedes Atom genügen. Voraussetzung nun für die Addition metallorganischer Verbindungen

<sup>13)</sup> G. Wittig und A. Rückert, A. 566, 101 (1950); G. Wittig und O. Bub, A. 566, 113 (1950).

<sup>14)</sup> Einzelheiten s. P. Hornberger, Dissertation Tübingen (1952).

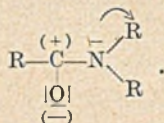
<sup>15)</sup> Vgl. G. Wittig und R. Kethur, B. 69, 2079 (1936).

und des in den Hydridkomplexen wirksamen Lithiumhydrids, das seiner Reaktionsweise nach eine ins Anorganische extrapolierte lithiumorganische Verbindung darstellt, ist die Entwicklung der dritten Grenzform IVc:



Ob und wieweit diese Form IVc, die ein positiv geladenes C-Atom mit einem Elektronensextett besitzt, an der Mesomerie teilhat, bleibe dahingestellt. Entscheidend dabei ist, daß zur Anlagerung des Lithiumhydrids an die Carbonylgruppe, bei der der anionische Wasserstoff sein Dublett in die Oktettlücke am Kohlenstoff einschleibt, ein größerer Energiebetrag aufgebracht werden muß, der durch die Mesomerie zwischen den beiden Oktettformen IVa und IVb bedingt ist. Daher wird die Reduktion mit den Hydridkomplexen erschwert und gegebenenfalls unterbunden, da wahrscheinlich das Dublett am Stickstoff (IVa) das Reagens zu einem schwerlöslichen und daher nicht weiterreagierenden Komplex addiert.

Das einwirkende Agens findet also nicht das durch die Form IVc vorgezeichnete Angriffsziel, da das C-Atom mit seinem Sextett, statt den Wasserstoff des Lithiumhydrids anionisch zu binden, seine Oktettlücke leichter durch Heranziehen des Dubletts am Stickstoff (IVc → IVb) auffüllen kann. Die Möglichkeit zur Entstehung dieser die Addition hemmenden Form IVb sollte aber dann ausgeschaltet werden, wenn das störende Dublett am Stickstoff im Sinne des Pfeils durch geeignete Substituenten in ein anderes Resonanzsystem hineingezogen wird:

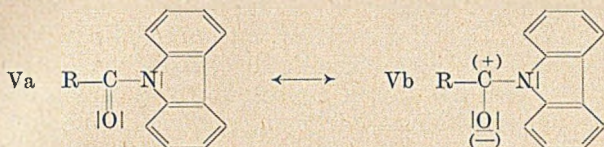


Im günstigsten Falle, nämlich bei völliger Inanspruchnahme des Dubletts in der Pfeilrichtung sollte die Carbonylgruppe die Eigenschaften der eines Ketons annehmen, von dem wir wissen, daß es im allgemeinen additionsfreudiger als Säureamide ist.

Nachdem die bisherigen Versuche gezeigt haben, daß der Ersatz der Methylene in der Säureamidgruppe durch Phenyle nicht für den beabsichtigten Effekt hinreicht, war jetzt die Aufgabe, nach wirksameren Substituenten zu suchen. Besonders aussichtsreich erschien die Verknüpfung der Carbonylgruppe mit dem Carbazolrest, dessen Pyrrolring das Dublett am Stickstoff so stark beansprucht,



daß derartige Verbindungstypen eher sauren als basischen Charakter zeigen. Daher sollte bei den Diphenylenamiden die Ausbildung der reduktionsbereiten Form Vb:



energetisch mehr als bei den vorher genannten Säureamiden begünstigt sein.

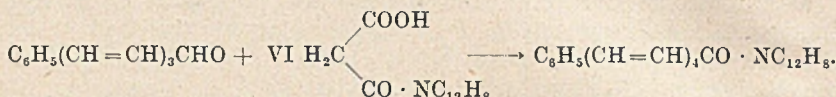
Das Ergebnis der daraufhin angestellten Reduktionsversuche entsprach den Erwartungen. Zwar erhielt man bei der Reduktion des Cinnamoyl-carbazols (V,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}$ ) mit  $\text{LiBH}_4$  nur 13% Zimtaldehyd, aber mit  $\text{LiAlH}_4$  49%.

Analog waren die Verhältnisse bei den Amidinen der Cinnamal-essigsäure. Sein Dimethylamid ließ sich mit  $\text{LiBH}_4$  nicht reduzieren, während bei der Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  die Bildung einer Modifikation vom Schmp.  $70-72^\circ$  beobachtet wurde, die vielleicht ein *Cis-trans*-Isomeres der Ausgangsverbindung vom Schmp.  $109$  bis  $110^\circ$  war und sich nach einiger Zeit oder beim Umkristallisieren in diese zurückverwandelte. Im Gegensatz zu dem resistenten Diphenylamid konnte das Diphenylenamid der Cinnamal-essigsäure (V,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 (\text{CH}=\text{CH})_2$ ) unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen bei Einwirkung von  $\text{LiBH}_4$  in einer Ausbeute von 62% und mittels  $\text{LiAlH}_4$  in 73-proc. Ausbeute in Cinnamal-acetaldehyd verwandelt werden.

Zur weiteren Prüfung der Brauchbarkeit der „Carbazolmethode“ wurde die 9-Phenyl-nonatetraensäure über ihr Säurechlorid in das entsprechende Diphenylenamid (V,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 (\text{CH}=\text{CH})_2$ ) verwandelt und dieses als Prüfsubstanz für die Verwendbarkeit der eingangs beschriebenen Hydridkomplexe herangezogen. Dabei zeigte es sich, daß  $\text{LiAlH}_4$  den anderen Reduktionsmitteln überlegen ist; denn bei seiner Einwirkung auf das Säureamid in Tetrahydrofuran gewann man das in orangefarbenen Blättchen kristallisierende 9-Phenyl-nonatetraenal<sup>16)</sup> vom Schmp.  $141-143^\circ$  in einer Ausbeute von 81%. Sein aus Dimethylformamid umkristallisiertes Phenylhydrazon bildete karminrote Schuppen. Bei der Reduktion des Diphenylenamids mit  $\text{LiBH}_4$  sank die Aldehydausbeute auf 69% ab, mit I auf 68%, mit II auf 45% und mit III auf 37%. Bei allen Ansätzen, deren Ausbeuten unter der mit  $\text{LiAlH}_4$  lagen, empfahl es sich, den entstandenen Aldehyd mittels Girard's Reagenz D von seinen Begleitstoffen abzutrennen.

<sup>16)</sup> Schmp.  $144^\circ$  nach J. Schmitt, A. 547, 270 (1941).

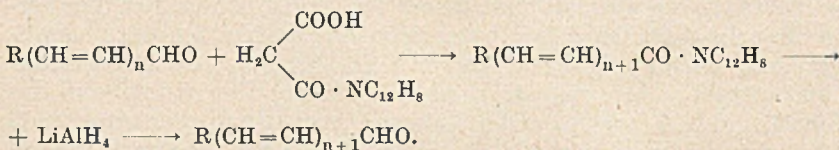
Um die möglichen Schwierigkeiten bei den höher vinylenhomologen Diphenylenamiden zu umgehen, die bei deren Synthese über die zugehörigen Säurechloride zu erwarten waren, versuchte man, die Säureamide durch Kondensation der Aldehyde mit N-Carboxyacetyl-carbazol (VI) darzustellen, da unter diesen Bedingungen saure, polymerisationsbegünstigende Reagenzien vermieden wurden. In der Tat ließ sich das durch Umsetzung von Malonsäure-monochlorid mit Carbazol-kalium leicht zugängliche Halbamid VI z. B. mit 7-Phenyl-heptatrienal in Pyridin mit Piperidin-acetat glatt unter Abspaltung von Kohlendioxyd zum N-(9-Phenyl-nona-tetraenoyl)-carbazol kondensieren<sup>17)</sup>:



Das bei 191—192° schmelzende Diphenylenamid erwies sich als identisch mit dem aus 9-Phenyl-nona-tetraenoyl-chlorid und Carbazol-kalium erhaltenen Präparat. Entsprechend lieferte das 11-Phenyl-undecapentaenal<sup>18)</sup> bei seiner Kondensation mit VI das N-(13-Phenyl-tridecahexaenoyl)-carbazol (V, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH=CH)<sub>6</sub>).

Seine Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> führte in 60-proc. Ausbeute zum 13-Phenyl-tridecahexaenal<sup>19)</sup>, das karminrote Kristalle vom Schmp. 210—213° bildet.

Mit der Ausarbeitung der hier angeführten Methodik ist der Weg zur Entwicklung von Polyenkettens über vinylenhomologe Aldehyde freigelegt. Der Kettenaufbau vollzieht sich über das folgende Zweistufenverfahren:



Über die Kondensation eines Aldehydes mit Carboxyacetyl-carbazol und über die Reduktion des erhaltenen Säureamids mit LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub> oder Lithium-tributoxo-borhydrid gelangt man also

<sup>17)</sup> Vgl. die ebenfalls unter Decarboxylierung verlaufenden Kondensationen nach N. V. Organon, F. P. 967198 (C. 1951, I. 1043); H. Moureu, P. Chovin und L. Petit, Bull. (5) 13, 203 (1951).

<sup>18)</sup> J. Schmitt, A. 547, 270 (1941).

<sup>19)</sup> Schmp. 213° nach J. Schmitt, l. c.

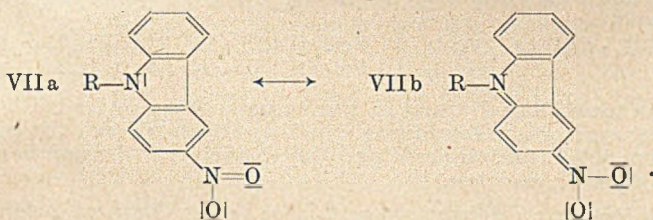
zum nächsten vinylen-homologen Aldehyd, der zur Kettenverlängerung erneut kondensiert und reduziert wird.

Das vorteilhafte Verhalten der Diphenylenamide, deren Reduktion die zugehörigen Aldehyde fassen läßt, da das dabei auftretende Zwischenprodukt  $R \cdot CH(OLi)N \cdot C_{12}H_8$  verhältnismäßig stabil ist, erklärt sich nach den dargelegten Gedankengängen damit, daß sich die Carbonylgruppe in ihren Eigenschaften denen eines Keton-carbonyls nähert. Diese Überlegungen führten zu der weiteren Frage, ob daher ein dieser Säuregruppe benachbartes Methyl die Fähigkeit zur Aldolkondensation wie etwa im Acetaldehyd oder Aceton erlangt:



Dieses Problem erschien uns insofern bedeutungsvoll, da — abgesehen von dem theoretischen Interesse, das es bietet — im bejahenden Falle Diphenylenamide statt durch Kondensation mit Carboxyacetyl-carbazol bereits durch Umsetzung mit dem besonders leicht zugänglichen Acetyl-carbazol erhalten werden sollten.

Um diese Frage zu prüfen, wurden in Vergleichsansätzen das Dimethylamid, das Diphenylenamid und das p-Nitrodiphenylenamid der Essigsäure (VII) mit Zimtaldehyd den Bedingungen der Aldolkondensation unterworfen. Die letztere Verbindung wurde miteinbezogen, da sich hier der Elektronensog vom Stickstoff hinweg infolge der Resonanzstruktur VIIb noch entschiedener als beim Diphenylenamid selbst auswirken müßte:



Daß in allen drei Fällen die Kondensierbarkeit des der Carbonylgruppe benachbarten Methyls gegenüber der des Acetons abgeschwächt ist, folgt daraus, daß bei Umsetzungen in Pyridin mit Piperidin-acetat kein Kondensat zu isolieren war. Dagegen ließ sich in Alkohol in Gegenwart von Kalium-äthylat bei Anwendung von N-Acetyl-3-nitro-carbazol (VII) die erwartete Cinnamal-essigsäure in einer Ausbeute von 21% isolieren, während mit Acetyl-carbazol in nur 1-proc. Ausbeute das Diphenylenamid der Cinnamal-essigsäure und mit Acetyl-dimethylamid keinerlei Kondensat zu fassen waren. Die Abstufung der Ausbeuten

liegt in der Linie der nach den angestellten Überlegungen zu erwartenden Verhältnisse. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß das Acetyl-carbazol zum Unterschied von seinem Nitroderivat von dem Kalium-äthylat rasch in Carbazol und Essigester zerlegt wird, während das Acetyl-dimethylamid unter den angewandten Bedingungen unverändert bleibt.

## Beschreibung der Versuche

### A. Darstellung der Hydridkomplexe

#### *Lithium-borhydrid*

2,7 g (0,33 Mol) fein gepulvertes Lithiumhydrid werden in einem Bombenrohr zusammen mit etwa 5 ccm absol. Äther auf  $-78^{\circ}$  gekühlt und hierzu wird eine ebenfalls auf  $-78^{\circ}$  gekühlte Mischung von 7,1 g (0,05 Mol) Bortrifluorid-ätherat vom Sdp. 49—50°/15 und 5 ccm absol. Äther gegeben. Das verschlossene Rohr, dessen Inhalt durch Schütteln gut durchmischt ist, erhitzt man 24 Stunden auf  $125^{\circ}$ . Nach Zusatz von absol. Äther saugt man den Rohrinhalt unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht den Rückstand noch zweimal mit absol. Äther und erhält beim Einengen und Abkühlen des Filtrates das Lithium-borhydrid in farblosen Nadeln mit einem Mol Kristalläther. Ausbeute 4 g (83% d. Th. bezogen auf Borfluorid), nachdem das Präparat bei  $20^{\circ}$  i. V. getrocknet war.

Zur Analyse wurde eine Probe mit 5 ccm Decalin überschichtet, das zur Aufnahme des Äthers dient, und der Wasserstoff durch Zersetzung des Präparates mit Säure bestimmt, das Lithium durch Titration mit 0,1n-Salzsäure und das Bor nach Zugabe von Glycerin durch Titration mit 0,1n-Natronlauge. Der Gehalt an Kristalläther wurde durch Trocknung i. V. bei  $33^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

$\text{LiBH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (95,91)	Ber. H 4,20	Li 7,24	B 11,3	Äther 77,3
	Gef. » 4,31	» 7,32	» 11,2	» 76,7

Das ätherhaltige Präparat ist sehr hygroskopisch; an der Luft bildet es bald mit der angezogenen Feuchtigkeit eine klare Lösung, die sich aber nicht zersetzt. Noch nach 2 Tagen war der Wasserstoffgehalt einer an der Luft liegenden Probe nicht merklich gesunken.

Die ätherfreie Verbindung verpufft beim direkten Erhitzen in der Flamme. Im Röhrenchen begannen die Kristalle bei  $275^{\circ}$  zu sintern und schmolzen bei  $278\text{—}279^{\circ}$ .

Bei größeren Ansätzen bis zu einem Mol Borfluorid wurden die beiden Komponenten bei Raumtemperatur getrennt in den Autoklaven eingeführt und erst nach dem Verschließen desselben vermischt.

#### *Natrium-borhydrid*

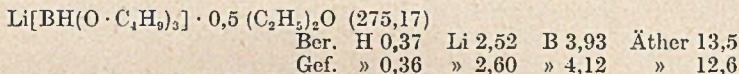
Seine Darstellung erfolgt analog der des Lithium-borhydrids. Man setzt 8,0 g Natriumhydrid (0,33 Mol) mit 7,1 g (0,05 Mol) Bortrifluorid-ätherat um. Da das Natrium-borhydrid in Äther unlöslich ist, saugt man den Gefäßinhalt ab und extrahiert den Rückstand mit absol. Isopropylamin. Nach Verjagen des Lösungsmittels gewinnt man das Präparat in einer Ausbeute von 85—90% d. Th. bezogen auf das Borfluorid.

*Lithium-tributoxo-borhydrid*

Eine Mischung von 11,5 g (0,05 Mol) Borsäure-tri-n-butylester<sup>20)</sup> vom Sdp. 114—115°/15 mit 0,4 g (0,05 Mol) Lithiumhydrid wurde unter Stickstoff erhitzt, wobei schwach gerührt wurde. Bei 175° setzte die Reaktion unter Bildung weißer Nebel ein und die Flüssigkeit erstarrte.

Nach dem Abkühlen versetzte man das Reaktionsprodukt mit absol. Äther und führte die Suspension in ein Doppel-Schlenkrohr mit G 3-Fritte über. Das Abschmelzen geschah i. V., wobei der Rohrinhalt in einer Kältemischung gekühlt wurde. Durch Kippen des Gefäßes bei leichter Erwärmung des einen und Kühlung des anderen Schenkels ließ sich die ätherische Lösung vom überschüssigen Lithiumhydrid über der Fritte absaugen, worauf durch Destillation das reine Lösungsmittel in den ersten Schenkel zurückgeführt wurde. Nach so erfolgtem 10-maligen Extrahieren schied sich das Lithium-tributoxo-borhydrid beim Abkühlen in farblosen, rechteckigen Kristallen ab, die noch zweimal umkristallisiert und nach Öffnen des Doppel-Schlenkrohres i. V. bei 20° vom anhaftenden Äther befreit wurden. Ausbeute 10,9 g = 80% d. Th.

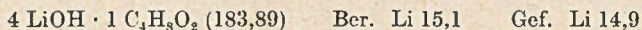
Die Analyse erfolgte in der unter Lithium-borhydrid beschriebenen Weise, nur wurde das Präparat zur Wasserstoffbestimmung statt mit Säure mit Wasser zersetzt.



Die Kristalle zersetzten sich an der Luft und entwickelten in Wasser oder Äthanol rasch Wasserstoff. Sie sind gut löslich in Tetrahydrofuran, wenig in Äther oder Benzol und kaum löslich in Dioxan.

Zur Darstellung von *Lithium-borhydrid* wurden 11,5 g (0,05 Mol) Borsäuretributylester mit 4 g (0,5 Mol) Lithiumhydrid erhitzt und das Reaktionsgut wie oben beschrieben aufgearbeitet. Beim Extrahieren schied sich Lithiumbutylat amorph ab, während das Lithium-borhydrid in Lösung blieb. Da eine quantitative Trennung der beiden Reaktionsprodukte so nicht möglich war, wurde das Ganze mit Wasser durchgeschüttelt und das unzersetzte in Lösung gehende Lithium-borhydrid neben dem durch Hydrolyse des Butylats entstandenen Lithiumhydroxyd bestimmt. Die Analyse führte nach Abzug des Lithiumhydroxyds zu dem Resultat, daß sich H:Li:B wie 3,7:1:1 verhielten.

Beim Versetzen der wäßrigen, LiOH enthaltenden Lösung des Gemisches mit Dioxan schieden sich farblose Kristallnadeln aus, die sich der Analyse nach als ein Addukt von 4 Molekeln LiOH an 1 Molekel Dioxan erwiesen.



Die Kristalle können auch aus einer konz. Lösung von Lithiumhydroxyd in Wasser durch Zusatz von Dioxan gewonnen werden. Sie sind an der Luft beständig.

*Lithium-diphenyl-zinkhydrid*

Ein Gemenge von 2,2 g (0,01 Mol) Diphenyl-zink<sup>21)</sup> vom Schmp. 104—105° mit 0,8 g (0,1 Mol) Lithiumhydrid wurde unter Rühren mit dem Glasstab erhitzt, wobei es bei 90° zunächst zähflüssig und dann fest wurde. Der entstandene Komplex wurde in der oben beschriebenen Weise aus absol. Äther

<sup>20)</sup> Dargestellt nach Org. Syntheses, II, S. 106 (1948).

<sup>21)</sup> Dargestellt nach G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, A. 571, 191 (1951).

gereinigt und umkristallisiert, wobei farblose rechteckige Kristalle erhalten wurden. Der anhaftende Äther wurde durch Trocknen über Paraffinschnitzeln entfernt. Ausbeute 2,5 g = 83% d. Th.

Die Analyse wurde in der beschriebenen Weise durchgeführt, das Zink als Zink-mercuri-rhodanid bestimmt.

Li [ZnH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (301,65)							
Ber. H	0,34	Li	2,30	Zn	21,7	Äther	24,6
Gef. »	0,35	»	2,39	»	21,3	»	24,0

Die Löslichkeiten der Verbindung entsprechen den beim Lithium-tributoxyborhydrid aufgeführten.

### *Lithium-diphenyl-berylliumhydrid*

Das aus Diphenyl-quecksilber und Beryllium nach G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange<sup>22)</sup> dargestellte Diphenyl-beryllium wurde in Abänderung der Arbeitsvorschrift vom Xylol durch Destillation unter Stickstoff befreit und nach Zusatz von 50 ccm absol. Äther, worin es sich löste, vom amalgamierten Beryllium durch Filtration im Doppel-Schlenkrohr abgetrennt. Beim Einengen und Abkühlen der ätherischen Lösung fielen würfelförmige Kristalle aus, die bei 28—32° zu einer gelblichen Flüssigkeit zusammenschmolzen. Erst beim Erhitzen auf 130° i. V. verlor das Präparat Äther und schmolz dann bei 160—165° u. Zers. Ausbeute 86% d. Th.

Be(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · 2 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (311,46)				
Ber. Be	2,90	Äther	47,60	
Gef. »	3,06	»	45,17	

3,1 g (10 mMol) Diphenyl-beryllium-ätherat wurden mit 0,8 g (100 mMol) Lithiumhydrid unter Rühren in einen Schenkel eines Doppel-Schlenkrohres unter Stickstoff erhitzt. Bei 160—165° erstarrte die verflüssigte Masse zu einem harten Kuchen. Man extrahierte ihn in der oben beschriebenen Weise mit 75 ccm absol. Äther etwa 20-mal, bis er zu einem grauen Pulver zerfallen war. Beim Einengen und Abkühlen des Filtrates schieden sich farblose, rhombische Kristalle ab, die noch zweimal aus Äther umgelöst wurden. Ausbeute 2,0 g = 82% d. Th.

Die Analyse wurde in der üblichen Weise durchgeführt, das Beryllium als Oxyd ausgewogen.

Li [BeH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (245,28)							
Ber. H	0,41	Li	2,83	Be	3,68	Äther	30,2
Gef. »	0,42	»	2,96	»	3,57	»	35,6

Das bei 0° i. V. getrocknete Präparat muß unter Stickstoff aufbewahrt werden. An der Luft zersetzte es sich unter Erwärmung, bisweilen unter Aufglühen; in Wasser entwickelte es lebhaft Wasserstoff.

## B. Reduktionsversuche an ungesättigten Säureamiden

### *Zimtsäure-N,N-diphenylamid*<sup>23)</sup>

Beim Vereinigen von 8,4 g Zimtsäurechlorid mit 8,5 g Diphenylamin in je 30 ccm absol. Äther fielen nach einigen Minuten Kristalle des Zimtsäure-diphenylamids aus. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels und nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz es bei 152—153°. Ausbeute 13,3 g = 89% d. Th.

<sup>22)</sup> A. 571, 190 (1951).

<sup>23)</sup> Vgl. A. Bernthson, B. 20, 1554 (1887).

Reduktion. Eine Suspension von 3,0 g (10 mMol) Zimtsäure-diphenylamid in 15 ccm absol. Äther vereinigte man mit 2,5 ccm einer 1m-Lithiumborhydrid-Lösung (2,5 mMol) und zersetzte die Mischung nach einstündigem Kochen mit Wasser und verd. Salzsäure. Die an der Grenze zwischen ätherischer und wäßriger Phase abgeschiedenen Blättchen wurden abgesaugt und aus Äthanol zweimal umkristallisiert. Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 191—192°.

$C_{21}H_{17}ON$ (299,36)	Ber. C 84,25	H 5,72	N 4,68
	Gef. » 83,85	» 5,83	» 4,45

Aus einer auf 130° abgekühlten Schmelze des Zimtsäure-diphenylamids vom Schmp. 191—192° kristallisierte beim Animpfen mit dem Präparat vom Schmp. 152—153° die letztere Verbindung aus und zeigte keine Schmelzpunktsdepression mit der Verbindung vom Schmp. 152—153°. Die umgekehrte Umwandlung gelang nicht.

Die unter den gleichen Bedingungen wie beim Lithiumborhydrid beschriebene Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid und ebenso in siedendem Tetrahydrofuran statt in Äther führte zur gleichen Modifikation vom Schmp. 191 bis 192° als Hauptprodukt.

Beim einstündigen Kochen von 10 mMol Zimtsäure-diphenylamid in 15 ccm Äther mit der doppelten Menge von Lithium-aluminiumhydrid (5 mMol) und nach dem Ansäuern ließen sich die Kristalle vom Schmp. 191—192° nicht mehr isolieren. Auch ließ sich durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfit-Lösung kein Zimtaldehyd nachweisen. Aus dem nach Verjagen des Äthers verbleibenden Rückstand (2,7 g) wurden bei der Destillation (Sdp. 135—138°/0,1) 0,5 g Öl abgetrennt, das als Phenylurethan des Zimtalkohols vom Schmp. 89—91° identifiziert wurde. Ausbeute 37% d. Th.

### Zimtsäure-diphenylamid (*N*-Cinnamoyl-carbazol)

18,3 g (0,11 Mol) Zimtsäurechlorid und 16,7 g (0,1 Mol) Carbazol wurden unter Umrühren 30 Min. lang auf 200° erhitzt, nach dem Erkalten mit 100 ccm Methanol versetzt und 24 Stunden bei 0° sich überlassen. Nach dem zweimaligen Umkristallisieren des abgeschiedenen Cinnamoyl-carbazols aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle schmolz es bei 96—96,5°. Ausbeute 21 g = 70% d. Th.

$C_{21}H_{15}ON$ (297,34)	Ber. N 4,71	Gef. N 4,47
---------------------------	-------------	-------------

Reduktion. Zu einer Suspension von 10 mMol Cinnamoyl-carbazol in 20 ccm Äther fügte man bei 0° 2,5 ccm einer ätherischen 1m-Lithium-aluminiumhydrid-Lösung, wobei unter leichter Erwärmung das Säureamid in Lösung ging. Nach 15 Min. gab man 10 mMol Phenylhydrazin hinzu und zersetzte erst dann mit Wasser und Säure. Das zusammen mit Carbazol sich abscheidende Phenylhydrazon des Zimtaldehyds (insgesamt 2,55 g) wurde von dem bei 120°/0,1 absublimierenden Carbazol (84% d. Th.) befreit und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 166—167°. Ausbeute 49% d. Th.<sup>24)</sup>

### Cinnamal-acetyl-*N,N*-dimethylamid

Zu einer Lösung von 9,6 g (50 mMol) Cinnamal-acetylchlorid<sup>25)</sup> vom Schmp. 45—47° in 30 ccm absol. Äther fügte man 4,1 g (50 mMol) Dimethylammoniumchlorid und ließ unter Rühren eine Lösung von 5,6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzutropfen. Das aus dem Äther bereits z. T. aus-

<sup>24)</sup> Fügt man Phenylhydrazin nach der Zersetzung mit verd. Säure hinzu, dann verringerte sich die Aldehydausbeute auf 30%.

<sup>25)</sup> H. Staudinger und H. Schneider, B. 56, 706 (1923).

kristallisierte Dimethylamid schmolz nach dem Umlösen aus Benzol+Petroläther bei 109—110°. Ausbeute 9 g = 88% d. Th.

$C_{13}H_{15}ON$  (201,26) Ber. N 6,96 Gef. N 6,97

Reduktion. Eine Mischung von 2,0 g (10 mMol) Cinnamal-acetyldimethylamid mit 2,5 mMol ätherischem  $LiAlH_4$  in 20 ccm Äther wurde nach 15 Min. mit Wasser und Säure zersetzt (mit Bisulfit-Lösung kein Aldehyddaddukt). Die beim Einengen der ätherischen Lösung sich abscheidenden Kristalle vom Schmp. 65—68° (1,5 g) schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan unter Lichtausschluß bei 70—72°. Die Kristalle zeigten nach einigen Stunden den Schmp. 109—110° und gaben mit dem Ausgangsamid vom Schmp. 109—110° keine Depression.

### *N*-Cinnamal-acetyl-carbazol

9,6 g Cinnamal-acetylchlorid wurden mit 8,4 g Carbazol in 50 ccm Xylol gekocht, bis nach etwa 3 Stunden die Entwicklung von HCl beendet war. Die sich abscheidenden Blättchen wurden zweimal aus Butanol unter Zusatz von wenig Methanol umkristallisiert. Zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 124—125°. Ausbeute 10,1 g = 63% d. Th.

$C_{23}H_{17}ON$  (323,38) Ber. N 4,33 Gef. N 4,46

Reduktion. Eine Suspension von 3,23 g (10 mMol) Cinnamal-acetylcarbazol in 25 ccm absol. Äther wurde nach Zugabe von 2,5 ccm einer ätherischen Im-Lithium-borhydrid-Lösung (2,5 mMol) 2 Stunden lang gekocht, wobei alles in Lösung ging. Nach der Hydrolyse und dem Durchschütteln mit verd. Salzsäure wurde die Ätherlösung vom ausgeschiedenen Carbazol dekantiert und sofort mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen waren 1,54 g des Cinnamal-acetaldehyd-phenylhydrazons vom Schmp. 177—179° auskristallisiert (keine Depression im Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 179—180°). Ausbeute 62% d. Th.

Ein analoger Ansatz mit 2,5 mMol Lithium-aluminiumhydrid wurde nach 15-minütigem Stehenlassen wie oben beschrieben aufgearbeitet und lieferte 1,81 g Cinnamal-acetaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 177—179°. Ausbeute 72,9% d. Th.

### *N*-(9-Phenyl-nonatetraenoyl)-carbazol

a) 9-Phenyl-nonatetraensäure<sup>26</sup>). 18,4 g (0,1 Mol) 7-Phenyl-heptatrienal<sup>27</sup>) vom Schmp. 114—115° wurden mit 13,5 g (0,13 Mol) Malonsäure in 100 ccm Pyridin nach Zusatz von 1 ccm Piperidin 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Eingießen in viel verd. Schwefelsäure wurde das abgeschiedene Kondensat zur Decarboxylierung in 100 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang gekocht. Die ausgefallene Phenyl-nonatetraensäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle und nach dem Umlösen aus Xylol bei 213—214°; gelbe Blättchen. Ausbeute 52% d. Th.

$C_{18}H_{14}O_2$  (226,26) Ber. C 79,62 H 6,24  
Gef. » 79,30 » 6,14

9-Phenyl-nonatetraenoyl-chlorid. Eine Suspension von 11,3 g Phenyl-nonatetraensäure in 50 ccm Petroläther (60—80°) wurde nach Zugabe von 11,9 g frisch destilliertem Thionylchlorid 1 Stunde lang gekocht, wobei die Säure

<sup>26</sup>) Vgl. R. Kuhn und K. Wallenfels, B. 70, 1332 (1937).

<sup>27</sup>) J. Schmitt, A. 547, 270 (1941).



in Lösung ging und später das Säurechlorid auszufallen begann. Nach dem Erkalten dekantierte man die überstehende Lösung, wusch die Kristalle mit Petroläther nach (Ausbeute 10,8 g = 88% d. Th.) und setzte sie wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit sofort weiter um.

*N*-(9-Phenyl-nonatetraenoyl)-carbazol. 2,45 g 9-Phenyl-nonatetraenoylchlorid wurden mit 2,05 g nach C. Graebe<sup>28)</sup> hergestelltem Carbazol-kalium in 20 ccm Xylol 3 Stunden lang gekocht. Aus der noch heiß filtrierten Lösung waren nach 24-stündigem Stehen bei 0° die Kristalle des Säureamids ausgefallen. Sie wurden mehrmals aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, in heißem Dimethylformamid gelöst und mit dem gleichen Volumen Äthanol ausgefällt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 190,5—191,5°. Ausbeute 68% d. Th.

$C_{27}H_{21}ON$  (375,45) Ber. N 3,73 Gef. N 3,93

b) *N*-Carboxyacetyl-carbazol. Zu einer Lösung von 12,3 g (0,1 Mol) Malonsäure-monochlorid<sup>29)</sup> in 100 ccm absol. Äther fügte man unter Rühren bei 0° 20,5 g (0,1 Mol) Carbazol-kalium in kleinen Anteilen. Dann wurde die Mischung noch 1 Stunde weitergerührt und 12 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Absaugen vom Ungelösten, das noch zweimal mit je 30 ccm Äther ausgewaschen wurde, verjagte man den Äther der vereinigten Lösungen. Das kristallisierte Säureamid, das zur Reinigung in Äther gelöst und mit Petroläther ausgefällt wurde, schmolz bei 135—137° unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Ausbeute 13,7 g = 54% d. Th.

Zur Analyse wurde eine Probe bei Raumtemperatur in verd. Äthanol gelöst und mit 0,1 n-Natronlauge titriert (Phenolphthalein). Dann wurden noch 10 ccm 0,1 n-Natronlauge hinzugefügt, die Lösung wurde 15 Min. gekocht und mit 0,1 n-Salzsäure zurücktitriert.

102,6 mg Stbst.: I) 4,2 ccm 0,1 n-NaOH

II) 4,05 ccm 0,1 n-NaOH

$C_{15}H_{11}O_3N$  (253,25) Ber. 4,05 ccm 0,1 n-NaOH.

*N*-(9-Phenyl-nonatetraenoyl)-carbazol. Zu der Lösung von 1,84 g (10 mMol) 7-Phenyl-heptatrienal<sup>27)</sup> in 10 ccm Pyridin fügte man die in der Kälte hergestellte Lösung von 3,8 g (15 mMol) *N*-Carboxyacetyl-carbazol in 15 ccm Pyridin. Nach Zugabe von 5 Tropfen Piperidin und 5 Tropfen Eisessig wurde die Mischung 2 Stunden lang auf 70—80° erwärmt, wobei die Kondensation unter Entweichen von CO<sub>2</sub> eintrat. Nach dem Verdünnen mit 25 ccm Äthanol ließ man das Ganze über Nacht bei 0° stehen, wobei das Phenyl-nonatetraenoyl-carbazol auskristallisierte. Aus Essigester oder Dimethylformamid und Äthanol erhielt man gelbe Nadeln vom Schmp. 190,5—191,5°, die mit dem unter a) hergestellten Präparat keine Depression zeigten. Ausbeute 2,21 g = 59% d. Th.

## Reduktionsversuche mit *N*-(9-Phenyl-nonatetraenoyl)-carbazol

Mit Lithium-aluminiumhydrid. 10 mMol Phenyl-nonatetraenoyl-carbazol in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden mit 2,5 ccm einer ätherischen 1 m-Lithium-aluminiumhydrid-Lösung 15 Min. lang sich überlassen. Dann schüttelte man die Lösung mit 100 ccm verd. Salzsäure 10 Min. lang durch, saugte den Niederschlag ab, trocknete ihn und digerierte ihn zweimal mit je 15 ccm Chloroform. Es verblieben 1,42 g Carbazol, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 235—237° schmolz. Das nach dem Verjagen des Chloroforms zurückbleibende 9-Phenyl-nonatetraenol schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Butanol bei 139—141°. Ausbeute 1,7 g = 81% d. Th. Seine

<sup>28)</sup> A. 202, 22 (1880).

<sup>29)</sup> H. Staudinger und E. Ott, B. 41, 2211 (1908).

Sublimation bei 130°<sub>0,1</sub> lieferte karminrote Kristalle vom Schmp. 141—143° (Lit.<sup>19</sup>) Schmp. 144°).

Seine Lösung in Butanol lieferte mit Phenylhydrazin das in roten Blättchen kristallisierende Phenylhydrazon, das nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 224—226° schmolz.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (300,39)

Ber. N 9,33

Gef. N 9,21

Mit *Lithium-borhydrid*. 5 mMol Phenyl-nonatetraenoyl-carbazol in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man mit 1,25 mMol einer ätherischen 1 m-Lithium-borhydrid-Lösung 12 Stunden stehen, schüttelte dann mit 50 ccm verd. Salzsäure durch und saugte den Niederschlag ab. Dieser wurde in 20 ccm Äthanol und 2 ccm Eisessig mit 1,5 g Girard's Reagenz D<sup>30</sup>) (N-Dimethylglycin-hydrazid-hydrochlorid) 1 Stunde lang gekocht, wobei alles in Lösung ging. Beim Verdünnen mit 30 ccm Wasser schieden sich bei 0° 0,62 g (74% d. Th.) Carbazol ab (aus Äthanol Schmp. 236—238°). Das Filtrat ließ man nach Zusatz von 50 ccm halbkonz. Salzsäure 2 Stunden lang bei Raumtemperatur stehen, wobei der Aldehyd ausfiel, der nach dem Umkristallisieren aus Butanol bei 139—141° schmolz. Ausbeute 0,73 g = 69% d. Th.

Mit *Lithium-tributoxo-borhydrid*, *Lithium-diphenyl-zinkhydrid* und *Lithium-diphenyl-berylliumhydrid*. 5 mMol Phenyl-nonatetraenoyl-carbazol wurden, wie beim Lithium-borhydrid beschrieben, mit 5 mMol des Hydridkomplexes, der in 2 m-ätherischer Lösung vorlag, umgesetzt und aufgearbeitet. Hierbei isolierte man neben 75—80% Carbazol bei Reduktion mit I an 9-Phenyl-nonatetraenal 68%, mit II neben 0,16 g Diphenyl 45% und mit III 37%.

#### *N*-(13-Phenyl-tridecahexaenoyl)-carbazol

Zu einer Mischung von 2,36 g (10 mMol) 11-Phenyl-undecapentaenal<sup>27</sup>) vom Schmp. 181—183° und 3,8 g (15 mMol) frisch bereitetem *N*-Carboxyacetyl-carbazol in 45 ccm Pyridin fügte man 10 Tropfen Piperidin und 10 Tropfen Eisessig und erwärmte das Ganze 3 Stunden lang auf 70—80°, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Nach 24-stündigem Stehen der mit 45 ccm verd. Lösung bei 0° hatte sich das Säureamid abgeschieden, das nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 206—207° bildete. Ausbeute 2,6 g = 61% d. Th.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>ON (427,52)

Ber. N 3,28

Gef. N 3,27

Reduktion. Zu der abgekühlten Lösung von 2,14 g (5 mMol) Phenyl-tridecahexaenoyl-carbazol in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfte man 1,25 ccm einer 1 m-Lithium-aluminiumhydrid-Lösung und ließ die Mischung 30 Min. lang unter häufigem Umschütteln stehen, bis das teilweise ausgefallene Säureamid in Lösung gegangen war. Hierauf schüttelte man diese mit 100 ccm verd. Salzsäure 10 Min. lang kräftig durch (keine Gasentwicklung) und saugte den Niederschlag (2,0 g) ab. In einem Extraktor zog man mit heißem Methanol das Carbazol (Rohausbeute 91%) aus. Der Rückstand (1,15 g) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol oder Dimethylformamid bei 202—208°. Zur weiteren Reinigung des Aldehyds wurde er mit Aluminiumgrieß gemischt (wegen einer besseren Wärmeleitung) bei 180°<sub>0,01</sub> sublimiert, wobei karminrote Kristalle vom Schmp. 210—213° (Lit.<sup>27</sup>) 213° allerdings verlustreich übergangen. Ausbeute 60% (bezogen auf das Präparat vom Schmp. 202—208°).

Sein aus amyalkoholischer Lösung gewonnenes Phenylhydrazon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 250° u. Zers.

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (352,46)

Ber. N 7,95

Gef. N 7,81.

<sup>30</sup>) Dargestellt nach M. Viscontini und J. Meier, *Helv.* 33, 1773 (1950).

## C. Kondensationsversuche mit Zimtaldehyd

a) Zu einer Lösung von 10 mMol N-Dimethyl-acetamid vom Sdp. 120 bis 121<sup>o</sup>/<sub>12</sub> und 100 mMol Zimtaldehyd in 20 cem absol. Äthanol fügte man 3 cem einer Lösung von 1,95 g Kalium in 50 cem Äthanol (3 mMol Kalium-äthylat). Nach 24 Stunden neutralisierte man die Reaktionsmischung mit 3 cem einer 1 m-HCl-Lösung in Äthanol (3 mMol), verjagte das Lösungsmittel und erhielt bei der nachfolgenden Destillation 80,5% Dimethyl-acetamid vom Sdp. 163—167<sup>o</sup> und 93% Zimtaldehyd vom Sdp. 118—121<sup>o</sup>/<sub>12</sub> zurück. Im Kolben verbleiben nur Spuren eines Öls, das beim Animpfen mit dem erwarteten Cinnamal-acetyl-dimethylamid nicht kristallisierte.

b) Zu einer Lösung von 10 mMol N-Acetyl-carbazol vom Schmp. 75—76<sup>o</sup> und 100 mMol Zimtaldehyd in 20 cem absol. Äthanol fügte man 1 cem der 1 m-Kalium-äthylat-Lösung bei 0<sup>o</sup> hinzu und hielt die Mischung 24 Stunden bei 0<sup>o</sup>. Nach Zugabe von 1 cem einer äthanolischen 1 m-HCl-Lösung wurde das ausgefallene Carbazol abgesaugt; 94% vom Schmp. 231—235<sup>o</sup>. Bei seinem Lösen in 17 cem heißem Äthanol verblieben 0,1 g gelblicher Nadeln, die nach wiederholtem Extrahieren mit heißem Methanol bei 119—122<sup>o</sup> schmolzen (0,04 g) und mit N-Cinnamal-acetyl-carbazol vom Schmp. 124—125<sup>o</sup> keine Depression zeigten. Ausbeute etwa 1% d. Th.

c) Zu einer Mischung von 100 mMol Zimtaldehyd und 10 mMol N-Acetyl-p-nitro-carbazol vom Schmp. 231—232<sup>o</sup> in 20 cem absol. Äthanol, in dem das Säureamid zum größeren Teil ungelöst blieb, fügte man 1 cem der äthanolischen 1 m-Kalium-äthylat-Lösung, wobei eine blutrote Farbe auftrat. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei 0<sup>o</sup> gab man 1 cem der äthanolischen 1 m-HCl-Lösung hinzu und saugte den Niederschlag ab (1,9 g). Dieser wurde in siedendem Äthanol aufgenommen, wobei 0,36 g (14%) Acetyl-p-nitro-carbazol vom Schmp. 229—231<sup>o</sup> (Mischschmp. mit Ausgangsprodukt) zurückblieben und beim Abkühlen des Filtrates 1,57 g (74%) p-Nitro-carbazol vom Schmp. 208—210<sup>o</sup> in Form gelber, glänzender Blättchen ausfielen (Mischprobe mit Vergleichspräparat vom Schmp. 209—210<sup>o</sup>).

Aus der ursprünglichen äthanolischen Mutterlauge verjagte man das Lösungsmittel und nahm den Rückstand in Äther auf, wobei bis auf eine geringe Menge Kaliumchlorid alles in Lösung ging. Diese wurde mit Sodalösung mehrmals ausgeschüttelt. Bei ihrem Ansäuern fielen 0,37 g (21%) Cinnamal-essigsäure aus, die nach dem Kochen in Benzol unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bei 163—164<sup>o</sup> schmolz (keine Depression mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. 164—165<sup>o</sup>). Schließlich ließen sich durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfit-Lösung 62% Zimtaldehyd zurückgewinnen.

---

# Pentaphenyl-arsen und Pentaphenyl-antimon

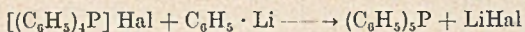
Von Georg Wittig und Karl Clauß

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

(Eingelaufen am 22. April 1952)

(Mit 4 Figuren im Text)

Die Synthese des Pentaphenyl-phosphors<sup>1)</sup> legte es nahe, auch die Darstellung von Pentaphenyl-verbindungen der schwereren Elemente in der 5. Gruppe des Periodensystems zu versuchen. Zwar hatte es sich erwiesen, daß die entsprechenden Pentaalkyl-derivate<sup>2)</sup> infolge der großen Protonenbeweglichkeit in den Alkylgruppen nicht existenzfähig sind; doch sollten diese Schwierigkeiten bei den perphenylierten Verbindungen nicht auftreten. Tatsächlich führte der bei der Synthese von Pentaphenyl-phosphor erfolgreich beschrittene Weg:



auch zum Pentaphenyl-arsen und Pentaphenyl-antimon.

Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Tetraphenyl-arsonium-bromid<sup>3)</sup> in ätherischer Suspension bildete sich in einer Ausbeute bis zu 65% das Pentaphenyl-arsen. Aus Cyclohexan<sup>4)</sup> läßt es sich gut umkristallisieren und schmilzt bei 149–150°, wobei unter schwachem Schäumen eine rotbraune Schmelze entsteht. Die Analyse zeigte, daß die Kristalle noch 0,5 Mol Cyclohexan enthalten, das erst bei scharfer Trocknung im Hochvakuum abgegeben wird. Die neue Verbindung bildet farblose, stark doppelbrechende Kristalle, die als monoklin-prismatisch erkannt wurden<sup>5)</sup>. Auf den homöopolaren Charakter des Pentaphenyl-arsens weist die Unlöslichkeit in Wasser, aber Löslichkeit in unpolaren Solventien wie Benzol, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff hin.

Ganz analog wurde aus Tetraphenyl-stibonium-bromid<sup>6)</sup> und Phenyl-lithium das Pentaphenyl-antimon mit Ausbeuten bis zu 77% erhalten. Seine Kristallisierfreudigkeit ist, wie häufig bei antimon-organischen Verbindungen, sehr groß. Man gewinnt es aus Cyclohexan in zentimeterlangen, dicken Spießen, die ebenfalls dem

<sup>1)</sup> G. Wittig und M. Rieber, A. **562**, 187 (1949).

<sup>2)</sup> A. Cahours, A. **122**, 337 (1862); E. P. Friedrich u. C. S. Marvel, Am. Soc. **52**, 376 (1930); G. Buckton, Chem. Soc. **13**, 116 (1861).

<sup>3)</sup> F. G. Mann u. Mitarb., Chem. Soc. **1940**, 1192; **1942**, 666; **1947**, 505.

<sup>4)</sup> Beim Erwärmen in Acetonitril zersetzt es sich, ebenso in Chloroform, das es z. T. zu Tetraphenyl-arsonium-chlorid abbaut.

<sup>5)</sup> Für die Strukturbestimmungen sind wir Prof. Mosebach-Tübingen zu Dank verpflichtet.

<sup>6)</sup> J. Chatt und F. G. Mann, Chem. Soc. **1940**, 1192.

monoklin-prismatischen Kristalltypus<sup>5)</sup> zugehören. Es schmilzt bei 169–170,5°, wobei die Schmelze unter nur geringfügiger Zersetzung hell bleibt und beim Abkühlen wieder erstarrt. Auch diese Verbindung enthält der Analyse nach 0,5 Mol Kristall-cyclohexan, das selbst bei scharfer Trocknung im Hochvakuum nicht zu entfernen war<sup>7)</sup>. Erst aus Acetonitril konnte ein lösungsmittelfreies, aber gelbliches Präparat vom gleichen Schmelzpunkterhalten werden, dessen Analyse mit den für Pentaphenyl-antimon berechneten Werten übereinstimmt.

Ob die Unterschiede zwischen den beiden Präparaten auf ihre infolge des Lösungsmittel-Einbaus abweichenden Kristallstrukturen zurückzuführen sind, ist noch nicht gesichert; doch deuten die stark differierenden Debyeogramme darauf hin<sup>8)</sup> (Fig. 1, c und d).

Das Diagramm vom Pentaphenyl-phosphor stimmt in Struktur und Intensitäten weitgehend mit dem des Pentaphenyl-arsens (Fig. 1, a und b) überein; nur die Abstände der Intensitätsmaxima sind infolge einer Vergrößerung der Elementarzelle beim Arsenderivat verändert. Das legt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nahe, daß beide Verbindungen isomorph sind, Pentaphenyl-antimon aber anders strukturiert ist, da seine Diagramme von denen der beiden anderen Stoffe weitgehend verschieden sind.

M. Rieber<sup>9)</sup> hatte bei der Umsetzung von Triphenyl-phosphin-dibromid mit Phenyl-lithium nur Triphenyl-phosphin-oxid in geringer Menge isolieren können. Die entsprechende

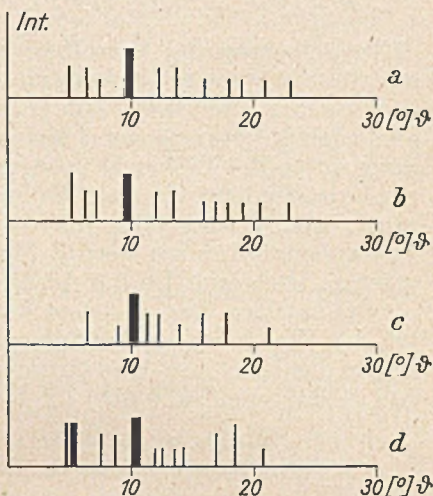


Fig. 1

Debyeogramme der Pentaphenyl-derivate

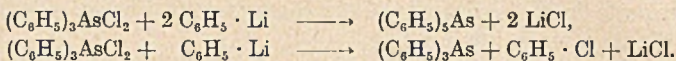
- a = Pentaphenyl-phosphor aus Cyclohexan,
- b = Pentaphenyl-arsen aus Cyclohexan,
- c = Pentaphenyl-antimon aus Cyclohexan,
- d = Pentaphenyl-antimon aus Acetonitril.

<sup>7)</sup> Vgl. über analoge Addukte B. Anglard (1947) (F. Hein „Chemische Koordinationslehre“, S. 474 (Leipzig, 1950)); M. Gomberg, Chem. Rev. 1, 91 (1924); 2, 310 (1925).

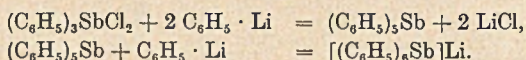
<sup>8)</sup> Die Debyeogramme wurden freundlicherweise von Prof. Rüdorff aufgenommen.

<sup>9)</sup> Dissertation Tübingen, S. 64 (1948).

Reaktion führte beim Triphenyl-arsin-dichlorid<sup>10)</sup> zum Penta-phenyl-arsen (47%) neben Triphenyl-arsin (40%) und Chlorbenzol (36%). Demnach laufen hier zwei Umsetzungen nebeneinander ab, von denen die zweite einer Halogen-Metall-Austauschreaktion entspricht:



Die Übertragung derselben Reaktion auf das Triphenyl-stibin-dichlorid<sup>10)</sup> führte zu einem grundsätzlich anderen Verlauf. Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium war der Gilman-Test erst nach Verbrauch von 3 Molen der lithium-organischen Verbindung auf 1 Mol Dichlorid positiv. Aus der Ätherlösung schied sich ein Kristallpulver ab, das sich in Wasser zu Pentaphenyl-antimon, Benzol und Lithiumhydroxyd zersetzte. Die Ausbeute an Pentaphenyl-antimon betrug hierbei 90%, bezogen auf das eingesetzte Dichlorid. Da die Addition von Phenyl-lithium an Pentaphenyl-antimon zum gleichen kristallisierten Präparat führte, wie bei der Einwirkung auf Triphenyl-stibin-dichlorid, muß in beiden Fällen das Lithium-hexaphenyl-antimonat entstanden sein, das im letzteren Falle über die folgenden Stufen gebildet wurde:



Der neuartige Komplex läßt sich aus Tetrahydrofuran unter Abschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff umkristallisieren.

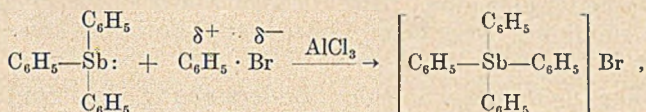
Analoge Addukte des Phenyl-lithiums ließen sich weder mit Pentaphenyl-arsen noch mit Triphenyl-stibin erhalten.

Diese Erscheinungen stehen mit dem Bau der Elektronenschalen der beteiligten Zentralatome im Zusammenhang. Während für die erste Periode das Oktettprinzip streng gilt und daher keine Stickstoffverbindungen mit fünf Kovalenzen existieren, kann schon der Phosphor mit Hilfe der d-Elektronenniveaus seine Bindungselektronenschale zum Dezett aufweiten. Dieses Vermögen kommt dem Arsen und Antimon in erhöhtem Maße zu, da sich hier die Elektronenniveaus verschiedener Nebenquantenzahl von benachbarten Elektronenschalen in ihrem Energieinhalt immer mehr angleichen (z. B. beim Antimon p-Niveau der O-Schale und f-Niveau der N-Schale). Darauf dürfte auch die Fähigkeit des fünfwertigen Antimons zurückzuführen sein, sechszählige Komplexe unter Ausweitung seiner Bindungselektronenschale zu einem Dodezett zu liefern. Seine Tendenz dazu ist — ähnlich der bekannten Neigung des Antimonpentachlorids zur Bildung des Hexachloro-antimonates  $\text{Me} [\text{SbCl}_6]$  —

<sup>10)</sup> Vgl. F. Challenger und C. F. Allpress, Chem. Soc. **119**, 924 (1921); F. F. Blicke und E. Monroe, Am. Soc. **57**, 722 (1935).

so groß, daß man auch beim Pentaphenyl-antimon von einer Koordinationslücke sprechen kann, die durch Anlagerung des Phenyl-anions der metallorganischen Verbindung ausgefüllt wird<sup>11)</sup>). Hinzu kommt, daß mit zunehmenden Atomradien vom Stickstoff zum Antimon hin die Unterbringung von sechs Liganden an diesem Zentralatom erleichtert ist.

Daß aber dieses sterische Moment nur eine notwendige, aber keine hinreichende Voraussetzung zur Entwicklung der sechszähligen Komplexe darstellt, folgt daraus, daß sich an das dreiwertige Antimon des Triphenyl-stibins zwar leicht ein Phenyl-kation zum Stiboniumsalz<sup>6)</sup>):



nicht aber ein Phenyl-anion zu einem anionischen Komplex addieren kann.

Die Tendenz zur Bildung des Lithium-hexaphenyl-antimonates ist so stark, daß man dieses Komplexsalz auch unmittelbar durch Umsetzung von Antimonpentachlorid mit Phenyllithium, wenn auch nur in 50-proc. Ausbeute neben 40% Triphenyl-stibin gewinnen kann. Da es infolge seiner Schwerlöslichkeit in Äther leicht von den Begleitstoffen abtrennbar ist, und da es beim Zersetzen mit Wasser Pentaphenyl-antimon liefert, ist diese Verbindung also direkt und leicht aus Antimonpentachlorid herstellbar<sup>12)</sup>).

Nachdem die ausgesprochen homöopolaren Pentaphenyl-derivate des Phosphors, Arsens und Antimons synthetisch zugänglich gemacht sind, war es von Interesse, deren weitere Eigenschaften kennenzulernen. Worauf bereits ihre Schmelzpunkte hinweisen, nimmt die Zersetzlichkeit vom Phosphor zum Antimon hin ab. Pentaphenyl-phosphor zersetzt sich bei 124° unter Entwicklung von Benzol<sup>1)</sup> und verharzt, während sein Zerfall in Triphenyl-phosphin und Diphenyl von untergeordneter Bedeutung ist, worauf in einer später erscheinenden Arbeit einzugehen ist. Pentaphenyl-arsen verhält sich beim Schmp. (149–150°) ähnlich. Unter Aufschäumen und Braunfärbung wird neben Kristall-Cyclohexan Benzol abgegeben, das als m-Dinitro-benzol charakterisiert wurde. Außer harzigen Nebenprodukten wurde hier zu 81 %

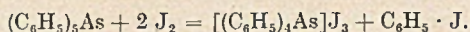
<sup>11)</sup> Vgl. hierzu H. Siebert, Ztschr. f. anorg. Chem. **265**, 303 (1951); K. A. Jensen, ebenda **250**, 264 (1943).

<sup>12)</sup> Über die Versuche zur Synthese des Pentaphenyl-wismuts wird berichtet werden, wenn sie abgeschlossen sind.

Triphenyl-arsin neben wenig Diphenyl erhalten. Pentaphenylantimon hingegen spaltete bei etwa  $140^{\circ}$  sein Kristall-Cyclohexan unter Verwitterung der Kristalle (zu 89% aufgefangen) ab und setzte sich erst über seinem Schmp. bei  $200^{\circ}$ , wobei es praktisch quantitativ in Triphenyl-stibin (96%) und Diphenyl (98,5%) zerfiel.

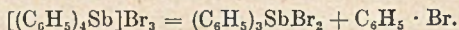
Der Zerfall des Pentaphenyl-phosphors und -arsens wird durch die radikalische Abspaltung eines Phenylkerns eingeleitet, der entweder aus dem verbleibenden Bruchstück oder aus benachbarten Molekeln Wasserstoff unter Bildung von Benzol und unter Verharzung entreißt. Daneben erfolgt eine Aufspaltung zu Diphenyl und Triphenyl-phosphin, bzw. Triphenyl-arsin, die beim Arsen-derivat dominiert und beim Pentaphenyl-antimon ausschließlich statthat.

Die hier sich abzeichnende Sonderstellung des Pentaphenyl-antimons gab sich auch bei der Halogenierung der drei Verbindungen zu erkennen. Lösungen von Pentaphenyl-phosphor<sup>13)</sup> und Pentaphenyl-arsen in Tetrachlorkohlenstoff lieferten bei der Einwirkung von Jod, Brom oder Chlor die zugehörigen Tetraphenyl-phosphonium-perhalogenide, bzw. Tetraphenyl-aronium-perhalogenide, z. B.:



Diese Perhalogensalze wurden auch unmittelbar aus den Tetraphenyl-phosphonium-, bzw. aronium-halogeniden durch Addition von Halogen gewonnen und zeigten die gleichen Eigenschaften wie die aus den Pentaphenyl-derivaten isolierten Trihalogenide.

Beim Pentaphenyl-antimon ließen sich die Umsetzungen mit Jod und Brom scharf in zwei Stufen zerlegen. Mit 1 Mol Halogen bildet sich unter Abspaltung von Halogenbenzol das Stibonium-halogenid, das in zweiter Stufe ein weiteres Mol Halogen unter Bildung des Trihalogenids aufnimmt. Der Endpunkt der Titration in erster Stufe gibt sich am Auftreten einer Gelbfärbung scharf zu erkennen, so daß sich hierauf eine Bestimmung für Pentaphenylantimon aufbauen läßt. Während das hellbraune Tetraphenylstibonium-trijodid beim Schmp. ( $175-176^{\circ}$ ) nur geringfügig zersetzt wird, zerfällt das orangefarbene Tribromid beim Schmp. ( $130^{\circ}$ ) rasch und vollständig in Triphenyl-stibin-dibromid und Brombenzol:

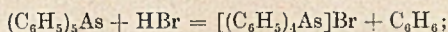


<sup>13)</sup> Die von G. Wittig und M. Rieber, l. c. ausgesprochene Vermutung, daß bei der Halogenierung von Pentaphenyl-phosphor Triphenyl-phosphin-dihalogenide entstehen, erwies sich als unzutreffend, worauf in einer gesonderten Arbeit einzugehen ist.



Bei der Chlorierung entsteht neben Chlorbenzol zunächst das Tetraphenyl-stibonium-chlorid, das mit überschüssigem Chlor nicht in das Trichlorid übergeht, sondern in siedendem Benzol Triphenyl-stibin-dichlorid und Chlorbenzol liefert. Es ließ sich also beim Pentaphenyl-antimon die Substitution zweier Phenylgruppen durch Halogen erreichen, wie sie beim Pentaphenyl-phosphor vergeblich angestrebt worden war<sup>13)</sup>. Doch erwiesen sich das so erhaltene Triphenyl-stibin-dibromid und -dichlorid als identisch mit den Additionsprodukten von Brom und Chlor an Triphenyl-stibin. Anzeichen einer *Cis-trans*-Isomerie der Dihalogenide, die auf Grund ihrer verschiedenen Bildungsweisen nicht ausgeschlossen war, ließen sich nicht finden.

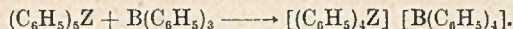
Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff-säuren auf Pentaphenyl-phosphor und -arsen macht die Reaktion bei der Stufe des Tetraphenyl-phosphonium-, bzw. -arsonium-halogenids halt:



hingegen läßt sich Pentaphenyl-antimon unter diesen Bedingungen über das intermediär entstehende und zu isolierende Tetraphenyl-stibonium-bromid in das Triphenyl-stibin-dibromid überführen<sup>14)</sup>.

Während die Benzolbildung bei der thermischen Zersetzung von Pentaphenyl-phosphor und -arsen auf das Auftreten von Phenylradikalen zurückzuführen ist, muß sie bei der Einwirkung von Säuren auf alle drei Pentaphenyl-derivate einem Ionenchemismus zuzuschreiben sein. Die Protonen der Säure trennen das Phenyl anionisch, also mitsamt seinem bindenden Elektronendublett vom Zentralatom ab, wobei der Kohlenwasserstoff entsteht. Dabei ist hervorzuheben, daß die anionische Beweglichkeit der Phenyle am Antimon größer als bei den anderen Zentralatomen sein muß, da dort zwei Kohlenwasserstoffreste gegen Halogen austauschbar sind.

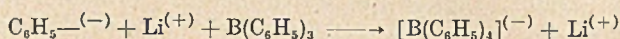
Diese anionische Ablösbarkeit der Phenylgruppe gibt sich besonders eindrucksvoll bei der Einwirkung einer „Lewis-Säure“ auf die drei Pentaphenylverbindungen zu erkennen. Geeignet hierfür ist das Triphenyl-bor, das im Sinne der Definition von Lewis eine Elektronenlücke hier am Bor hat, und das sich nach G. Wittig und P. Raff<sup>15)</sup> mit Pentaphenyl-phosphor zum Tetraphenyl-phosphonium-tetraphenylborat ( $Z = \text{P}$ ) umsetzt:



<sup>14)</sup> Auch in siedendem Eisessig zersetzen sich Pentaphenyl-arsen und -antimon zu den entsprechenden Tetraphenyl-arsonium-, bzw. -stibonium-salzen.

<sup>15)</sup> A. 573, 198 (1951).

Da die Addition eines Phenyl-anions an Triphenyl-bor zum Tetraphenylborat-anion bei Anwendung von Phenyl-lithium in Äther:



sehr rasch erfolgt, stand zu erwarten, daß die Umsetzung der drei Pentaphenylderivate mit Triphenyl-bor, bei der also eine Phenylgruppe von einem zum anderen Zentralatom überwechselt, einen Einblick in die unterschiedliche „Haftfestigkeit“ anionischen Phenyls an den drei Zentralatomen gewährt. Der Versuch zeigte, daß die Geschwindigkeit der Komplexbildung in ätherischem Medium unter gleichen Bedingungen vom Phosphor- zum Antimon-derivat stark zunimmt. Die Kristallabscheidung des Tetraphenyl-stibonium-tetraphenylborats ( $Z = \text{Sb}$ ) setzte bereits nach wenigen Minuten ein, die des ebenfalls kaum löslichen Arsenkomplexes ( $Z = \text{As}$ ) erst nach Stunden und die des oben genannten Phosphorkomplexes ( $Z = \text{P}$ ) nach Tagen; dieser letztere hatte sich nach 20 Tagen erst zu 12% gebildet. Die vergleichsweise aus den Tetraphenyl-oniumbromiden mit Lithium-tetraphenylborat hergestellten Salze:



die beim Umkristallisieren aus Nitromethan in farblosen Nadeln anfielen, erwiesen sich als identisch mit den beschriebenen Verbindungen.

Ein Vergleich dieser Tendenz zur Komplexbildung mit der thermischen Reaktionsbereitschaft der Pentaphenylverbindungen lehrt eindringlich, daß die Neigung zur Bildung von Ionen und Radikalen nicht parallel geht, sondern hier ausgesprochen inversen Charakter annimmt.

Der eine von uns ist der Gesellschaft zur Förderung des Unterrichts für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

### A. Reihe des Pentaphenyl-arsens

#### *Darstellung des Pentaphenyl-arsens*

a) 23,2 g (0,05 Mol) Tetraphenyl-arsonium-bromid<sup>4)</sup> vom Schmp. 276 bis 279° in 25 cem absol. Äther und 65 cem einer ätherischen 1 n-Phenyl-lithium-Lösung (0,065 Mol) wurden unter Stickstoff im verschlossenen Rohr geschüttelt, wobei sich die Mischung auf etwa 40° erwärmte. Nach 3 Tagen dekantierte man vom Rückstand, wusch ihn mit absol. Äther und dann zur Entfernung des noch vorhandenen Arsoniumsalzes und des Lithiumbromids mit Wasser. Das i. V. getrocknete Produkt wurde in Portionen zu je 5 g im Doppel-Schlenkrohr mit Fritte G 3 unter Stickstoff aus etwa 70 cem Cyclohexan umkristallisiert, wobei das Pentaphenyl-arsen in monoklin-prismatischen Kristallen vom Schmp. 149—150° erhalten wurde. Fig. 2 zeigt die Kristallform unter dem Mikroskop. Ausbeute

16 g = 64% d. Th. Aus dem beim Umkristallisieren verbleibenden Rückstand wurden noch 6,8 g nicht umgesetztes Tetraphenyl-arsonium-bromid zurück- erhalten (Mischprobe).

Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei 20° getrocknet und das Arsen nach E. Schulek und P. v. Vilecz<sup>16)</sup> maBanalytisch bestimmt.

$C_{30}H_{25}As \cdot 0,5 C_6H_{12}$ (502,49)	Ber. C 78,87	H 6,22	As 14,91
	Gef. » 78,62	» 6,16	» 14,86

Nach zweistündigem Trocknen der feingepulverten Kristalle im Hochvakuum bei 65° enthielten sie kein Cyclohexan mehr.

$C_{30}H_{25}As$ (460,41)	Ber. C 78,25	H 5,47	As 16,27
	Gef. » 77,60	» 5,63	» 16,18

Pentaphenyl-arsen ist in warmem Benzol und Tetrahydrofuran gut löslich, mäßig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und heißem Cyclohexan und unlöslich in Wasser.

b) Zu einer Suspension von 6,9 g (18,6 mMol) Triphenyl-arsin-dichlorid<sup>17)</sup> vom Schmp. 214—215° in 30 cc absol. Äther ließ man unter Kühlung bei 0° 38 cc einer ätherischen *n*-Phenyl- lithium-Lösung (38 mMol) (dargestellt aus Diphenyl-quecksilber und metallischem Lithium) zutropfen, wobei unter Braun- färbung ein hellbrauner Niederschlag auf- trat. Nach einer Stunde wurde die Äther- schicht abdekantiert und hydrolysiert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers erhielt man durch fraktionierte Destillation des Rückstandes 2,3 g Tri- phenyl-arsin vom Schmp. 60—61° (aus Äthanol, Mischprobe) und 0,75 g Chlor- benzol vom Sdp. 129—131° und  $n_D^{16} = 1,527$ . Daneben ließen sich 0,1 g Diphenyl nachweisen.

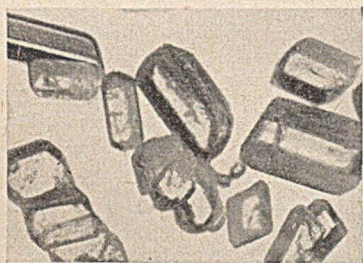


Fig. 2

Der hellbraune Rückstand wurde mit Äther gewaschen, mit Wasser durch- geschüttelt und nach dem Trocknen aus Cyclohexan wie oben umkristallisiert. Ausbeute an Pentaphenyl-arsen vom Schmp. 149—150° (Mischprobe) 4,0 g = 47% d. Th.

#### Thermische Zersetzung

6,68 g reines Pentaphenyl-arsen (mit 0,5 Mol Kristall-Cyclohexan) wurden im Säbelkolben unter Stickstoff langsam erhitzt; bei 150° (Bad) erfolgte schlagartige Zersetzung unter Aufsieden und Braunfärbung. Die abdestillierende Flüssigkeit (80—90° Dampftemperatur) wurde in einer auf — 80° gekühlten Vorlage auf- gefangen. Die im Kolben verbliebene zähflüssige Masse lieferte bei der Vakuum- destillation 0,35 g Diphenyl vom Schmp. 67—68° (Mischprobe) und 3,1 g Tri- phenyl-arsin vom Schmp. 60—61° (Mischprobe). Aus dem Destillationsrückstand, der sich in Benzol mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz löste, ließ sich durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd keine definierte Verbindung isolieren, dagegen noch 0,2 g Triphenyl-arsin über das Quecksilberchlorid-Addukt.

Die während der Zersetzung abdestillierte Flüssigkeit siedete bei 76,2—76,8°;  $n_D^{18}$ : 1,4727. Ausbeute 1,3 g. Zur Auftrennung in ihre Komponenten wurde die Mischung mit einigen cc rauchender Salpetersäure behandelt, zweimal mit konz.

<sup>16)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. 76, 81 (1929); ebenda 108, 400 (1937).

<sup>17)</sup> K. A. Jensen, Ztschr. f. anorg. Chem. 250, 264 (1943).

Schwefelsäure (2 ccm) und dann mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Flüssigkeit (0,30 g) siedete bei 80,0°. Das Destillat schmolz bei 7—8° und zeigte bei der Mischprobe mit Cyclohexan keine Schmelzpunktsdepression. Die abgetrennte Salpetersäurelösung wurde mit der zum Waschen verwendeten Schwefelsäure vereinigt und kurz aufgeköcht. Der durch Eingießen in Wasser ausfallende Niederschlag (1,03 g) schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 87,5—88° (Mischprobe mit *m*-Dinitro-benzol ohne Depression). Aus dem Siedepunkt und Brechungsindex des Flüssigkeitsgemisches wurde nach G. H. Burrows und C. Lucarini<sup>18)</sup> sowie H. G. Grim<sup>19)</sup> der Gesamtgehalt an Cyclohexan zu 0,4 g (72%), der an Benzol zu 0,9 g (43%) abgeschätzt. Die Ausbeute an Triphenylarsin betrug 81%, die an Diphenyl 17%.

#### Halogenierung

**Jodierung.** 0,41 g (0,81 mMol) Pentaphenyl-arsen in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit einer Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff titriert, wobei die Jodfarbe beim Zutropfen sofort verschwand und ein gelbbrauner Niederschlag ausfiel. Bis zum Äquivalenzpunkt (mit feuchtem Kaliumjodid-Stärke-Papier festgestellt) wurden 0,41 g (1,62 mMol) verbraucht. Das ausgefallene Tetraphenyl-arsonium-trijodid lieferte aus wenig Brombenzol braune Kristalle vom Schmp. 228—230° u. Zers. und zeigte in Mischung mit dem aus dem Arsoniumjodid und Jod gewonnenen Vergleichspräparat<sup>20)</sup> vom gleichen Schmp. keine Depression. Ausbeute 0,54 g (88%).

**Bromierung.** Die analog der Jodierung erfolgte Umsetzung lieferte in 87-proc. Ausbeute Tetraphenyl-arsonium-tribromid, das aus Eisessig orangefarbene Blättchen vom Schmp. 215—216° lieferte (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>20)</sup>).

**Chlorierung.** Sie wurde mit überschüssiger Chlor-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung durchgeführt und führte nach 24 Stunden zur Abscheidung des zersetzlichen, hellgrüne Blättchen bildenden Tetraphenyl-arsonium-trichlorids<sup>20)</sup>, das nach Chlor roch und wie sein Vergleichspräparat bei 169—180° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit schmolz. Die Zersetzung endete nach kurzer Zeit, wobei die Schmelze farblos wurde (Tetraphenyl-arsonium-chlorid).

#### Umsetzung mit Säuren

Mit Bromwasserstoffsäure. 0,3 g Pentaphenyl-arsen wurden mit 12 g wäßriger Bromwasserstoffsäure vom Sdp. 121,5—122° auf 100—105° erhitzt, wobei sich jenes in wenigen Minuten löste. Das beim Abkühlen auskristallisierende Tetraphenyl-arsonium-bromid schmolz bei 279—281° (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Ausbeute 97% d. Th.

Mit Eisessig. 0,1 g Pentaphenyl-arsen lösten sich in Eisessig beim Aufkochen auf, ohne daß beim Abkühlen eine Kristallabscheidung erfolgte. Beim Verdünnen mit Wasser und nach Zugabe von Kaliumjodid fiel das Tetraphenyl-arsonium-jodid vom Schmp. 314—319° in farblosen Nadeln aus. Keine Depression mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. 316—318°.

#### Umsetzung mit Triphenyl-bor

0,45 g (0,9 mMol) Pentaphenyl-arsen in 100 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoff mit 0,23 g (0,9 mMol) Triphenyl-bor in 9 ccm Äther vereinigt. Nach 30 Min. trübte sich die Lösung ein und nach 20 Stunden hatten sich aus der wieder

<sup>18)</sup> Am. Soc. 49, 1159 (1927).

<sup>19)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. (A) 140, 330 (1929).

<sup>20)</sup> F. F. Blicke und E. Monroe, Am. Soc. 57, 722 (1935), F. F. Blicke, H. H. Willard und J. T. Taras, Am. Soc. 61, 88 (1939).

klar gewordenen Lösung kleine Kristalle abgeschieden, deren Menge in den nächsten Tagen zunahm. Nach 20 Tagen wurden 0,36 g (57% d. Th.) Tetraphenyl-arsonium-tetraphenyl-borat isoliert, das nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan bei 293—294° u. Zers. schmolz.

$C_{48}H_{10}BA_s$  (702,53)

Ber. As 10,66

Gef. As 10,61.

Zur Herstellung des Vergleichspräparates wurden die Lösungen von 1 mMol Tetraphenyl-arsonium-bromid und 1 mMol Lithium-tetraphenylborat<sup>21)</sup> in je 10 ccm Methanol vereinigt, wobei der Komplex in farblosen Nadelchen ausfiel. Ausbeute 97%. Schmp. aus Nitromethan 294—296° u. Zers.

Die wie beim Pentaphenyl-arsen durchgeführte Umsetzung des Triphenyl-bors mit Pentaphenyl-phosphor<sup>15)</sup> lieferte nach 20 Tagen 12,5% Tetraphenylphosphonium-tetraphenylborat, das nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan farblose Nadeln vom Schmp. 309—311° u. Zers. bildete.

## B. Reihe des Pentaphenyl-antimons

### Darstellung des Pentaphenyl-antimons

a) Zu einer Suspension von 5,1 g (10 mMol) bei 120° getrocknetem und feingepulvertem Tetraphenyl-stibonium-bromid<sup>6)</sup> vom Schmp. 212—216° in 30 ccm absol. Äther ließ man unter Stickstoff eine ätherische 1*n*-Phenyl-lithium-Lösung zutropfen, wobei sich unter geringer Erwärmung ein farbloser Niederschlag bildete. Erst als 21,5 ccm der Lösung (21,5 mMol) zugelaufen waren, fiel der Gilman-Test positiv aus. Nach mehrstündigem Schütteln dekantierte man die überstehende Lösung vom gebildeten Niederschlag, wusch diesen mehrmals mit absol. Äther und schüttelte ihn gründlich mit Wasser durch, wobei der Geruch nach Benzol wahrzunehmen war. Das Rohprodukt wurde in der beim Pentaphenyl-arsen beschriebenen Weise aus Cyclohexan unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Die monoklin-prismatischen Kristalle (Fig. 3) waren zentimeterlang. Sie schmolzen bei 169—170° unter schwacher Zers. Ausbeute 4,2 g = 77% d. Th.

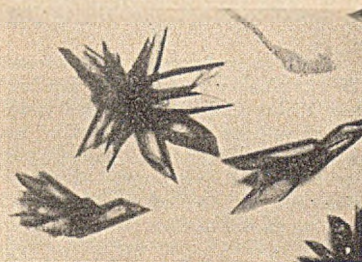


Fig. 3

Zur Analyse wurden die grobgepulverten Kristalle i. V. getrocknet. Das Antimon wurde maßanalytisch nach Schuelek und v. Villecz<sup>18)</sup> bestimmt.

$C_{30}H_{25}Sb \cdot 0,5 C_6H_{12}$  (549,34)

Ber. C 72,15

H 5,69

Sb 22,16

Gef. » 71,82

» 5,78

» 22,20.

Mehrmals aus Acetonitril umkristallisiertes, gelbes Pentaphenyl-antimon vom Schmp. 168,5—170° wurde 2 Stunden lang bei 100° i. V. getrocknet. Die Kristalle waren dann frei von Lösungsmittel.

$C_{30}H_{25}Sb$  (507,26)

Ber. C 71,03

H 4,97

Sb 24,00

Gef. » 70,60

» 4,97

» 23,99.

Die Verbindung ist gut löslich in kaltem Benzol und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, wenig in kaltem Cyclohexan und unlöslich in Wasser.

<sup>21)</sup> G. Wittig u. Mitarb., A. 563. 114 (1949).

b) Zu einer Lösung und partiellen Suspension von 12,7 g (0,03 Mol) Triphenylstibin-dichlorid<sup>22)</sup> vom Schmp. 142—144° in 100 ccm absol. Äther ließ man unter Stickstoff 94 ccm einer ätherischen 1n-Phenyl-lithium-Lösung (0,094 Mol) unter Rühren im Verlauf von 20 Min. zutropfen, wobei die sich erwärmende Mischung mit Wasser gekühlt wurde. (Gilman-Test erst beim letzten Tropfen positiv.) Nach einstündigem Schütteln dekantierte man vom Niederschlag, der nach dem Waschen mit absol. Äther mit Wasser zersetzt wurde (Benzolgeruch). Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser verblieben 15,6 g Pentaphenyl-antimon vom Schmp. 155—160°, das nach der oben beschriebenen Umkristallisation aus Cyclohexan bei 169—170,5° schmolz. Ausbeute 14,8 g = 90% d. Th. Das wäßrige Filtrat enthielt 0,03 Mol Lithiumhydroxyd, also  $\frac{1}{3}$  der umgesetzten Phenyl-lithium-Menge entsprechend.

c) 9,5 g (0,032 Mol) Antimonpentachlorid vom Sdp. 68—69°/11, wurden unter Stickstoff nach und nach in 100 ccm auf —70° gekühlten, absol. Äther eingegossen, wobei das Ätherat in schneeweißen Kristallen ausfiel; hierzu gab man allmählich unter Kühlung 200 ccm Phenyl-lithium-Lösung (0,20 Mol). Zu Beginn wurden Flüssigkeit und Niederschlag gelb bis orange und dann wieder farblos. Nach mehrstündigem Schütteln wurde die Ätherlösung abgegossen, hydrolysiert und der Äther abdestilliert. Das verbleibende Öl wurde durch Vakuumdestillation in 1,9 g reines Diphenyl (0,012 Mol) und in 4,9 g (0,014 Mol) reines Triphenylstibin zerlegt.

Der farblose Rückstand lieferte beim Zersetzen mit Wasser (Benzolgeruch) und nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan 8,2 g Pentaphenyl-antimon vom Schmp. 167—169° (0,015 Mol).

d) *Lithium-hexaphenyl-antimonat*. 2 mMol aus Cyclohexan kristallisiertes Pentaphenyl-antimon wurden in einen Schenkel eines Doppel-Schlenkrohrs mit Fritte G 3 unter Stickstoff in 50 ccm über Benzophenon-kalium dest. Äther gelöst und hierzu 3 mMol einer aus Diphenyl-quecksilber und Lithium bereiteten 1n-Phenyl-lithium-Lösung gefügt, wobei der Komplex aus weißes, mikrokristallines Pulver ausfiel. Nach Abschmelzen des Rohres i. V. wurde die überstehende Flüssigkeit in den zweiten Schenkel abdekantiert, der Niederschlag mehrmals mit aufdestilliertem Äther warm ausgewaschen und anschließend bei 80° i. V. getrocknet. Das weiße Pulver begann bei 165° zu sintern und schmolz unscharf bei 185°. Ausbeute 98% d. Th.

Zur Lithiumbestimmung wurde eine abgewogene Probe mit 20 ccm Wasser zersetzt (Benzolgeruch) und die trübe Flüssigkeit mit Äther durchgeschüttelt, bis sie klar war. Hierauf wurde sie mit 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert.

$C_{36}H_{30}LiSb$  (591,30)

Ber. Li 1,17 Sb 20,59

Gef. » 1,15 » 20,41

Aus 3 mMol Pentaphenyl-antimon und 4 mMol Phenyl-lithium-Lösung wurde wie vorstehend der Komplex dargestellt und ausgewaschen. Dann wurde der Äther durch 30 ccm frisch über Benzophenon-kalium dest. Tetrahydrofuran ersetzt und durch häufiges Extrahieren die Gesamtmenge der Verbindung in den anderen Schenkel übergeführt, wo sie in kleinen, farblos schimmernden Kristallen ausfiel. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 0° wurden die Kristalle nach dem Dekantieren des Lösungsmittels ausgewaschen, eine Stunde bei 100° i. V. getrocknet und unter Stickstoff in Ampullen eingeschmolzen. Ausbeute an Lithium-hexaphenyl-antimonat (mit 4 Mol Kristalltetrahydrofuran) 68% d. Th. Die Gestalt der Kristalle zeigt Fig. 4.

Die Kristalle (bei 155° in den Apparat eingeführt) begannen bei 175° zu sintern und schmolzen je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens scharf bei 180—185°

<sup>22)</sup> H. Willard, L. R. Perkins und F. F. Blicke, Am. Soc. 70, 737 (1948).

unter starkem Aufschäumen und Rotbraunfärbung. Während die Verbindung an der Luft einige Stunden haltbar ist, zersetzt sie sich rasch in Wasser.

$C_{36}H_{30}LiSb \cdot 4 C_4H_8O$  (879,71) Ber. Li 0,789 Sb 13,84  
Gef. » 0,784 » 13,89

### Thermische Zersetzung

Beim Erhitzen von 11 g Pentaphenyl-antimon, das aus Cyclohexan umkristallisiert war, destillierte bei etwa 140° (Bad) Cyclohexan ab, das nach zweimaliger Destillation bei 79,0—79,4° siedete und bei 3—5° schmolz (Mischprobe). Ausbeute 0,75 g = 89% d. Th. Beim Steigern der Badtemperatur auf 175° schmolzen die Kristalle zu einer hellgelben Flüssigkeit, die noch 30 Min. lang auf 200° ohne sichtbare Veränderung gehalten wurde. Bei der Vakuumdestillation gewann man 3,05 g (98,5%) Diphenyl vom Sdp. 116—119°<sub>12</sub> und Schmp. 67,5—69° (Mischprobe) und 6,4 g Triphenyl-stibin (Gesamtausbeute zusammen mit den aus dem Kolben isolierten 0,4 g = 96%) vom Sdp. 222—225° und Schmp. 52—54° (Mischprobe).



Fig. 4

### Halogenierung

**Jodierung.** Zu einer Lösung von 58 mMol Pentaphenyl-antimon in wenig absol. Benzol ließ man eine Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff zutropfen, bis die am Ende der Umsetzung auf etwa 40° erwärmte Mischung gelb blieb. Hierbei wurden 56 mMol Jod verbraucht. Das ausgeschiedene Tetraphenyl-stibonium-jodid<sup>23)</sup> bildete nach dem Umlösen aus Äthanol + Äther farblose Nadeln vom Schmp. 225—226° (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Ausbeute 86% d. Th.

Die gleiche Umsetzung mit der doppelten Menge Jod führte zum Tetraphenyl-stibonium-trijodid, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol hellbraune Blättchen vom Schmp. 175—176° unter geringer Zers. lieferte.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Probe in 15 ccm warmem Äthanol gelöst, mit einigen Tropfen einer wäßrigen Natriumsulfit-Lösung reduziert, bis zur völligen Lösung der farblosen Abscheidung erhitzt und nach Zugabe von 20 ccm Wasser und 10 ccm 25-proc. Salpetersäure das Schwefeldioxyd weggekocht. Anschließend wurde das Jod nach J. Volhard titriert.

$C_{24}H_{20}J_3Sb$  (810,92) Ber. J 46,95 Gef. J 46,96.

**Bromierung.** Die entsprechend, aber bei 30° durchgeführte Umsetzung mit 1 Mol Brom lieferte 87% Tetraphenyl-stibonium-bromid<sup>3)</sup> vom Schmp. 213—215° (Mischprobe). Ausbeute 87% d. Th. — Bei Anwendung von 2 Mol Brom oder bei der Vereinigung äquimolarer Mengen an Tetraphenyl-stibonium-bromid und Brom in Äthanol gewann man das Tetraphenyl-stibonium-tribromid<sup>6)</sup>, das nach dem Umlösen aus Äthanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 130° u. Zers. bildete. Ausbeute 80% d. Th. bei beiden Ansätzen.

Die Brombestimmung wurde nach Baubigny und Chavanne durchgeführt.

$C_{24}H_{20}Br_3Sb$  (669,91) Ber. Br 35,79 Sb 18,18  
Gef. » 35,65 » 18,08

1 mMol Tetraphenyl-stibonium-tribromid schmolz beim langsamen Erhitzen bei etwa 135° und erstarrte farblos kristallin. Das entstandene nach

<sup>23)</sup> Das nach Chatt und Mann (l. c.) aus Wasser umkristallisierte Präparat schmolz bei 203—203,5°.

Brombenzol riechende Triphenyl-stibin-dibromid wurde auf Ton abgepreßt und aus wenig Benzol und Äthanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmolzen bei 215—216° (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>17</sup>) vom Schmp. 217—218° ohne Depression). Ausbeute 82% d. Th.

Chlorierung. Eine Lösung von 0,73 mMol Pentaphenyl-antimon in Benzol wurde in der Kälte tropfenweise mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis ein geringer Überschuß mit Kaliumjodid-Stärke-Papier nachzuweisen war. Nach dem Verjagen der Lösungsmittel i. V. und nach dem Umkristallisieren aus Essigester schmolz das Tetraphenyl-stibonium-chlorid bei 204—205° (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>22</sup>). Ausbeute 76% d. Th. — Der gleiche Ansatz führte bei Einwirkung von überschüssigem Chlor in der Wärme zu farblosen Kristallen vom Schmp. 142—144°, die mit dem im gleichen Intervall schmelzenden Triphenyl-stibin-dichlorid<sup>22</sup>) keine Depression zeigten. Ausbeute 90% d. Th.

#### Umsetzung mit Säuren

Mit Bromwasserstoff. 10,9 mMol aus Acetonitril umkristallisiertes, gelbes Pentaphenyl-antimon wurden in einem Destillierkolben mit aufgesetzter Kolonne so lange mit 25 ccm 40-proc. wäßriger Bromwasserstoffsäure gekocht, bis nach dem übergehenden Benzol einige Tropfen Wasser überdestilliert waren. Sdp. bei nochmaliger Rektifizierung 78,5—79,5°. Ausbeute 0,9 mMol. Der Kohlenwasserstoff wurde über *m*-Dinitro-benzol vom Schmp. 89,5—90,5° charakterisiert. Die aus dem Destillationsrückstand abgeschiedenen Kristalle wurden in siedendem Wasser aufgenommen, wobei ein kleinerer Anteil ungelöst blieb. Aus dem Filtrat kristallisierte das Tetraphenyl-stibonium-bromid<sup>6</sup>) aus, das nach dem Umfällen aus Äthanol und Äther bei 215—217° schmolz (Mischprobe). Ausbeute 61% d. Th. Der in Wasser unlösliche Rückstand schmolz nach dem Umkristallisieren aus verd. Dioxan und nach dem Trocknen bei 110° bei 245—248° und zeigte in Mischung mit dem nachstehend beschriebenen Triphenyl-stibin-hydroxybromid keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute 28% d. Th.

Zur Darstellung des Vergleichspräparates wurden 7,8 mMol Triphenyl-stibin-dibromid 1 Stunde lang in einer Mischung von 15 ccm Äthanol und 100 ccm Wasser gekocht und der Rückstand nochmals 1 Stunde lang in 100 ccm Wasser. Nach dem Umlösen aus verd. Dioxan und nach dem Trocknen schmolz das ein farbloses Kristallpulver bildende Triphenyl-stibin-hydroxybromid bei 246—249°. Ausbeute 89% d. Th.

Zur Brombestimmung wurde eine abgewogene Probe mit einer Lösung von 0,5 g reinem Natriumhydroxyd in 20 ccm 80-proc. Äthanol 2 Stunden lang gekocht, der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit 20 ccm Wasser verdünnt und die Lösung nach J. Volhard titriert.

$C_{18}H_{16}OBrSb$ (449,99)	Ber. Br 17,76	Sb 27,06
	Gef. » 17,73	» 27,20

9,3 mMol aus Cyclohexan kristallisiertes Pentaphenyl-antimon wurden in einem Destillierkolben mit aufgesetzter Kolonne in 80 ccm azetotroper (45-proc.) Bromwasserstoffsäure so lange gekocht, bis Wasser überging. Das aus dem Destillat abgetrennte Kohlenwasserstoffgemisch zeigte nach der Rektifizierung (1,24 g) den Siedepunkt 77—78,5° und den Brechungsindex  $n_D^{18} = 1,480$ . Es wurde mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 20 Min. und dann mit 5 ccm der Säure 5 Min. durchgeschüttelt. Der nicht sulfurierbare Anteil siedete nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen bei 79,5—80° und schmolz bei 6,5—7,5° (Mischprobe mit Cyclohexan ohne Depression). Ausbeute 33% d. Th. Aus dem Brechungsindex des Kohlenwasserstoffgemisches ließen sich nach Burrows und Lucarini<sup>13</sup>) der Cyclohexan-gehalt zu 75% und der Benzol-gehalt zu 62% d. Th. ermitteln. — Der abgesaugte Destillationsrückstand schmolz nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol und dann aus Benzol und Äthanol bei 217—218° und



zeigte in Mischung mit Triphenyl-stibin-dibromid keine Depression. Ausbeute 90% d. Th. — Zum gleichen Dibromid gelangte man beim Kochen von Tetraphenyl-stibonium-bromid in 45-proc. Bromwasserstoffsäure. Ausbeute 92% d. Th.

Mit Eisessig. 1 mMol Pentaphenyl-antimon ging in 1 ccm Eisessig beim Erwärmen auf 60—70° in Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser (Benzolgeruch) und nach vorsichtiger Zugabe von etwas Natronlauge versetzte man die Lösung mit 3,3 mMol Natriumjodid in 5 ccm Wasser, wobei nach dem Abkühlen Tetraphenyl-stibonium-jodid ausfiel, das nach dem Umlösen aus Äthanol und Äther farblose Nadeln vom Schmp. 225—226° bildete (Mischprobe). Ausbeute 91% d. Th. — Aus einem weiteren Ansatz wurde vor dem Verdünnen mit Wasser der Eisessig i. V. entfernt und das verbleibende Tetraphenyl-stibonium-acetat 2 Stunden lang bei 20°/0,2 über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd getrocknet. Man erhielt so 0,52 g farblose Kriställchen. Während das feuchte Produkt in kaltem Wasser leicht löslich war, löste sich das getrocknete Salz darin schwerer.

#### Umsetzung mit Triphenyl-bor

0,50 g (0,9 mMol) Pentaphenyl-antimon in 100 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoff mit 0,23 g (0,9 mMol) Triphenyl-bor in 9 ccm Äther vereinigt. Schon nach 1—2 Min. fiel ein Niederschlag von langen, farblosen Nadeln aus, der zusehends dichter wurde. Nach 6 Stunden wurde er abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Das Tetraphenyl-stibonium-tetraphenyl-borat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan bei 256—260° u. Zers. und gab mit dem nachstehend dargestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktdepression. Ausbeute 0,075 g = 10% d. Th.

Zu seiner Synthese wurden 1 mMol Tetraphenyl-stibonium-bromid und 1 mMol Lithium-tetraphenyl-borat in je 10 ccm Methanol vereinigt, wobei der Komplex als dicker, weißer Niederschlag ausfiel. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitromethan und nach dem Trocknen bei 130° schmolz das lange Nadeln bildende Komplexsalz bei 258—260° u. Zers. Ausbeute 83% d. Th.

$C_{48}H_{40}BSb$  (749,38)

Ber. Sb 16,25

Gef. Sb 16,17

## Tetraphenyl-tellur

Von *Georg Wittig* und *Hermann Fritz*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

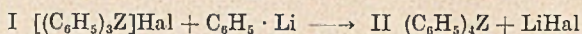
(Eingelaufen am 22. April 1952)

(Mit 1 Figur im Text)

Die relativ bequeme Zugänglichkeit des Pentaphenyl-phosphors, -arsens und -antimons auf dem in der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Wege lud dazu ein, ganz entsprechend die Tetraphenyl-derivate des Schwefels, Selen und Tellurs zu

<sup>1)</sup> A. 577, 26 (1952).

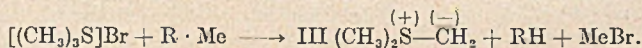
synthetisieren. Es lag daher nahe, Triphenyl-oniumsalze I ( $Z = S, Se$  oder  $Te$ ) durch Einwirkung von Phenyl-lithium:



in die gewünschten Verbindungen II überzuführen.

Das nach B. S. Wildi, S. W. Taylor und H. A. Potratz<sup>2)</sup> leicht erhältliche Triphenyl-sulfonium-bromid lieferte aber bei der Umsetzung mit der lithiumorganischen Verbindung nicht den erwarteten Tetraphenyl-schwefel, sondern auch bei  $-70^\circ$  seine Zerfallsprodukte Diphenyl-sulfid und Diphenyl. Da hierbei nicht ausgeschlossen erschien, daß das Phenyl-anion des so reaktionsfreudigen Phenyl-lithiums aus I ( $Z = S$ ) eine der drei Phenylgruppen herausspaltet, bevor es überhaupt zur Bildung des Tetraphenyl-schwefels kommt, setzte man das Sulfoniumsalz mit dem weniger aggressiven Trityl-natrium um. Aber auch diese Reaktion führte unter sofortiger Entfärbung des Trityl-natriums zu den Bruchstücken Diphenyl-sulfid und Tetraphenyl-methan, das allerdings nur in schlechter Ausbeute zu isolieren war.

Die Abneigung des Schwefels, sich mit vier Kohlenwasserstoffresten zu vereinigen, folgt auch aus dem Verhalten des Trimethyl-sulfonium-bromids gegenüber metallorganischen Verbindungen. Hier sollte man erwarten, daß entsprechend der Ylidbildung bei Tetramethyl-ammonium- und -phosphonium-salzen<sup>3)</sup> das Dimethyl-sulfonium-methylid (III) entsteht:



Bei der Einwirkung von Methyl-lithium auf das Trimethyl-sulfonium-bromid beobachtete man eine Methan-entwicklung; ein Hinweis darauf, daß das metallorganische Reagenz einer Methylgruppe ein Proton entzieht. Aber statt des Ylides III isolierte man neben Dimethylsulfid einen amorphen Kohlenwasserstoff vom unscharfen Schmp.  $128-131^\circ$ , der der Analyse nach ein Polymethylen-gemisch darstellt. Die gleichen Zersetzungsprodukte gewann man bei der Einwirkung von Phenyl-lithium und Trityl-natrium auf das Sulfoniumsalz. Ob sich die aus dem offenbar sehr instabilen Ylid III abspaltende Methylengruppe radikalisch oder ionisch polymerisiert, bleibe dahingestellt<sup>4)</sup>.

<sup>2)</sup> Am. Soc. **73**, 1965 (1951).

<sup>3)</sup> G. Wittig und M. Wetterling, A. **557**, 193 (1947); G. Wittig und M. Rieber, A. **562**, 177 (1949).

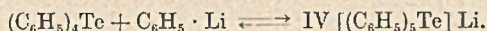
<sup>4)</sup> Man ist versucht, die gelegentlich von uns beobachtete Bildung von Polymethylen bei der Einwirkung von Triphenyl-bor auf Diazomethan in Äther analog zu formulieren:  $(C_6H_5)_3 B \leftarrow N \equiv \overset{(+)}{N} - \overset{(-)}{C}H_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3 B + N_2 + (CH_2)_n$ .

Die sich hier abzeichnende Tendenz der Sulfoniumsalze, in Derivate des zweiwertigen Schwefels überzugehen, ist also so dominierend, daß keine Aussicht vorhanden zu sein scheint, homöopolare Verbindungen des Schwefels mit vier Kohlenwasserstoffresten zu fassen. Daher wurden Versuche mit gleicher Zielsetzung auf das Selen übertragen.

Aber auch das Triphenyl-selenonium-chlorid<sup>5)</sup> lieferte bei seiner Umsetzung mit Phenyl-lithium statt des erwarteten Tetraphenyl-selens lediglich dessen Zerfallsprodukte Diphenyl-selenid und Diphenyl. Entsprechend lief die Reaktion des Selenonium-salzes I ( $Z = \text{Se}$ ) mit Trityl-natrium ab, wobei Diphenyl-selenid neben Tetraphenyl-methan isoliert wurde.

Schließlich ließ man auf Triphenyl-telluronium-chlorid<sup>6)</sup> in Äther Phenyl-lithium einwirken, wobei hellgelbe Kristalle ausfielen, die der Analyse nach als Tetraphenyl-tellur (II,  $Z = \text{Te}$ ) anzusprechen waren. Die in einer Ausbeute von 34% anfallende Verbindung lieferte beim Umkristallisieren aus Äther monokline, holoedrische Prismen<sup>7)</sup> vom Schmp. 106–108° u. Zers. Da weiterhin Triphenyl-telluronium-chlorid glatt aus Diphenyl-tellur-dichlorid und Phenyl-lithium entsteht, konnte bei Anwendung von zwei Molen der lithiumorganischen Verbindung Tetraphenyl-tellur unmittelbar aus dem Dichlorid in 52-proc. Ausbeute gewonnen werden. Endlich gelang auch seine Synthese, als man Tellur-tetrachlorid mit vier Molen Phenyl-lithium in einem Zuge zur Umsetzung brachte.

Die bei der Synthese des Tetraphenyl-tellurs regelmäßig zu beobachtende Erscheinung, daß bei der Umsetzung der chlorierten Tellurderivate mit Phenyl-lithium ein Überschuß des metallorganischen Reagenzes erforderlich ist, bis der Gilman-Test positiv ausfällt, legt es nahe, daß auch Tetraphenyl-tellur ähnlich wie Pentaphenyl-antimon dazu befähigt ist, den Komplex IV zu bilden, der allerdings hier mit seinen Komponenten in einem Gleichgewicht stehen müßte, das stark nach links verlagert ist:



Die dabei notwendige Aufweitung der bindenden Elektronenschale zu einem Dodezett hat ihr Analogon beim Lithium-hexaphenyl-antimonat. Doch gelang es nicht, das zu erwartende Lithium-pentaphenyl-tellurat (IV) in kristallisierter Form zu fassen, als man Tetraphenyl-tellur mit Phenyl-lithium in Äther vereinigte.

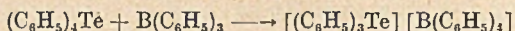
<sup>5)</sup> H. M. Leicester und F. W. Bergstrom, Am. Soc. 51, 3587 (1929).

<sup>6)</sup> K. Lederer, B. 44, 2290 (1911).

<sup>7)</sup> Herrn Dr. W. Weiskirchner-Tübingen sei für die Kristallanalyse gedankt

Die lebhaftere Zersetzung des Präparates beim Schmp. erinnert in ihrem Verlauf an die des Pentaphenyl-arsens. In der Hauptreaktion zerfällt es zu Diphenyl-tellurid und Diphenyl; aber nebenher destilliert unter Verharzung des Restes Benzol ab, das über m-Dinitro-benzol charakterisiert wurde. Offenbar werden zumindestens nebenher Phenylradikale gebildet, die in einer Kettenreaktion Benzol und makromolekulare Stoffe liefern. Für das Auftreten von Radikalen spricht auch das Verhalten des Tetraphenyl-tellurs in erhitztem Styrol<sup>8)</sup>, das hierbei rascher als das reine Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen polymerisiert wird.

Im heterolytischen Milieu ist Tetraphenyl-tellur ebenfalls zersetzlicher als die Pentaphenyl-derivate des Phosphors, Arsens und Antimons. Während diese erst unter der Einwirkung von Säuren unter Bildung der zugehörigen Tetraphenyl-oniums Salze und Benzol aufgespalten werden, genügen bei jenem bereits die Protonen des Wassers, um es sofort zu Benzol und Triphenyl-telluronium-hydroxyd zu zersetzen. Die starke Base ist mit Kaliumbromid in das mäßig lösliche Telluroniumsalz zu verwandeln. Entsprechend der relativ leichten Abspaltbarkeit anionischen Phenyls reagierte Tetraphenyl-tellur in Äther rasch mit Triphenylbor, wobei gemäß dem Vorgang:



Triphenyl-telluronium-tetraphenylborat entstand, das nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan bei 217—219° schmolz und mit dem aus Triphenyl-telluroniumbromid und Natriumtetraphenylborat hergestellten Vergleichspräparat keine Schmp.-Depression zeigte.

Offenbar nähert sich das Tetraphenyl-tellur in seinen Eigenschaften den metallorganischen Verbindungen, worauf auch das Verhalten gegenüber halogenierten Kohlenwasserstoffen hinweist. Die ursprünglich gelbe Lösung von Tetraphenyl-tellur in Methylchlorid wurde nach einigen Stunden farblos, wobei sich Triphenyl-telluroniumchlorid entsprechend dem Schema:



abschied. Lebhafter reagierte Chloroform, das sich mit Tetraphenyl-tellur unter Erwärmung und vorübergehender orangeroter Verfärbung zu Triphenyl-telluroniumchlorid und Benzalchlorid umsetzte, das gefaßt und charakterisiert wurde.

An Benzaldehyd addierte sich Tetraphenyl-tellur wie eine Grignard-Verbindung, wobei nach dem Zersetzen mit Salzsäure Benzhydrol und Triphenyl-telluroniumchlorid zu isolieren waren.

<sup>8)</sup> G. Wittig und M. Rieber, A. 562, 187 (1949).

Nachdem das systematische Studium der Phenylierungsreaktionen bei den Elementen der fünften bis siebten Hauptgruppe im Periodensystem abgeschlossen ist, ergibt sich die folgende Situation hinsichtlich der thermischen Stabilität der Polyphenylderivate. Innerhalb der Gruppen nimmt sie von oben nach unten hin zu, wie die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Reihe des Pentaphenyl-phosphors, -arsens und -antimons dokumentiert, und wie daraus folgt, daß in der sechsten Gruppe nur Tetraphenyl-tellur und in der siebten Gruppe nur Triphenyl-jod<sup>8)</sup> darstellbar sind. Innerhalb der nun überschaubaren vierten Periode (und dasselbe gilt auch für die anderen Perioden) nehmen die Beständigkeiten von links nach rechts hin ab; denn auf das sehr stabile farblose Pentaphenyl-antimon folgt das zersetzliche hellgelbe Tetraphenyl-tellur und darauf das zitronengelbe Triphenyl-jod, das nur bei  $-80^{\circ}$  gewinnbar bereits bei  $-10^{\circ}$  in Diphenyl und Jodbenzol zerfällt. Über die tieferen Gründe hierzu etwas auszusagen, erscheint wohl noch verfrüht zu sein.

### Beschreibung der Versuche

#### A. Umsetzungen mit Sulfonium- und Selenoniumsalzen

##### *Mit Triphenyl-sulfonium-bromid*

Zu einer Suspension von 3 g (8,8 mMol) Triphenyl-sulfonium-bromid<sup>2)</sup> vom Zersp.  $287-288^{\circ}$  in wenig absol. Äther ließ man 7,3 ccm einer 1,2 n-Phenyllithium-Lösung (8,8 mMol) unter Stickstoff hinzutropfen, wobei sich die Mischung hellgelb färbte. Der Gilman-Test wurde erst nach Zusatz von weiteren 3 ccm positiv; das Ausgangssalz hatte sich dann praktisch vollständig umgesetzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und nach Verjagen des Äthers ließen sich aus dem Rückstand durch Vakuumsublimation bei  $100^{\circ}$  0,35 g (37% d. Th.) Diphenyl vom Schmp.  $68-70^{\circ}$  (Mischprobe) abtrennen. Das im Kolben verbliebene Diphenylsulfid wurde mit Perhydrol zum Diphenyl-sulfon oxydiert, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei  $123-124^{\circ}$  schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat vom Schmp.  $127^{\circ}$  ohne Depression). Ausbeute 43% d. Th.

Bei einem bei  $-70^{\circ}$  durchgeführten Ansatz wurde das nach dem Vertreiben des Äthers aus dem öligen Rückstand auskristallisierende Diphenyl ohne Destillation abgetrennt und nachgewiesen.

Zu einer Suspension von 10 mMol Triphenyl-sulfonium-bromid in 25 ccm absol. Äther wurde soviel einer 0,13 n-Trityl-natrium-Lösung zugefügt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwand. Dazu waren 100 ccm (13 mMol) erforderlich. Hierauf dekantierte man die ätherische Lösung vom Bodensatz, in dem 50 mg nicht umgesetztes Sulfoniumsalz nachgewiesen wurden, schüttelte jene mit Wasser durch und engte sie ein. Das hierbei ausfallende Tetraphenyl-methan schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei  $280-282^{\circ}$  (Mischprobe). Ausbeute 6% d. Th. Das in der Mutterlauge verbliebene Diphenyl-sulfid siedete bei  $153-158^{\circ}_{15}$ ; es wurde mit Perhydrol in das Diphenyl-sulfon vom Schmp.  $123-124^{\circ}$  übergeführt. Ausbeute 81% d. Th.

### Mit Trimethyl-sulfonium-bromid

Eine Suspension von 10 mMol Trimethyl-sulfonium-bromid vom Zersetzungspunkt 220° in 40 ccm absol. Äther wurde mit 22,8 ccm einer 0,44 n-Methyl-lithium-Lösung (10 mMol) vereinigt. Das langsam entweichende Methan wurde in einer Gasbürette aufgefangen und analysiert. Ausbeute 64% d. Th. im Laufe von 5 Tagen. Die von dem flockigen Niederschlag abdekantierte, ätherische Lösung wurde nach Zusatz von 10 mMol Methylbromid im verschlossenen Rohr 18 Stunden lang auf 100° erhitzt, das gebildete Trimethyl-sulfonium-bromid mit 10 ccm Wasser extrahiert und mit Sublimat-Lösung das Addukt  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}] \text{Br} \cdot \text{HgCl}_2$  ausgefällt, das bei 181—183° schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Depression zeigte. Ausbeute 45% d. Th. — Der flockige Niederschlag wurde mit Äther und Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° i. V. sinterte er bei 135°, ohne ganz zu schmelzen. Ausbeute an Polymethylen 46% d. Th.

$(\text{CH}_2)_n$ (14,03) <sub>n</sub>	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. » 84,85	» 14,65

Zu einer Suspension von 20 mMol Trimethyl-sulfonium-bromid in 30 ccm absol. Äther ließ man 20,5 ccm einer ätherischen 1,05 n-Phenyl-lithium-Lösung (22 mMol) allmählich zutropfen, wobei der Äther ins Sieden geriet und ein flockiger Niederschlag ausfiel. Am Ende der Zugabe war der Gilman-Test positiv. Nach der Hydrolyse wurde der Niederschlag abfiltriert. Er war weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln löslich. Nach dem Waschen mit Äther und Wasser und nach dem Trocknen bei 100° i. V. schmolz das Polymethylen bei 128—131° ohne klare Schmelze. Ausbeute 70% d. Th.

$(\text{CH}_2)_n$ (14,03) <sub>n</sub>	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. » 84,81	» 14,13

Das Präparat enthielt 0,29% Schwefel.

Das im Äther verbliebene Dimethylsulfid, das mit dem Geruch feststellbar war, wurde nicht isoliert<sup>9)</sup>.

### Mit Triphenyl-selenonium-chlorid

Zu einer Suspension von 3,45 g (10 mMol) Triphenyl-selenonium-chlorid<sup>9)</sup> (Zers. 228—229°) in 20 ccm absol. Äther ließ man 12 mMol einer ätherischen Phenyl-lithium-Lösung zutropfen, wobei sich das Salz nahezu vollständig löste und der Äther eine gelbe Färbung annahm (Gilman-Test am Ende der Zugabe positiv). Nach der Hydrolyse und dem Verjagen des Äthers wurden aus dem Rückstand (teils Öl, teils Kristalle, die als Diphenyl identifiziert wurden) i. V. bei 100° 23% Diphenyl vom Schmp. 69—70° absublimiert (Mischprobe). Das verbliebene Öl wurde in konz. Salpetersäure gelöst und durch Zusatz von konz. Salzsäure in das Diphenyl-selen-dichlorid übergeführt. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 181—183° (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Ausbeute 31% d. Th.<sup>9)</sup>.

## B. Darstellung und Eigenschaften des Tetraphenyl-tellurs

a) Darstellung. Zu einer Suspension von 3,5 g (8,9 mMol) Triphenyl-telluronium-chlorid<sup>9)</sup> vom Schmp. 156—158° in 40 ccm absol. Äther, die sich im einen Schenkel eines Doppel-Schlenkrohres befand, fügte man unter Stickstoff anteilweise 12 ccm einer ätherischen (lithiumbromid-freien) 1,04 n-Phenyl-lithium-Lösung (12,5 mMol), wobei der Gilman-Test erst nach Zugabe dieser

<sup>9)</sup> Näheres und weitere Versuche s. Dissertation H. Fritz, Tübingen (1952).

überschüssigen Menge positiv wurde. Das Telluroniumsalz löste sich dabei nahezu vollständig auf und die überstehende Lösung nahm eine gelbe Farbe an. Gleichzeitig fiel das Tetraphenyl-tellur in gelblichen Kristallen aus. Nach dem Zerschmelzen des Rohres i. V. wurde die Ätherlösung durch die im Verbindungsrohr eingeschmolzene Glasfritte abgegossen, der Rückstand mit dem zurückdestillierten Äther ausgewaschen und erneut durch Dekantieren vom Äther befreit. Aus dem Filtrat fielen nach dem Einengen der Lösung und beim Abkühlen auf etwa  $-10^{\circ}$  die Kristalle des Tetraphenyl-tellurs aus, die nach dem Zurückgießen des überstehenden Äthers und dem wiederholten Auswaschen mit wenig überdestilliertem Äther i. V. getrocknet und unter Stickstoff in Ampullen abgefüllt wurden. Das auf diesem Wege nicht ganz rein erhaltliche Produkt schmolz bereits bei  $90^{\circ}$  nach vorhergehendem Sintern ab  $55^{\circ}$ . Ausbeute 1,3 g = 33,6% d. Th.

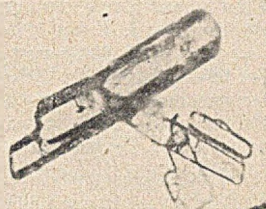


Fig. 1

Eine abgewogene Probe löste sich in siedendem Wasser rasch bis auf einen geringen Rest auf (Lithium und Halogen waren analytisch nicht nachweisbar). Das gebildete Triphenyl-telluronium-hydroxyd ließ sich durch Titration mit 0,1 n-Schwefelsäure zu 96% d. Th. erfassen. Bei Zusatz einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumbromid fiel das Triphenyl-telluronium-bromid<sup>10)</sup> vom Schmp. 256—258° aus.

$C_{21}H_{20}Te$ (436,01)	Ber. C 66,11	H 4,62
	Gef. » 64,94	» 4,58

b) Die beste Darstellungsmethode. Man fügte zu einer Aufschlammung von 3,53 g (10 mMol) Diphenyl-tellur-dichlorid<sup>6)</sup> in 30 ccm absol. Äther im Doppel-Schlenkrohr unter Stickstoff 25 ccm einer (lithiumbromid-freien) ätherischen 1,04 n-Phenyl-lithium-Lösung (26 mMol), wobei der Gilman-Test erst mit dem letzten ccm positiv ausfiel. Das abgeschiedene Tetraphenyl-tellur wurde in der unter a) beschriebenen Weise gereinigt und schmolz nach dem Sintern bei etwa  $60^{\circ}$  bei  $106-108^{\circ}$ . Ausbeute 51,8% d. Th. Zur weiteren Reinigung wurden 6,8 g Tetraphenyl-tellur im Doppel-Schlenkrohr unter Stickstoff in 20 ccm absol. Benzol aufgelöst, von ungelösten Anteilen durch ein Fritte filtriert, das Benzol wurde i. V. abgedampft und das Tellurderivat wieder aus 100 ccm absol. Äther umkristallisiert. Die monoklin-holoedrischen Kristalle (s. Fig. 1) schmolzen bei  $104$  bis  $106^{\circ}$  u. Zers.

$C_{21}H_{20}Te$ (436,01)	Ber. C 66,11	H 4,62	Te 29,27
	Gef. » 65,80	» 4,65	» 29,07 <sup>11)</sup>

c) Zu 2,5 g (9,3 mMol) Tellur-tetrachlorid<sup>12)</sup> in 25 ccm absol. Äther ließ man bei  $-70^{\circ}$  50 ccm einer (lithiumbromid-freien) ätherischen 1,04 n-Phenyl-lithium-Lösung (52 mMol) zutropfen. Die Umsetzung wurde durch langsames Erwärmen unter Schütteln zu Ende geführt. Die Reinigung des abgeschiedenen Tetraphenyl-tellurs erfolgte wie unter a) beschrieben. Schmp.  $100-102^{\circ}$  u. Zers. nach vorhergehendem Sintern ab  $60^{\circ}$ .

$C_{21}H_{20}Te$ (436,01)	Ber. C 66,11	H 4,62
	Gef. » 65,58	» 4,64

<sup>10)</sup> K. Lederer, B. 53, 1435 (1920).

<sup>11)</sup> Tellurbestimmung nach V. Lenher und A. W. Homberger, Am. Soc. 30, 387 (1908).

<sup>12)</sup> A. Michaelis, B. 20, 2488 (1887).

### Reaktionen des Tetraphenyl-tellurs

Thermische Zersetzung. 3,25 g Tetraphenyl-tellur wurden in einem Säbelkolben unter Stickstoff langsam erhitzt, wobei die entstehende Schmelze bei etwa 115° (Bad) schlagartig zersetzt wurde. In der auf -70° gekühlten Vorlage hatten sich einige Tropfen Benzol kondensiert, das über m-Dinitro-benzol vom Schmp. 89—90° identifiziert wurde. Die anderen Zersetzungsprodukte (2,0 g) gingen bei 116—171<sup>o</sup>/<sub>12</sub> über, wobei im Kolben ein harziger Rückstand verblieb. Eine quantitative Trennung des Diphenyls vom Diphenyl-tellurid durch Sublimation i. V. bei 100—120° gelang nicht. Es wurden 0,5 g Diphenyl erhalten, das nach dem Abpressen auf Ton und nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 66—68° schmolz (Mischprobe). Das Diphenyl-tellurid wurde zu seiner Charakterisierung mit ätherischem Brom in das Diphenyl-tellur-dibromid vom Schmp. 196—198° verwandelt. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat<sup>13)</sup> zeigte keine Depression.

Mit Triphenyl-bor. 1 mMol Tetraphenyl-tellur wurde mit 1 mMol Triphenyl-bor in 100 ccm absol. Äther vereinigt. Die Lösung trübte sich nach einer Minute, wobei die gelbe Farbe verschwand. Die abgeschiedenen Kristalle wurden nach 4 Tagen abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert. Das Triphenyl-telluronium-tetraphenylborat schmolz bei 217—219° und gab mit dem aus Triphenyl-telluronium-bromid und Natrium-tetraphenylborat hergestellten Vergleichspräparat vom Schmp. 218—219° keine Depression. Ausbeute 30,6% d. Th.

$C_{42}H_{35}BTe$  (678,13)

Ber. Te 18,82

Gef. Te 18,72

In Methylenchlorid. Eine Lösung einer Probe von Tetraphenyl-tellur darin hellte sich nach kurzer Zeit auf und schied nach etwa 12 Stunden die farblosen Kristalle des Triphenyl-telluronium-chlorids vom Schmp. 242—244° ab (Mischprobe).

In Chloroform. Beim Eintragen von 1,7 mMol Tetraphenyl-tellur in 5 ccm absol. Chloroform unter Stickstoff wurde die Lösung unter schwacher Erwärmung orangefarben. Nach 24 Stunden hatte sich aus der fast farblosen Lösung ein kristalliner Niederschlag abgeschieden, der nach dem Waschen mit Chloroform bei 244—245° schmolz. Mischprobe mit Triphenyl-telluronium-chlorid ohne Depression, Ausbeute 36,9% d. Th. Aus der mit Wasser kurz durchgeschüttelten Mutterlauge wurde nach Verjagen des Chloroforms das Benzalchlorid abdestilliert, das über das Phenylhydrazon des Benzaldehyds vom Schmp. 151—153° charakterisiert wurde.

Mit Benzaldehyd. Man vereinigte 2,3 mMol Tetraphenyl-tellur mit 4,7 mMol Benzaldehyd in wenig absol. Äther unter Stickstoff, wobei jenes zunächst in Lösung ging. Nach 2 Stunden wurde die Mischung mit Wasser zersetzt, der nicht umgesetzte Aldehyd mit Bisulfit-lauge ausgeschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser der Äther verjagt. Das verbliebene Öl erstarrte und schmolz nach dem Trocknen auf Ton bei 58—62°. Die Ausbeute an Benzhydrol, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 64—66° schmolz (Mischprobe), betrug 47,3% d. Th.

<sup>13)</sup> K. Lederer, B. 48, 1347 (1915).



(Mitteilungen aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität)

(Eingelaufen am 30. April 1952)

## Untersuchungen über Polyfructosane XXVIII<sup>1)</sup>: Über die Kohlenhydrate der Topinambur III<sup>2)</sup>: Über das Synanthrin A

Von Hans Heinrich Schlubach, Ilse Huchting und Hermann Müller

Mit 1 Figur im Text

Es ist schon lange bekannt, daß das Inulin in der Topinamburknolle von einer größeren Anzahl von leichter löslichen Kohlenhydraten begleitet wird. Ch. Tanret<sup>3)</sup> hat als erster versucht, durch fraktionierte Fällung der Barytverbindungen eine Trennung dieses Gemisches zu erreichen. Neben Rohrzucker hat er vier Komponenten unterschieden: Das Pseudo-inulin, das Inulin, das Helianthin und das Synanthrin. A. C. Thaysen, W. E. Bakes und B. M. Green<sup>4)</sup> haben eine ähnliche Trennung durchgeführt, H. H. Schlubach und H. Knoop<sup>5)</sup> haben durch fortgesetzte fraktionierte Fällung der wässrigen Lösungen mit Alkohol vier verschiedene Komponenten herausgearbeitet: Neben Rohrzucker das sogenannte Dilävan, ein stark positiv drehendes Difructose-dianhydrid und ein Di-araban. Wenn die Ergebnisse dieser wie zahlreicher anderer Untersuchungen<sup>6)</sup> z. T. erheblich voneinander abweichen, ist dies augenscheinlich darauf zurückzuführen, daß die bisher angewandten Methoden nicht ausgereicht haben, eine vollständige Trennung dieses komplexen Gemisches zu ermöglichen. Vor kurzem haben nun J. S. D. Bacon und J. Edelman<sup>7)</sup> mit Hilfe der Papierchromatographie zeigen können, daß in dem Gemisch mindestens sieben Komponenten enthalten sind. Durch Verlängerung der Laufzeiten haben wir, wie aus dem nachstehenden Bild zu ersehen ist, die Aufteilung der Komponenten mit den kleinsten  $R_f$ -Werten noch weitertreiben können. Demnach können in dem Saft der Topinamburknolle neben Inulin noch mindestens acht weitere Kohlenhydrate unterschieden werden. Es ist das Ziel dieser Untersuchung gewesen, um einen Einblick in die Konstitution dieser Verbindungen zu gewinnen, zunächst diejenige Komponente,

<sup>1)</sup> XXVII. Mittlg., A. 572, 106 (1951).

<sup>2)</sup> II. Mittlg., A. 504, 19 (1933).

<sup>3)</sup> Bull. Soc. [3] 9, 200, 227, 622 (1893).

<sup>4)</sup> Biochem. J. 23, 444 (1929).

<sup>5)</sup> A. 497, 208 (1932); 504, 19 (1933).

<sup>6)</sup> Übersicht vgl. M. Lemoigne, Ann. de Fermentation 1942, 1.

<sup>7)</sup> Biochem. J. 48, 114 (1951).

die nach dem Inulin den kleinsten  $R_f$ -Wert hat, zu isolieren und ihr Verhältnis zum Inulin hinsichtlich Konstitution und Molekülgröße festzustellen.

Aus den Preßsäften der Topinamburknollen wurde zunächst das Inulin durch Ausfrieren, die Eiweißstoffe durch Ionenaustauscher



HS Herbst-Synanthrin  
 FS Frühjahrs-Synanthrin  
 I Inulin, Fr. Fructose  
 S Saccharose, R Raffinose  
 Lösungsmittel: Butanol  
 Papier: 1104 L, Laufzeit: 216  
 Stunden, Sprühreagens: Naph-  
 thoresorein/HCl, Fructose und  
 Saccharose sind bereits durch-  
 gewandert. Das Trisaccharid  
 wandert der Raffinose ein wenig  
 voraus. Die Zusammensetzung  
 von Herbst- und Frühjahrs-  
 synanthrin ist die gleiche.

(vgl. die folgende Abhandlung) ent-  
 fernt. Die in anderen Fällen, z. B.  
 beim Avenarin<sup>8</sup>), erfolgreiche Methode  
 der Trennung durch fraktionierte Ge-  
 genstromverteilung der Acetylverbind-  
 ungen erwies sich bei der komplexen  
 Zusammensetzung des Gemisches der  
 Begleittkohlenhydrate des Inulins als  
 nicht brauchbar. Nach mehreren an-  
 deren vergeblichen Versuchen wurde  
 die chromatographische Trennung der  
 Acetylverbindungen an einer Säule  
 von Silene EF, das wir Herrn Prof.  
 M. L. Wolfrom verdanken, als die  
 wirksamste gefunden. Die auf diesem  
 Wege vorgereinigten Acetylverbindun-  
 gen wurden durch fraktionierte Fäl-  
 lung ihrer Benzollösungen mit Petrol-  
 äther bis zu einer weitgehenden  
 Drehungsannäherung zwischen Haupt-  
 menge und Mutterlauge aufgereinigt,  
 darauf entacetyliert und das freie Poly-  
 saccharid durch fraktionierte Fällung  
 seiner wässrigen Lösungen mit Al-  
 kohol bis zur Drehungskonstanz zu  
 Ende gereinigt. Die Konstanten der  
 erhaltenen Verbindung waren die fol-  
 genden:

$[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$  (Wasser,  $c = 1$ ); Red.Wert: 1%; HUZ: 370 Min.;

$[\alpha]_D^{20}$  nach Säurehydrolyse:  $-73^\circ$ ; Aldosewert: 6,8%.

Bei der Acetylverbindung wurden die folgenden Endwerte ge-  
 messen:

$[\alpha]_D^{20} = -22,2^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ ); Molekulargewicht nach Beckmann in  
 Bromoform: 1900 entsprechend 6,6 Fructose-Einheiten.

Die Verbindung ist dem von Ch. Tanret beschriebenen Helian-  
 thenin am ähnlichsten:

<sup>8</sup>) A. 572, 106 (1951).

$[\alpha]_D^{20} = -23,5^\circ$ ; nach Säurehydrolyse:  $-70,2^\circ$ ; Aldosewert: 18 %. Molekulargewicht: 1924.

Stärker weicht sie von dem von H. H. Schlubach und H. Knoop erhaltenen Dilävan ab:

$[\alpha]_D^{20} = -22,3^\circ$ ; nach Säurehydrolyse:  $-52,4^\circ$ ; Aldosewert: 24,5%.

Von beiden unterscheidet sie sich also durch ihren wesentlich geringeren Aldosegehalt und ist daher mit keiner von beiden als identisch anzusehen.

Da die Papierchromatographie den Nachweis der Existenz von mindestens acht Komponenten im Topinambursaft erbracht hat, erscheint es zweckmäßig, für diese an Stelle der großen Zahl von Einzelnamen eine einheitliche Benennung einzuführen. Wir schlagen daher vor, alle im Topinambursaft enthaltenen Kohlenhydrate mit Ausnahme des Inulins und von Verbindungen mit einer ganz abweichenden Konstitution wie des Difruktose-dianhydrids und des Di-arabans, als Synanthrine zu bezeichnen und sie, beginnend mit der Verbindung mit dem kleinsten  $R_f$ -Wert, als Synanthrin A, B, C usw. zu unterscheiden. Demnach erhält unsere Verbindung den Namen Synanthrin A.

Das in der üblichen Weise in seine Methylverbindung übergeführte Synanthrin ergab bei der Säurehydrolyse ein Gemisch von Tetra-Tri- und Dimethyl-hexosen, das nach der Methode von H. H. Schlubach und A. Heesch<sup>9)</sup> an einer Silicagel-säule getrennt wurde. Als Mittel von sieben quantitativen Bestimmungen wurde das Verhältnis der Komponenten, umgerechnet auf Fructose wie 1:5,3:1,07 gefunden.

Die Tetramethyl-hexose zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +33,2^\circ$  (Wasser,  $c = 1$ ) und  $+23,5^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ ) sowie einen Aldosewert von 9%. Aus den Mittelwerten der in der Literatur angegebenen Drehungen der 1,3,4,6-Tetramethyl-fructose von  $+18^\circ$  und der 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose von  $+84,1^\circ$  in Chloroform errechnet sich ein Gehalt an der letzteren von 8,4%.

Die Trimethyl-hexose drehte in Wasser:  $[\alpha]_D^{20} = +35,1^\circ$  und hatte einen Aldosewert von 5,2%. Aus den Drehungswerten der 3,4,6-Trimethyl-fructose von  $+30,5^\circ$  und der 2,3,6-Trimethyl-glucose von  $+70^\circ$  oder der 2,4,6-Trimethyl-glucose von  $+72^\circ$  errechnet sich in diesem Falle ein Gehalt von Trimethyl-glucose von 11%. Wenn überhaupt die Voraussetzung zutrifft, daß ein Glucose-derivat vorliegt, scheint es so, als ob die Drehungen in Wasser nicht hinreichend genau genug bestimmt sind, um als Unterlage für die Berechnung dienen zu können.

Die Dimethyl-hexose lag mit ihren Drehungen von  $[\alpha]_D^{20} = +34,6^\circ$  (Wasser,  $c = 1$ ) und  $+40,2^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ ) bedeutend höher als diejenigen aller bekannten Dimethyl-fructosen. Der Aldosewert betrug 8%.

<sup>9)</sup> A. 572, 114 (1951).

Da die Aldoseanteile der drei Fraktionen also 9,0, 5,2 und 8% betragen, errechnet sich bei einem Verhältnis der Spaltprodukte von 1:5:1 ein Gesamtalldosewert von 6,2%, was mit dem Aldosewert, der bei der Säurehydrolyse des freien Synanthrins erhalten wurde (6,7—6,8%), gut übereinstimmt.

Das Synanthrin A ist also ein Polyfructosan der Inulinreihe, welches einen aus sechs Gliedern bestehenden Ring mit einer Seitenkette enthält. Vom Inulin unterscheidet es sich einmal dadurch, daß es anstatt aus 30 nur aus 7 Fructose-einheiten zusammengesetzt ist, vor allen Dingen aber dadurch, daß es eine Seitenkette trägt. Ein genetischer Zusammenhang zwischen dem Inulin und dem Synanthrin A etwa in dem Sinne, daß das letztere ein Abbauprodukt des ersteren sei, kann daher nicht angenommen werden. Das Synanthrin verdankt seine Bildung augenscheinlich einem anderen Wege der enzymatischen Synthese aus Mono- oder Disacchariden, vor allen Dingen der Saccharose, als er bei dem Aufbau des Inulins durchlaufen wird. Es handelt sich hier um eine ähnliche Wirkung verschiedener Enzymsysteme, wie sie bei der Stärke zur Bildung der Amylose oder des Amylopektins führt. Für die Bildung der Synanthrine haben J. S. D. Bacon und J. Edelman<sup>10)</sup> und R. Dedonder<sup>11)</sup> angenommen, daß alle in der Topinamburknolle angetroffenen Polysaccharide einen nicht reduzierenden, endständigen Glucose-rest enthalten und durch enzymatische Transfructosidation<sup>12)</sup> von aus Inulin abgebauter Fructose auf Saccharose in der Weise entstehen, daß an die Fructosehälfte der Saccharose weitere Fructosereste aggregiert werden. Diese Deutung, welche für das papierchromatographisch so leicht nachzuweisende Trisaccharid, dessen Konstitution noch unbekannt ist, zutreffen mag, kann für das Synanthrin A aus folgenden Gründen keine Geltung haben:

1. Da das Synanthrin A nach dem analytischen Befund und dem Molekulargewicht aus sieben Hexoseeinheiten besteht, von denen eine Glucose sein sollte, müßte der Gehalt an letzterer 14,3% betragen. Es wurden aber nur 6,8% gefunden.

2. Bei der Säurehydrolyse des Methylsynanthrins sollte nur Tetramethylglucose auftreten. Es wurden jedoch neben dieser Verbindung Tri- und Dimethylglucose im angenäherten Verhältnis 2:1:2 gefunden. Das Auftreten dieser beiden Verbindungen ist mit der von Bacon und Edelman gegebenen Erklärung nicht in Einklang zu bringen. Wir gelangen daher zu dem Schluß, daß der Aldosegehalt auf ein begleitendes, aber sehr schwer abtrennbares Glucosan

<sup>10)</sup> Biochem. J. 48, 123 (1951).

<sup>11)</sup> C. r. 232, 1134, 1442 (1951).

<sup>12)</sup> Biochem. J. 49, 529 (1951).

zurückzuführen ist, das im Falle des Synanthrins A aus einem dreigliedrigen Ringsystem mit zwei Seitenketten besteht, wie es ähnlich, aber nur aus Fructoseresten bestehend, beim Secalin<sup>13)</sup> angetroffen wurde. Wir werden in dieser Auffassung bestärkt durch die immer wieder gemachte Erfahrung, daß der Aldosegehalt mit fortschreitender Reinigung abzunehmen pflegt. Für das Inulin ist dies schon früher von H. H. Schlubach und H. Knoop<sup>14)</sup> festgestellt. Sie hat sich bei den zahlreichen seither untersuchten Polyfruktosanen stets bestätigt. Wir nehmen also an, daß unser Präparat vom Synanthrin A noch zu 6—7% von einem Glucosan begleitet war.

### Beschreibung der Versuche

Die sauber gewaschenen Topinamburknollen wurden durch einen Wolf gedreht, je 2—2,5 kg des Breies unter Zusatz von wenig Kalk in etwa 6 Liter siedendes Wasser eingetragen und eine Stunde gekocht. Der heiß kolierte und abgepreßte, zunächst gegen Lackmus neutral reagierende Saft begann nach 1—2-tägigem Stehen sauer zu reagieren und zu gären, wahrscheinlich Mannitgärung. Diese konnte durch Zusatz einer 5-proc. Thymollösung in Toluol zum Stillstand gebracht werden. Die Preßrückstände wurden noch einmal mit der halben Wassermenge ausgekocht. Die vereinigten Säfte wurden mit Tierkohle behandelt, heiß über Kieselgur filtriert, auf etwa ein Viertel des Volumens eingedampft, das Inulin ausgefroren und dieses nach dem Auftauen abzentrifugiert. Die überstehende Lösung schied auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol einen dunkelgraugrünen Niederschlag aus. Er wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert, das restliche Inulin durch erneutes Ausfrieren abgetrennt und durch Zusatz von Alkohol bis zu einer Konzentration von 90% das Synanthringemisch gefällt. Die Ausbeuten an Inulin und Synanthrinen, bezogen auf das Frischgewicht der Knollen, in Abhängigkeit von der Jahreszeit geht aus der folgenden Übersicht hervor:

Datum	% Inulin	% Synanthrin	% Inulin + Synanthrin
6. 10. 1949	6,6	4,6	11,2
12. 10. 1949	7,5	3,0	10,5
3. 1. 1951	0,5	7,4	8,1
20. 3. 1950	0,2	10,0	10,2

Die Veränderung des Verhältnisses Inulin:Synanthrin bildet eine Bestätigung für die Annahme von J. Edelman und J. S. D. Bacon, daß die Bildung der Synanthrine auf Kosten des Inulins erfolgt. Da nach der Papierchromatographie Herbst- und Frühjahrssynanthrine die gleiche Zusammensetzung hatten, wurden sie nicht gesondert verarbeitet.

Die Enteiweißung des Roh-synanthrins wurde durch Ionenaustauscher (vgl. die folgende Abhandlung) durchgeführt.

<sup>13)</sup> A. 540, 290 (1939).

<sup>14)</sup> A. 497, 208 (1932).

Das in der üblichen Weise in der Kälte acetylierte Synanthrin-Gemisch wurde in einer 2,5-proc. Lösung in einer Benzol-Benzin-Mischung 2:1 als leichteren, stehenden Phase und der gleichen Menge einer Methanol-Wasser-Mischung 4:1 als schwererer, wandernder Phase in der Gegenstromapparatur von E. Jantzen<sup>15)</sup> fraktioniert. Durch die Verteilung wurde zwar erreicht, daß die begleitenden Farbstoffe, welche durch fraktionierte Fällung nicht abgetrennt werden können und die Ablesungen der Drehungen sehr beeinträchtigen, durch die Apparatur bis zu den letzten Röhren durchwanderten. Nach den Mengen- und Drehungskurven zu urteilen wurde aber auch bei mehrfacher Wiederholung herausgeschnittener Fraktionen keine befriedigende Aufteilung erreicht. Da außerdem festgestellt wurde, daß eine weit einfachere und raschere Entfärbung dadurch möglich war, daß man die Acetylverbindung in einer 10-proc. Benzollösung durch eine Säule von Duolite S 30 schickte und mit Benzol nachwusch, wurde von einer weiteren Verwendung der Gegenstromverteilung Abstand genommen. Nachdem Versuche einer chromatographischen *Adsorptionstrennung* an Magnesol ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse gebracht hatten, wurde schließlich in dem von M. L. Wolfrom empfohlenen Silene EF ein geeignetes Adsorbens gefunden. Die endgültige Fraktionierung wurde deshalb wie folgt durchgeführt:

Eine Säule von 69 × 220 mm, die 200 g Silene + Kieselgur im Verhältnis 5:1 enthielt, wurde mit thiophenfreiem Benzol angefeuchtet, eine Lösung von 4 g des rohen Acetyl-synanthrins draufgegeben und mit 5 × 500 ccm einer Mischung Benzol + Äthanol 100:1 entwickelt, bis im Eluat das Erscheinen der ersten Zucker mit dem Molisch-Reagens nachgewiesen werden konnte. Nach dem Ausstoßen wurde die Säule in vier Zonen zerlegt, deren Längen im Verhältnis 1:2:3:6 standen. Es wurden erhalten in

Zone	1	2	3	4	Eluat
mg Inhalt . . . . .	576	544	660	395	1396
$[\alpha]_D^{20}$ . . . . .	-18,5°	-18,3°	-15°	-8°	+6°

Der Inhalt der Zonen 1 und 2 wurde an einer Silene-säule 30 × 230 mm erneut chromatographiert. Eingewogen wurden 1,08 g und entwickelt mit 1500 ccm Benzol-Äthanol 100:1. Die Säule wurde in 3 Zonen im Längenverhältnis 1:2:5 aufgeteilt:

Zone	1	2	3
Inhalt in mg . . . . .	185	400	316
$[\alpha]_D^{20}$ . . . . .	-22,0°	-21,0°	-19,1°

Die vereinigten Zonen 1 + 2 ließen sich durch fraktionierte Fällung ihrer benzoischen Lösungen mit Petroläther nicht weiter aufteilen. Sie wurden deshalb nach Zemplén entacetyliert. Nach der ersten Ausfällung der wässrigen Lösung mit Äthanol zeigte das Gefällte eine Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -23,8^\circ$  und die Mutterlauge  $[\alpha]_D^{20} = 20,0^\circ$ . Nach 6 weiteren Umfällungen drehte die Hauptmenge bei  $[\alpha]_D^{20} = -25,3^\circ$ , die Mutterlauge bei  $[\alpha]_D^{20} = -22,2^\circ$ . Eine andere Präparation drehte nach 4 Umfällungen bei  $[\alpha]_D^{20} = -24,8^\circ$ .

<sup>15)</sup> DECHEMA-Monographie 48, (1932).

[Die Drehungen bei der Säurehydrolyse in n-Schwefelsäure bei 20° betragen nach Stunden:

1 -21°	4 -37°	5½ -44°	7 -50°	24 -73°
-----------	-----------	------------	-----------	------------

Als Halbumsatzzeit unter Normalbedingungen wurde gemessen:

Zeit in Minuten . . . . .	103	182	244	313	380	532
% Spaltung . . . . .	14,99	27,4	37,3	43,5	51,2	63,0

Hieraus Halbumsatzzeit durch graphische Interpolation: 370 Min.

Aldosewerte bei der Säurehydrolyse:

Zeit in Stunden	0	2½	6½	23	26
Synanthrin A . . . . .	0,2	2,9	5,1	8,6	8,5
Fructose . . . . .	0,8	0,9	1,0	1,8	1,8

Der in der üblichen Weise aus der Acetylverbindung erhaltene Trimethyl-äther drehte bei  $[\alpha]_D^{20} = -31,4^\circ$  (Chloroform)  $\text{OCH}_3$  ber. 45,6, gef. 44,9. Nach 27-stündigem Erwärmen auf 85° mit 1-proc. Oxalsäure in 70-proc. alkohol. Lösung änderte er mit  $\alpha = +0,345^\circ$  seine Drehung nicht mehr. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Gemisch wurde nach der Methode von H. H. Schlubach und A. Heesch an einer Silicagel-säule chromatographiert. Als Mittel von 7 quantitativen Bestimmungen wurden erhalten: Dimethyl-hexosen: Trimethyl-hexosen: Tetramethyl-hexosen: 44,4:251,1:53,9, auf Fructosen umgerechnet: 38,4:203,5:41. Das Hexosenverhältnis ist also: 1:5,3:1,07.

Die Tetramethyl-hexose hatte die folgenden Eigenschaften:  $[\alpha]_D^{20} = +33,2^\circ$  (Wasser);  $= +23,5^\circ$  (Chloroform);  $n_D^{20} = 1,4563$ ; Aldosewert: 9,0%;  $\text{OCH}_3$  ber. 52,5, gef. 52,94.

Bei der Trimethyl-hexose wurden die folgenden Werte gemessen:

$[\alpha]_D^{20} = +35,1^\circ$  (Wasser);  $= +33^\circ$  (Chloroform);  $n_D^{20} = 1,4692$ ; Aldosewert: 5,2%;  $\text{OCH}_3$  ber. 41,9, gef. 41,83.

Das aus der Trimethyl-hexose dargestellte Osazon schmolz nach einmaligem Umkristallisieren bei 79—80° und erwies sich somit als das Osazon der 3,4,6-Tri-methylfructose.

Bei der Dimethyl-hexose wurden gefunden:

$[\alpha]_D^{20} = +34,6^\circ$  (Wasser);  $= +40,2^\circ$  (Chloroform);  $n_D^{20} = 1,4795$ ; Aldosewert: 8%;  $\text{OCH}_3$  ber. 29,8, gef. 28,77.

Die Konzentration betrug bei allen Drehungen  $c = 1$ .

## Enteweißung eines Pflanzensaftes durch Ionenaustauscher

Von *Hans Heinrich Schlubach* und *Peter Hauschildt*

Die Anwendung von Ionenaustauschern auf Harzbasis hat zur Entfernung ionischer Bestandteile aus Zuckerrohr- oder Zuckerrübensäften eine ständig wachsende technische Bedeutung gewonnen. So konnten mit ihrer Hilfe 94% der anorganischen und 83% der organischen Nichtzucker-Bestandteile entfernt und die Zuckerausbeuten von 91,3 auf 98,9% gesteigert werden<sup>1)</sup>. Da bei der üblichen Scheidung und Saturation mit den Calciumverbindungen auch beträchtliche Mengen von Eiweißstoffen ausfallen, wurde hierbei einer Verfolgung der Enteweißung keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Bei der Untersuchung von Pflanzensäften auf Polyfructosane hat sich regelmäßig die Aufgabe ergeben, bei der Aufreinigung zunächst die z. B. bei den Getreidearten recht bedeutenden Mengen der begleitenden Einweißstoffe zu entfernen. Dies geschah bisher gewöhnlich durch ihre Ausfällung mit basischem Bleiacetat. Da die Anwendung dieses Mittels eine Reihe von Nachteilen mit sich bringt, die durch die Schwerlöslichkeit des Bleiacetats und die infolgedessen notwendig werdenden großen Flüssigkeitsmengen sowie die Entbleiung mit Schwefelwasserstoff bedingt sind, lag die Frage nahe, ob es nicht möglich ist, durch eine passende Auswahl von Ionenaustauschern das gleiche Ziel auf einem einfacheren Wege zu erreichen. Da die in dem Pflanzenmaterial enthaltenen Eiweißstoffe basischer, neutraler oder saurer Natur sein konnten, war eine Kombination von Kationen- und Anionenaustauschern vorzusehen. Bei den ersteren mußte beachtet werden, daß nicht durch die H-Ionen-Katalyse eine hydrolytische Spaltung der gegen Säuren sehr empfindlichen Polyfructosane eintrat.

Als Untersuchungsobjekt haben wir das rohe Synantringemisch gewählt, wie es aus dem Preßsaft der Topinamburknollen nach Entfernung des Inulins durch Ausfrieren und Ausfällung mit 90-proc. Alkohol anfällt<sup>2)</sup>.

Die graugrüne Substanz hatte einen nach Dumas bestimmten Stickstoffgehalt von 1,51%, einen Aschengehalt von 4,1% und einen Reduktionswert nach Bertrand, bezogen auf Fructose = 100 von 3,6%.

<sup>1)</sup> Ion Exchange. Theory and Application, Frederick C. Nachod, Academic Press Inc. 1949, 327.

<sup>2)</sup> Vgl. A. 577, 47 (1952).



Als Austauscher standen zur Verfügung die Amberlite der Roehm und Haas Co., Philadelphia:

Kationenaustauscher: I.R.C.-50 (schwach sauer) und I.R.-100 (stark sauer).

Anionenaustauscher: I.R.-4 B (schwach basisch) und I.R.A.-400 (stark basisch).

Die Kationenaustauscher wurden mit 1,5 n-Salzsäure, der I.R.-4 B mit 4-proc. Natriumcarbonatlösung, der I.R.A.-400 mit 4-proc. Natronlauge aktiviert.

Die Länge der Säule betrug, wenn nicht anders bemerkt, 40 cm, ihr Durchmesser 1,1 cm.

Die gebrauchten Abkürzungen bedeuten:

Z = Menge der Zuckerlösung in  $\text{cm}^3$ .

$p_{\text{H}^+}^{\text{W}}$  =  $p_{\text{H}^+}$  des Waschwassers vom Austauscher nach abgeschlossener Regenerierung.

$p_{\text{H}^+}^{\text{F}}$  =  $p_{\text{H}^+}$  der Zuckerlösung nach Durchlaufen des Austauschers.

D = Menge der Zuckerlösung in  $\text{cm}^3$  die in einer Minute von der Säule abtropft.

V. Z. = Zeitdauer, in der sich die Lösung in der Säule befindet. Der Berechnung der Verweilzeit liegt zugrunde, daß 40  $\text{cm}^3$  Säuleninhalt im betriebsfertigen Zustande 15  $\text{cm}^3$  an Flüssigkeit enthielten.

Die qualitative Prüfung auf Eiweiß erfolgte durch Kochen von 2  $\text{cm}^3$  Zuckerlösung während einer Minute mit 2  $\text{cm}^3$  einer 0,1-proc. Ninhydrinlösung. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs wurde teils nach der Methode von Dumas, teils nach Kjeldahl durchgeführt, nach der letzteren stets bei Werten unter 0,15%.

Es wurde zunächst die enteweißende Wirkung der einzelnen Austauscher ohne Rücksicht auf eine etwaige hydrolytische Spaltung verfolgt:

#### Versuch 1

7,5 g Synanthrin in 150  $\text{cm}^3$  Wasser. Kationenaustauscher I.R.C.-50.  
Hydrogenform.

Z	$p_{\text{H}^+}^{\text{W}}$	$p_{\text{H}^+}^{\text{F}}$	D	V. Z.
	3,8			
50		2,8	0,5	30
100		2,4		
150		2,6		

N = 0,57%

#### Versuch 2

7,5 g Synanthrin in 150  $\text{cm}^3$  Wasser. Kationenaustauscher I.R.-100.  
Hydrogenform.

Z	$p_{\text{H}^+}^{\text{W}}$	$p_{\text{H}^+}^{\text{F}}$	D	V. Z.
	6,2			
50		2,1	0,75	23
100		2,0		
150		2,2		

N = 0,17%

Erwartungsgemäß ist die enteiweißende Wirkung des I.R.-100 eine weit stärkere als diejenige des I.R.C.-50.

Versuch 3  
5 g Synanthrin in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Anionenaustauscher I.R.-4B.  
Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	7,3	9,3	0,5	30
100		9,4		
N = 1,27%				

Versuch 4  
5 g Synanthrin in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Anionenaustauscher I.R.A.-400.  
Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	5,8	11,7	0,5	30
100		12,0		
N = 0,87%				

Die Wirkung der Anionenaustauscher ist eine schwächere als diejenige der Kationenaustauscher, diejenige des I.R.A.-400 stärker als die des I.R.-4B.

Es wurde nun die kombinierte Wirkung von Kationen- und Anionen-austauschern unter Berücksichtigung der hydrolytischen Wirkung der ersteren verfolgt:

Versuch 5  
7,5 g Synanthrin in 150 cm<sup>3</sup> Wasser.  
a) Kationenaustauscher I.R.C.-50. Hydrogenform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	4,2	2,6	1,75	8
100		2,6		
150		2,6		
N = 0,55%				

b) Anionenaustauscher I.R.-4B. Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	7,1	7,9	1,75	8
100		7,9		
N = 0,28; R.W. = 4,8%				

## Versuch 6

7,5 g Synanthrin in 150 cm<sup>3</sup> Wasser

a) Kationenaustauscher I.R.C.-50. Hydrogenform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
	5,7			
50		2,6	1	15
100		2,6		
150		2,6		

N = 0,61%

b) Anionenaustauscher I.R.A.-400. Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
	6,3			
50		8,1	1	15
100		8,1		

N = 0,27%; R.W. = 4,6%

## Versuch 7

7,5 g Synanthrin in 150 cm<sup>3</sup> Wasser.

a) Kationenaustauscher I.R.-100. Hydrogenform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
	5,0			
50		1,8	2,5	6
100		1,9		

Zur Verminderung der hydrolytischen Wirkung wurde die Säule mit einem Eiswasser-Kühlmantel umgeben.

b) Anionenaustauscher I.R.-4 B. Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
	7,9			
50		4,6	2,5	6
100		4,6		

N = 0,17%; R.W. = 7,5%

## Versuch 8

7,5 g Synanthrin in 150 cm<sup>3</sup> Wasser.

a) Kationenaustauscher I.R.-100. Hydrogenform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
	5,6			
50		1,9	2	7,5
100		1,9		
150		1,8		

N = 0,2%

## b) Anionenaustauscher I.R.A.-400. Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	6,3	8,5	2	7,5
100		8,7		

$$N = 0,07\%; R.W. = 7,4\%$$

Wie aus den Versuchen 5—8 hervorgeht, wird zwar bei Einsatz des I.R.C.-50 der Reduktionswert nur wenig erhöht, dafür bleibt aber der Stickstoffgehalt zu hoch. Durch die Kombination I.R.-100 und I.R.A.-400 wird er stark herabgesetzt bei nur mäßiger Erhöhung des Reduktionswertes.

Es wurde die Wirkung einer Umkehrung des Versuches 8 untersucht.

## Versuch 9

7,5 g Synanthrin in 150 cm<sup>3</sup> Wasser.

## a) Anionenaustauscher I.R.A.-400. Hydroxylform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	5,8	11,9	1	15
100		12,0		
150		12,1		

$$N = 0,85\%$$

## b) Kationenaustauscher I.R.-100. Hydrogenform.

Z	p <sub>H</sub> W	p <sub>H</sub> F	D	V. Z.
50	5,6	2,3	1	15
100		2,1		

$$N = 0,09\%; R.W. = 6,9\%$$

Wie ersichtlich sinkt der p<sub>H</sub>F-Wert nicht so tief wie bei Versuch 8. Bei annähernd der gleichen Erniedrigung des Stickstoffwertes wird der Reduktionswert infolgedessen weniger erhöht.

## Versuch 10

Da die Kombination I.R.A.-400 und I.R.-100 also die günstigsten Ergebnisse gebracht hatte, wurde versucht, ob eine Mischung der beiden Komponenten eine weitere Verringerung der hydrolytischen Wirkung ermöglicht.

In einer Säule von 150 cm Länge wurde deshalb zunächst eine Schicht von 15 cm Länge von I.R.A.-400 eingebracht, darauf eine Schicht von 120 cm Länge

einer Mischung I.R.A.-400 mit I.R.-100 im Verhältnis 3:1, endlich eine Schicht von 15 cm Länge von I.R.A.-400. 10 g Synanthrin in 200 cm<sup>3</sup> Wasser.

Z	pH <sub>F</sub>	D	V. Z.
50	7,3	2	30
100	7,3		
150	7,2		
200	7,2		

N = 0,07%; R.W. = 7,3%

### Versuch 11

Da die Kombination I.R.A.-400 mit I.R.C.-50 und I.R.-100 die besten Ergebnisse gebracht und eine Mischung der Komponenten keine Minderung der hydrolytischen Wirkung bewirkt hatte, wurde die Synanthrinlösung in der folgenden Reihenfolge durch fünf Austauschersäulen laufengelassen:

I.R.A.-400; I.R.C.-50; I.R.A.-400; I.R.-100; I.R.A.-400. 210 g Synanthrin in 4200 cm<sup>3</sup> Wasser.

Säule

- I I.R.A.-400.  
Länge 45 cm; Durchmesser 4,9 cm; Inhalt 847 cm<sup>3</sup>; 347 g Harz (trocken); Flüssigkeitsinhalt 270 cm<sup>3</sup>.
- II I.R.C.-50.  
Länge 36 cm; Durchmesser 4,9 cm; Inhalt 659 cm<sup>3</sup>; 305 g Harz; Flüssigkeitsinhalt 250 cm<sup>3</sup>.
- III I.R.A.-400.  
Länge 35 cm; Durchmesser 4,9 cm; Inhalt 659 cm<sup>3</sup>; 270 g Harz; Flüssigkeitsinhalt 210 cm<sup>3</sup>.
- IV I.R.-100.  
Länge 29 cm; Durchmesser 4,9 cm; Inhalt 546 cm<sup>3</sup>; 234 g Harz; Flüssigkeitsinhalt 200 cm<sup>3</sup>.
- V I.R.A.-400.  
Länge 35 cm, Durchmesser 4,9 cm; Inhalt 659 cm<sup>3</sup>; 270 g Harz; Flüssigkeitsinhalt 210 cm<sup>3</sup>.

Durchsatz in cm<sup>3</sup> pro min. : 80 cm<sup>3</sup>.

Verweilzeit im I.R.C.-50 : 3 Min.

Verweilzeit im I.R.-100 : 2,5 Min.

Ausbeute aus 210 g Rohsynanthrin 132 g = 66%. N = 0,05%; R.W. = 5,3%. Aschengehalt: unwägbar.

Bei der Durchgabe der Synanthrinlösungen durch die Austauscher werden die anfangs tief dunkel gefärbten Lösungen sowohl durch die Kationen- wie auch durch die Anionenaustauscher aufgehellt. Wenn so eine vollständige Entfärbung nicht gelingt ist sie durch Anwendung des Entfärbers Duolite S-30 leicht zu erreichen. Die Stickstoff- und Reduktionswerte werden durch ihn nicht verändert.

## Untersuchungen über Acetylene VI<sup>1)</sup>:

### Die Reaktion der Acetylene mit Persäuren. Acetylenoxyde

Von *Hans Heinrich Schlubach* und *Volker Franzen*

Die Acetylene erweisen sich in einigen Fällen, z. B. gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff, als reaktionsfähiger als die entsprechenden Äthylene. Denn es ist möglich, auch mit vergifteten Katalysatoren die ersteren zu hydrieren, denen gegenüber die letzteren sich refraktär verhalten. Umgekehrt finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele dafür, daß Halogene an Olefine wesentlich leichter angelagert werden als an Acetylene. So wird im Allyl-acetylen Brom zunächst an die Doppelbindung addiert<sup>2)</sup>:



Ein ähnlicher Unterschied besteht bei der Anlagerung von Sauerstoff mittels Persäuren. Denn während es durch P. Prileshajew<sup>3)</sup> schon lange nachgewiesen ist, daß Olefine schon bei 0° ganz glatt und quantitativ Sauerstoff anlagern und Äthylenoxyde bilden, haben J. Boeseken und G. Slooff<sup>4)</sup> in der einzigen bisher erschienenen Untersuchung über die Einwirkung von Persäuren auf Acetylene festgestellt, daß die drei von ihnen gewählten Acetylen-carbonsäuren sich nur sehr langsam umsetzen und ein Gemisch von Säuren ergeben. Sie erwähnen, daß Phenylacetylen mit Peressigsäure nicht zur Reaktion zu bringen ist, während Prileshajew in einer kurzen Notiz bemerkt, mit Benzopersäure in Äther den Methyl-ester der Phenylessigsäure erhalten zu haben.

Um zunächst eine Übersicht über die Reaktionsfähigkeit von Acetylenen mit Persäuren zu gewinnen, wurde bei 19 verschiedenen substituierten Acetylenen der Verbrauch von Benzopersäure unter sonst gleichen Bedingungen verfolgt. Es wurden hierbei die Zeiten gemessen, in denen von 1 Mol Acetylenverbindung gerade 1 Mol Persäure verbraucht wurde. Da Vorversuche ergaben, daß die Umsetzung bei 0° nur äußerst langsam erfolgt, wurden die Messungen bei 45° durchgeführt. Der bei dieser Temperatur eintretende Selbstzerfall der Benzopersäure wurde in Blindversuchen ermittelt und berücksichtigt. Da die Dialkylacetylene am raschesten reagieren, wurde der Zeitwert des Dipropyl-acetylens als Einheit gewählt. Absolute Zahlenwerte anzugeben erscheint unzweckmäßig, da insbesondere bei den langsam reagierenden Acetylenen die eintretenden Folgereaktionen Persäure verbrauchen. Aus diesem Grunde wurden

<sup>1)</sup> V. Mittlg., A. 573, 115 (1951).

<sup>2)</sup> Ch. Prevost, P. Souday und J. Chauvellier, Bull. Soc. [5] 18, 714 (1951).

<sup>3)</sup> C. 1911, 1, 1281.

<sup>4)</sup> Rec. 49, 95 (1930).

auch bei diesen letzteren geringere Umsätze gemessen und der Verbrauch auf 1 Mol Persäure extrapoliert.

Wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Umsetzung des Dipropyl-acetylen als dimolekulare Reaktion erfolgt, so erhält man bei  $+45^{\circ}$  eine Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größenordnung  $k = 4 \cdot 10^{-4}$ . Im Vergleich hierzu beträgt die Konstante für das Propyl-butyl-äthylen<sup>5)</sup> bei  $25,8^{\circ} k = 1,05 \cdot 10^{-1}$ . Die Reaktion mit den Acetylenen erfolgt mithin etwa 1000-mal langsamer als mit den Äthylenen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von doppelten und dreifachen Bindungen ist es also möglich die ersteren mit Persäuren bei  $0^{\circ}$  in Epoxyde überzuführen ohne daß die letzteren angegriffen werden.

Acetylen	$\infty$	Propargylalkohol	8
Propyl-acetylen	7	Octin-4-ol-3	0,85
Phenyl-acetylen	38	Butin-2-diol-1,4	1,4
Dipropyl-acetylen	1	Hexin-3-diol-1,5	1
Phenyl-propyl-acetylen	1,1	Hexadiin-2,4-diol-1,6	5
Diphenyl-	10	Butin-2-diol-1,4-diacetat	21
Dimethyl-	8	Butin-2-diol-1,4-tetraäthyl-acetal	$\infty$
Diphenyl-di-	15	Octin-4-on-3;1,4-Dichlorbutin-2	$\infty$
Diphenyl-tri-	45	Propargylbromid	$\infty$

Wie besonders an den Paaren Octin-4 und Octin-4-ol-3 und Hexadiin-2,4 und Hexadiin-2,4-diol-1,6 ersichtlich, wird die Reaktionsfähigkeit durch Alkylsubstitution und benachbarte Hydroxylgruppen erhöht. Phenylgruppen setzen sie herab, eine Konjugation von Acetylengruppen wirkt gleichartig. Acetalgruppen, Keto- und Halogen in Nachbarschaft heben sie praktisch vollständig auf. Es besteht also eine ähnliche Konstitutionsabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von Acetylenverbindungen gegenüber Benzopersäure, wie sie von D. Swern<sup>5)</sup> bei den Olefinen beobachtet worden ist.

Für ihre Deutung hat dieser Forscher angenommen, daß eine erhöhte Elektronendichte die Reaktionsfähigkeit steigere. Demnach sollte eine Sauerstoffaddition ebenso wie eine solche der Halogene bei den Acetylenen leichter erfolgen als bei den Äthylenen. Es ist aber das Umgekehrte der Fall. Sie ist also mit den experimentellen Befunden nicht vereinbar. Man gelangt aber zu einer befriedigenden Deutung, wenn man annimmt, daß für die Additionsfähigkeit von Sauerstoff wie von Halogen an Mehrfachbindungen der Grad der Polarisierbarkeit maßgebend ist. Die Addition sollte demnach um so leichter erfolgen, je stärker die Mehrfachbindung polarisiert ist. Aus den Spektren der Polyacetylene<sup>6)</sup> ist nun geschlossen worden, daß die Acetylenbindung ein erschwertes Auftreten polarer Strukturen bedingt. Es sollten also alle Reaktionen, die eine Polarisierung zur

<sup>5)</sup> Am. Soc. 69, 1602 (1947).

<sup>6)</sup> A. 573, 110 (1951).

Voraussetzung haben, bei den Acetylenen gegenüber den Äthylenen erschwert sein. Diese Deutung findet in dem Verhalten der Acetylene gegenüber Persäuren wie gegenüber Halogenen eine Bestätigung.

Da gefunden war, daß Dialkyl- und Alkyl-phenyl-acetylene am leichtesten reagieren, wurde der Reaktionsverlauf am Dipropyl-, Dibutyl- und Phenyl-butyl-acetylen näher verfolgt. Im allgemeinen wurden alle Umsetzungen mit 10-proc. destillierter Peressigsäure durchgeführt. Es ergab sich, daß die Reaktion auch nach tagelangem Stehen nach dem Verbrauch von 3 Mol Peressigsäure auf eine Acetylenbindung zum Stillstand kommt. Das gleiche ist bei der Einwirkung von Perbenzoesäure in Chloroform der Fall. Der Verbrauch von drei Molen Persäure weist darauf hin, daß die Reaktion unter Bildung von Säuren abläuft. In der Tat erhält man nach ihrer Beendigung nur saure, in Bicarbonat lösliche Verbindungen. Um eine bequeme Trennung des Reaktionsgemisches durch fraktionierte Destillation zu erreichen, wurde es mit Methanol verestert.

Aus dem Dipropyl-acetylen wurde neben viel Buttersäuremethylester ein zweiter bei 62°/10 siedender Ester der Zusammensetzung  $C_8H_{16}O_2$  und dem durch Titration mit Natronlauge festgestellten Molekulargewicht 150 erhalten. Es handelt sich also um den Methylester einer Säure  $C_7H_{14}O_2$ . Da Brechungsindex und Siedepunkt etwas unterhalb derjenigen der Önanthensäure liegen, muß es sich um eine verzweigte Säure handeln, bei denen bekanntlich beide Konstanten etwas unterhalb derjenigen der normalen, unverzweigten Säure zu liegen pflegen. Bei der Verseifung des Esters wurde eine Säure von  $M = 130$  erhalten, deren Siedepunkt mit demjenigen der  $\alpha$ -Äthylvaleriansäure vollständig übereinstimmt.

Abweichend von den Beobachtungen von J. Boeseken und G. Slooff, daß bei der Einwirkung von Peressigsäure lediglich eine Spaltung am Orte der Acetylenbindung eintritt, wurde hier eine zweite Reaktion festgestellt, die unter Umlagerung und Abspaltung eines Kohlenstoffatoms erfolgt. Damit findet auch das schon von den holländischen Forschern beobachtete Auftreten von Ameisensäure seine Erklärung. Denn bei einem Verbrauch von 3 Mol Persäure kann das abgespaltene Kohlenstoffatom kaum anders als in Form dieser Säure erscheinen. Die Ausbeuten an den Säuren sind schwankende. Jedoch macht die durch direkte Spaltung entstehende Säure stets über die Hälfte aus.

Ganz analog verläuft die Einwirkung von Peressigsäure auf Dibutyl-acetylen. Neben Valeriänsäure, die in einer Ausbeute von 60% isoliert werden konnte, wurde der Methylester einer Säure vom Sdp. 90°/10, dem Molekulargewicht 174 und der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O_2$  erhalten, entsprechend einer Säure  $C_9H_{18}O_2$ . Siedepunkt und Brechungsindex weisen auch hier darauf hin, daß es sich um eine verzweigte Säure handelt.



Bei der Einwirkung von 3 Mol Peressigsäure auf Phenyl-butyl-acetylen wurde neben 65% Benzoesäuremethylester und Valeriansäure eine bei 99–104°/0,03 siedende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}O_2$  und dem Molekulargewicht 192 erhalten. Es lag der Methylester einer Phenyl-valeriansäure vor.

Nach Feststellung der Endprodukte der Reaktion wurde versucht, um Einblick in ihren Mechanismus zu gewinnen, Zwischenprodukte zu fassen. Da der erste Reaktionsschritt offenbar die höchste Aktivierungsenergie benötigt, bestand nur bei einer unvollständigen Einwirkung von Peressigsäure Aussicht, diesen zu fassen. Es wurde daher Dibutyl-acetylen mit nur 0,8 Mol Peressigsäure umgesetzt und das Reaktionsgemisch nach Entfernung saurer Bestandteile durch fraktionierte Destillation zerlegt. Nachdem unverändertes Dibutyl-acetylen übergegangen war, folgte bei einem Siedepunkt von 42°/0,01 eine Fraktion von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  und dem Molekulargewicht 156 (ber. 154). Es war mithin vom Dibutylacetylen 1 Atom Sauerstoff aufgenommen worden. Diese Verbindung zeigt im Ultraviolett eine Bande bei 2230 Å,  $\epsilon = 9650$ . Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Tetranitromethan wird gelb gefärbt. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurde nach längerem Stehen eine bei 218° schmelzende Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung dem Eintritt von 2 Mol Dinitrophenylhydrazin unter Austritt von Wasser entspricht.

Eigenartig ist ihr Verhalten bei der Hydrierung. Mit Platinoxyd in Äthanol wurde ein Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Produkt hatte die Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O$  und den Sdp. 44°/0,01. Es zeigte aber nicht die Eigenschaften eines Äthylenoxydes. Denn es wurde durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäure oder Natronlauge nicht verändert. Ebenso wenig ließ sich mit verd. Schwefelsäure eine Isomerisierung zu einem Keton erreichen. Bei einem Präparat, das durch mehrfache Destillation bis zur optischen Konstanz besonders sorgfältig gereinigt war, wurden zwei Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt bildete ein bei 90° schmelzendes Dinitrophenylhydrazon, dessen Kohlenstoffgehalt unter demjenigen der Ausgangsverbindung lag. Augenscheinlich war bei der mehrfachen Destillation eine Umlagerung unter Kohlenstoffabspaltung eingetreten. Auch bei längerem Stehen an der Luft verändert sich die Verbindung  $C_{10}H_{18}O$ , Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nehmen ab. Nach Behandlung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisen-III-chlorid, mit dem Äthylenoxyde lebhaft reagieren, wurde sie unverändert zurückgewonnen. Beim Erhitzen mit Sodalösung auf 100° beginnt sie nach einigen Stunden Fehlingsche Lösung zu reduzieren. Mit Essigsäure tritt in der Wärme keine Veränderung ein, aber auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure erfolgt sofort Dunkelfärbung und Polymerisation.

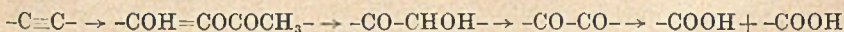
In analoger Weise wurde aus dem Dipropyl-acetylen eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_8H_{14}O$  vom Sdp.  $75^\circ/15$ , dem  $n_D^{20} = 1,4410$  und einer Absorptionsbande bei  $2220 \text{ \AA}$  bei einer Extinction von 10700 erhalten. Sie nahm ein Mol Wasserstoff auf und bildete ein öliges Dinitrophenylhydrazon. In ihren Eigenschaften war sie verschieden von dem isomeren Octin-4-ol-3 und auch von dem zum Vergleich hergestellten Octin-4-on-3. Um einen Acetylen-äther kann es sich ebenfalls nicht handeln, da diese bei der Hydrierung zwei Mol Wasserstoff aufnehmen und in gesättigte Äther übergehen.

Auch durch Einwirkung von 0,8 Mol Peressigsäure auf ein Mol Phenyl-butyl-acetylen konnte ein Anlagerungsprodukt von einem Atom Sauerstoff von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{14}O$  und dem Sdp.  $68^\circ/0,05$ , isoliert werden. Bei der Hydrierung nahm es zwei Mol Wasserstoff auf, das Hydrierungsprodukt bildete mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein gut kristallisierendes Hydrazon.

Bei der Einwirkung von Peressigsäure auf Butyl-acetylen konnte kein Zwischenprodukt gefaßt werden. Der erste Reaktionsschritt erfolgt hier zu langsam, als daß sich das Primärprodukt ansammeln könnte.

Alle diese Reaktionen führen zu dem Schluß, daß bei den Primärprodukten Vertreter eines neuen Typs von Verbindungen vorliegen. Wenn auch ihre Konstitution noch nicht in durchsichtiger Weise bewiesen werden konnte, ist doch die Annahme eines Acetylenoxydes die zunächstliegende. Die zunächst eigenartig anmutende Struktur der Acetylenoxyde findet ihr Analogon in der kürzlich von J. Nunn<sup>7)</sup> aufgefundenen Sterulensäure, die einen Cyclopropenring enthalten soll.

J. Boeseken und G. Sloof haben für die Einwirkung der Peressigsäure auf die von ihnen untersuchten Acetylen-carbonsäuren das folgende Reaktionsschema aufgestellt:



Wenn dieses Schema auch für die Dialkyl-acetylene zutrifft, sollten im Verlaufe der Reaktion Acyloine gebildet werden, die durch ihr Reduktionsvermögen leicht zu erkennen sind. In der Tat erhält man bei der Einwirkung von 0,8 Mol Peressigsäure auf Dibutyl-acetylen nach Abtrennung der Säuren und der Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  eine bei  $88^\circ/0,01$  siedende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_3$ , welche Fehlingsche Lösung stark reduziert, neutral reagiert, aber beim Kochen mit Natronlauge Hydroxylionen verbraucht. Katalytisch erregter Wasserstoff wird nicht aufgenommen. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali wird eine gelbe Flüssigkeit vom Sdp.  $86^\circ/0,01$  und der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O_2$  gebildet.

<sup>7)</sup> Chem. Soc. 1952, 313.



Zusammenfassend läßt sich also sagen: Der Primärschritt der Einwirkung von Persäuren auf Acetylene besteht wie bei den Äthylenen in der Anlagerung von 1 Atom Sauerstoff. Während aber bei den letzteren die Reaktion bei den gebildeten Äthylenoxyden Halt macht, addieren die aus den ersteren gebildeten Acetylenoxyde leicht weiter Sauerstoff unter teilweiser Umlagerung und Beteiligung des Lösungsmittels und Anfall von Carbonsäuren als Endprodukten.

### Beschreibung der Versuche

#### Bestimmung des Gesamtverbrauches an Peressigsäure

0,4718 g und 0,6313 g Dipropyl-acetylen wurden in 50 ccm einer etwa 10-proc. Peressigsäure gelöst und im Thermostaten bei 45° gehalten. Alle 2 Stunden wurde der Peressigsäure-Verbrauch durch Titration einer Probe mit Kaliumjodid und Thiosulfat bestimmt. Nach 14 Stunden war der Verbrauch genau so groß geworden wie in dem mitlaufenden Blindversuch. Die Abnahme wurde weitere 48 Stunden verfolgt. Sie lief dem Blindversuch weiterhin parallel.

0,4718 g verbrauchten 1,05 g Peressigsäure. Ber. 3 Mol: 1,01 g.

0,6313 g verbrauchten 1,35 g Peressigsäure. Ber. 3 Mol: 1,34 g.

#### Endprodukte der Einwirkung von Peressigsäure

20,0 g Dipropyl-acetylen wurden mit 3,2 Mol einer 12-proc. Peressigsäure 7 Tage im Thermostaten bei 45° stehengelassen. Die Persäure war dann verbraucht. Die Essigsäure wurde i. V. entfernt, der Rückstand in Bicarbonatlösung vollständig gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die obere Schicht abgehoben. Sie wurde mit viel wasserfreiem Methanol und 1 ccm Schwefelsäure 5 Stunden am Rückfluß gekocht, der überschüssige Alkohol abdestilliert, mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Bei 102° ging Buttersäuremethylester über. Bei 62°/10 folgte eine zweite Fraktion.  $n_D^{20} = 1,4110$ .



Ber. C 66,58

H 11,00

M 144

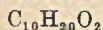
Gef. » 66,31

» 10,84

» 150

Der Ester wurde mit Natronlauge verseift und die freie Säure destilliert. Sdp. 209°. M ber. 130, gef. 127.

20,0 g Dibutyl-acetylen wurden ebenso mit 3,2 Mol Peressigsäure behandelt und wie oben aufgearbeitet. Zuerst destillierte Valeriansäure-methylester vom Sdp. 127° und  $n_D^{20} = 1,3969$  über. Dann folgte eine Fraktion vom Sdp. 90°/10 und  $n_D^{20} = 1,4220$ .



Ber. C 69,65

H 11,4

M 172

Gef. » 69,40

» 11,2

» 174

Ausbeute an Valeriansäure-ester 12,2 g; Ester  $C_{10}H_{20}O_2$  4,0 g.

15 g Phenyl-butyl-acetylen wurden mit 3,2 Mol Peressigsäure behandelt und wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation ging zuerst bei 55°/13 Valeriansäure-

methylester über, anschließend 4,5 g Benzoesäure-methylester bei 56°/0,4, endlich bei 99—104°/0,3 ein Methylester von  $n_D^{20} = 1,4983$ .

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber. C 75,0	H 8,33	M 192
	Gef. » 74,8	» 8,58	» 192

### Zwischenprodukte der Einwirkung von Peressigsäure

10,0 g Dibutyl-acetylen wurden mit 0,8 Mol einer 12-proc. Peressigsäure versetzt und bei 20° stengelassen. Als nach 3 Tagen die Persäure verbraucht war, wurde die überschüssige Essigsäure bei 20° i. V. entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und die obere Schicht abgehoben. Sie wurde zweimal mit Sodalösung gewaschen und das gelbliche Öl nach dem Trocknen destilliert. Zuerst gingen 3 g unverändertes Dibutyl-acetylen über. Dann folgte eine bei 42°/0,01 siedende gelbliche, Fehlingsche Lösung nicht reduzierende Fraktion. Durch wiederholte Destillation wurde sie farblos erhalten.  $n_D^{20} = 1,4441$ ;  $d = 0,8625$ .

$C_{10}H_{18}O$	Ber. C 78,0	H 11,70	M 154 (Beckmann)
	Gef. » 78,2	» 12,07	» 156

Der Rest ging bei 88—92°/0,01 über.  $n_D^{20} = 1,4340$ .

$C_{12}H_{22}O_3$	Ber. C 67,20	H 10,38
	Gef. » 67,38	» 10,40

Diese Fraktion reduzierte Fehlingsche Lösung stark. Mit alkoholischem Kali wurde eine bei 86°/0,01 siedende Verbindung erhalten.  $n_D^{20} = 1,4412$ .

$C_{10}H_{20}O_2$	Ber. C 69,80	H 11,6
	Gef. » 69,79	» 11,4

5,2212 g der Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  wurden mit Platinoxid in Äthanol hydriert. Wasserstoffaufnahme für ein Mol ber. 755 ccm, gef. 750 ccm. Das Hydrierungsprodukt ging bei 44°/0,01 über.  $n_D^{20} = 1,4220$ .

$C_{10}H_{20}O$	Ber. C 76,9	H 12,80
	Gef. » 77,2	» 12,79

1,9589 g von der mehrfach destillierten Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  wurden mit Platinoxid in Äthanol hydriert. Wasserstoffaufnahme für zwei Mol ber. 550 ccm, gef. 474 ccm. Nach Zusatz von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und etwas Salzsäure zu der alkoholischen Lösung des Hydrierungsproduktes schieden sich glänzende Kristalle eines Phenylhydrazons vom Schmp. 90° ab.

Gef. C 51,25	H 5,94	N 20,58
--------------	--------	---------

1,6 g der Verbindung  $C_{12}H_{22}O_3$  wurden mit einem Überschuß von Peressigsäure versetzt und bei 45° stengelassen. Nach 5 Tagen wurde die überschüssige Essigsäure i. V. entfernt und der Rückstand mit Methanol verestert. Bei der Destillation wurde ein bei 90°/10 siedender Ester von  $n_D^{20} = 1,4220$  erhalten, der mit dem direkt gewonnenen identisch war.

10 g Phenyl-butyl-acetylen wurden mit 0,8 Mol Peressigsäure versetzt und bei 20° stengelassen. Nach Verbrauch der Persäure wurde die Essigsäure i. V. abgedampft, der Rückstand erschöpfend mit Sodalösung gewaschen und nach Trocknung destilliert. Nach unverändertem Phenyl-butyl-acetylen ging bei 68°/0,05 eine gelbe Flüssigkeit über.

$C_{12}H_{14}O$	Ber. C 82,70	H 8,05
	Gef. » 82,47	» 8,47

Bei 117°/0,05 ging eine dritte, Fehlingsche Lösung stark reduzierende Fraktion über.

Die Verbindung  $C_{12}H_{14}O$  wurde mit Platinoxid in Äthanol hydriert. Wasserstoffaufnahme ber. für zwei Mol 270 ccm, gef. 246 ccm. Das aus der Lösung erhaltene 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz auch nach wiederholter Umkristallisation unscharf bei 119°.

$C_9H_{10}O_4N_4$	Ber. C 45,40	H 4,20	N 23,50
	Gef. » 45,46	» 4,39	» 23,53

### Octin-4-on-3

In eine Lösung von 25,5 g Octin-4-ol-3 in 60 ccm Eisessig wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 13,5 g Chromtrioxyd in möglichst wenig Wasser und 40 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur 50° nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurden 200 ccm Äthor zugefügt und in viel Wasser gegossen. Die mit Bicarbonat gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete ätherische Lösung wurde destilliert. Bei 72,5°/15 ging das Octin-4-on-3 als eine stechend riechende Flüssigkeit über.  $n_D^{20} = 1,4445$ . Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurde ein Hydrazon vom Schmp. 81° erhalten.

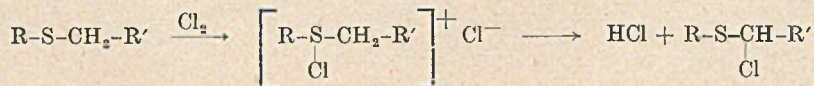
$C_{14}H_{16}O_4N_4$	Ber. C 55,30	H 5,36
	Gef. » 55,05	» 5,22

## Über die Einwirkung von Chlor auf Thioäther und Mercaptale

Von Horst Böhme und Heinz-Joachim Gran

(Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn)  
(Eingegangen am 3. Mai 1952)

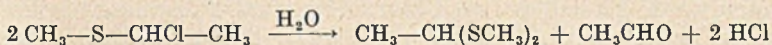
Thioäther reagieren mit Chlor im indifferenten Lösungsmittel und bei tiefer Temperatur unter Bildung der kristallinen „Sulfid-dihalogenide“, die durch schnelles Absaugen zu isolieren sind und beim anschließenden Erwärmen unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung  $\alpha$ -halogener Thioäther zerfallen<sup>1)</sup>.



Diese Reaktion ist bisher nur an einigen Beispielen untersucht worden. Es schien uns wünschenswert, sie auf Thioäther auszuweiten, in denen die dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatome verschiedenartige Substituenten tragen.

<sup>1)</sup> H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, A. 563. 54 (1949).

Zunächst haben wir die Umsetzung von Chlor und Methyläthyl-sulfid untersucht, um festzustellen, ob die Substitution in der Methyl- oder der Methylen-Gruppe erfolgt. Letzteres ist der Fall, denn aus dem Reaktionsprodukt wurde  $\alpha$ -Chloräthylmethyl-sulfid isoliert, das wir bereits früher durch Umsetzung von Acetaldehyd und Methylmercaptan mit Chlorwasserstoff gewonnen hatten<sup>1)</sup>. Der Konstitutionsbeweis ließ sich einerseits über das durch Oxydation mit Phthalmonopersäure<sup>2)</sup> erhaltene, kristalline Sulfon erbringen, das in beiden Fällen identisch war, und andererseits durch die Hydrolyseprodukte Chlorwasserstoff, Acetaldehyd und Acetaldehyd-dimethyl-mercaptopal (identifiziert als p-Nitrophenylhydrazon bzw. Disulfon).



Wahrscheinlich entsteht in erster Phase je ein Mol Chlorwasserstoff, Acetaldehyd und Methylmercaptan, und es bildet sich anschließend das in saurer Lösung beständige Mercaptopal.

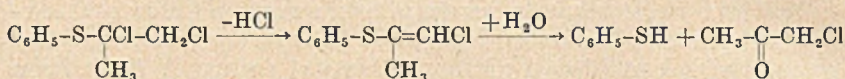
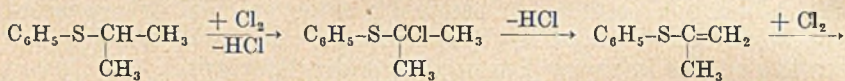
Diäthyl-sulfid lieferte bei der Einwirkung von Chlor  $\alpha$ -Chlor-diäthyl-sulfid, bei dessen Hydrolyse neben Chlorwasserstoff und Acetaldehyd Acetaldehyd-diäthyl-mercaptopal entstand. Auch beim Methyl-benzyl-sulfid erfolgte Substitution in der Methylen-Gruppe, und wir erhielten  $\alpha$ -Chlorbenzyl-methyl-sulfid<sup>3)</sup>, das bei der Hydrolyse Benzaldehyd und Benzaldehyd-dimethyl-mercaptopal lieferte (identifiziert als Dibenzal-azin bzw. Disulfon).

Von Interesse schien in diesem Zusammenhang das Verhalten von Thioäthern, die an dem zum Schwefel benachbarten Kohlenstoffatom nur ein substituierbares Wasserstoffatom gebunden haben. In Analogie zu den bisherigen Ergebnissen konnte man die Bildung  $\alpha$ -halogenerter Thioäther erwarten, deren Halogenatom an einem sekundären Kohlenstoffatom gebunden ist und die sich durch Kondensation von Ketonen mit Mercaptanen und Halogenwasserstoffen nicht gewinnen ließen. Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu haben, gingen wir zunächst von Isopropyl-phenyl-sulfid aus, das sich durch Umsetzung von Isopropylbromid und Thiophenol gewinnen ließ. Wurde diese Substanz bei  $-20^\circ$  mit einem Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zur Umsetzung gebracht, so erhielten wir nach einem Vorlauf von unverändertem Ausgangsmaterial eine Flüssigkeit, die nach der Analyse 2 Wasserstoffatome weniger enthielt als erwartet. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern ließ sich dieses Reaktionsprodukt auch

<sup>2)</sup> H. Böhme, B. 70, 379 (1937).

<sup>3)</sup> Durch Kondensation von Benzaldehyd und Methylmercaptan mit Chlorwasserstoff konnten wir diese Verbindung früher (l. c) in reiner Form nicht gewinnen.

durch längeres Erhitzen mit Wasser nicht hydrolysieren. Beide Beobachtungen deuteten darauf hin, daß es sich um einen ungesättigten, in  $\beta$ -Stellung halogenierten Thioäther handelte, der dadurch entsteht, daß das in erster Phase gebildete ( $\alpha$ -Chlor-i-propyl)-phenyl-sulfid, dessen Halogen-Atom nach allem bisher bekannten<sup>1)</sup> sehr reaktionsfähig sein dürfte, Chlorwasserstoff abspaltet; das entstehende Phenyl-(1-methyl-vinyl)-sulfid lagert eine zweite Molekel Chlor zu Phenyl-(1,2-dichlor-1-methyl-äthyl)-sulfid an, aber auch diese Verbindung spaltet Chlorwasserstoff ab und geht in Phenyl-(1-methyl-2-chlor-vinyl)-sulfid über. Die Konstitution dieses Stoffes ließ sich durch Erhitzen mit 15-proz. Salzsäure beweisen, wobei die Thioenoläther-Gruppe hydrolytisch gespalten wird. Es ließen sich Chloraceton und Thiophenol isolieren und als 2,4-Dinitrophenyl-hydraxon bzw. Diphenyl-disulfid identifizieren.

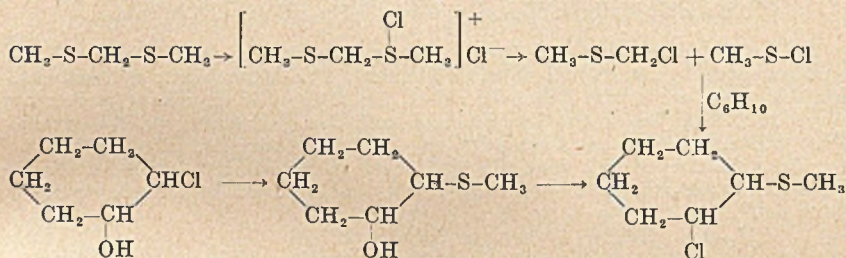


Bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure nimmt Phenyl-(1-methyl-2-chlor-vinyl)-sulfid zwei Sauerstoffatome auf und geht in das zugehörige Sulfon über. Letzteres bildete ein viskoses, im Hochvakuum destillierbares Öl, das nicht kristallisiert zu erhalten war; die Anwesenheit einer doppelten Bindung konnte durch den Verbrauch von Kaliumpermanganat-Lösung wahrscheinlich gemacht werden.

In ganz analoger Weise gelang es durch Umsetzung von Methylisopropyl-sulfid mit Chlor eine Substanz zu isolieren, deren Eigenschaften und Analysendaten auf die Konstitution des Methyl-(1-methyl-2-chlor-vinyl)-sulfids hinwiesen. Auch hier dürfte somit in erster Phase die Bildung von ( $\alpha$ -Chlor-i-propyl)-methylsulfid anzunehmen sein, das unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, erneuter Anlagerung von Chlor und abermaliger Chlorwasserstoffabspaltung weiter reagiert. Der Konstitutionsbeweis dieser Verbindung ließ sich wieder durch Hydrolyse in saurem Medium führen, wobei Chloraceton und Methylmercaptan isoliert und als 2,4-Dinitrophenyl-hydraxon bzw. Quecksilber-methylmercaptid identifiziert wurden. Durch Oxydation mit Phthalmonopersäure gelang auch die Darstellung des zugehörigen Sulfons, dem auf Grund des Permanganat-Verbrauchs eine Doppelbindung zuzuschreiben ist.



Schließlich ist noch die Einwirkung von Chlor auf Methyl-bis-methylsulfid untersucht worden als Beispiel für eine Verbindung, bei der zwei Schwefelatome an einer Methylengruppe gebunden sind. Die hierbei auftretende Orangefärbung deutete auf die Bildung eines organischen Schwefelchlorids hin. Zur Ausschaltung von Sekundärreaktionen haben wir deshalb dem Reaktionsgemisch Cyclohexen zugefügt und konnten sodann beim Aufarbeiten neben Chlormethyl-methyl-sulfid das durch sekundäre Umsetzung von Methyl-schwefel-chlorid und Cyclohexen entstandene 1-Chlor-2-methylmercapto-cyclohexan isolieren. Die letztgenannte Verbindung ließ sich andererseits auch durch Umsetzen von 2-Chlor-cyclohexanol mit Methylmercaptan und anschließende Chlorierung des zunächst gebildeten 2-Methylmercapto-cyclohexanols darstellen. Die auf beiden Wegen gewonnenen Produkte zeigten dieselben Eigenschaften. Bei der Oxydation mit Phthalmonoper-säure gelang die Isolierung des zugehörigen Sulfons.



Bei der Umsetzung von Chlor mit Methyl-bis-methylsulfid beobachtet man somit die Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und Bildung von  $\alpha$ -halogeniertem Thioäther neben Methyl-schwefel-chlorid. Nimmt man auch hier als Zwischenprodukt ein salzartiges Sulfid-Dihalogenid an, so steht dieser Zerfall in Analogie zu früheren Ergebnissen von H. Böhme, R. Frank und W. Krause<sup>4)</sup>, nach welchen das aus Methyl-bis-methylsulfid und Methylbromid erhaltene Sulfoniumsalz leicht unter Bildung von Dimethylsulfid und Brommethyl-methyl-sulfid zerfällt. Eine ähnliche Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen ist kürzlich auch von I. B. Douglass und F. T. Martin<sup>5)</sup> bei der Einwirkung von Chlor auf Trithian beobachtet worden, wobei die Isolierung von Chlormethyl-schwefel-chlorid gelang. Das Auftreten aromatischer Schwefelchloride bei der Einwirkung von Chlor auf Aryl-benzyl-sulfide ist schließlich schon früher von Th. Zincke<sup>6)</sup> nachgewiesen worden.

<sup>4)</sup> B. 82, 433 (1949).

<sup>5)</sup> J. org. Chemistry 15, 795 (1950).

<sup>6)</sup> B. 44, 769 (1911).

## Beschreibung der Versuche

*α-Chloräthyl-methyl-sulfid*

10 g Methyl-äthyl-sulfid<sup>7)</sup>, gelöst in 60 ccm CCl<sub>4</sub>, wurden bei —20° unter Rühren mit einer Lösung von 9,4 g Chlor in 120 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt. Anschließend wurde noch eine Stunde bis zur Beendigung der Gasentwicklung im Wasserbad auf 40—50° erhitzt, das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp. 59°/110, Ausbeute 7,8 g (54% d. Th.).

C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ClS (110,6)	Ber. C 32,59	H 6,38	Cl 32,07	S 29,00
	Gef. » 30,91	» 5,99	» 32,89	» 30,06

## Hydrolyse

1. 0,1521 g Subst. wurden mit 25 ccm Wasser etwa 15 Min. geschüttelt und dann ausgeäthert. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen mit 0,1 n-KOH gegen Phenolphthalein titriert und zu 100 ccm aufgefüllt. In aliquoten Teilen wurden Chlor-Ionen nach Volhard und Acetaldehyd nach der Sulfit-Methode bestimmt.

HCl	Ber. 13,76 ccm 0,1 n-KOH bzw. 0,1 n-AgNO <sub>3</sub>
	Gef. 12,73 » bzw. 12,86 ccm

CH<sub>2</sub>O (Sulfit-Methode) Ber. 6,88 ccm 0,1 n-HCl, Gef. 6,50 ccm

2. 2,0 g Subst. wurden mit 50 ccm Wasser eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehengelassen und dann ausgeäthert. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand in 20 ccm Eisessig gelöst, 3 g 30-proc. Wasserstoffperoxyd zugesetzt, 2 Tage lang stehengelassen und nach dem Verdünnen mit Wasser auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches eingedampft. Der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 123—124°, im Misch-Schmp. mit *α,α'*-Bis-methylsulfon-äthan keine Depression. Ausbeute 1,4 g (83% d. Th.).

C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (186,2)	Ber. C 25,79	H 5,41
	Gef. » 25,87	» 5,38

*Sulfon.* 2,0 g *α*-Chloräthyl-methyl-sulfid wurden mit 7,5 g Phthalmonopersäure<sup>2)</sup> in 230 ccm Äther 2 Tage lang stehengelassen. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit heißem Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieben 2,2 g (86% d. Th.) Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 62° (aus Chloroform-Petroläther).

C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ClS (142,6)	Ber. C 25,27	H 4,95
	Gef. » 25,62	» 5,00

*Diäthyl-sulfid.* 120 g Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O) wurden in 120 ccm Wasser gelöst und in einem mit absteigendem Intensivkühler und einer in Eis stehenden Vorlage verbundenen 750 ccm-Destillierkolben zum Sieden erhitzt. Sodann wurden 155 g Diäthylsulfat so schnell zugetropft, daß die Reaktion ohne äußere Wärmezufuhr lebhaft abließ. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, das Sulfid im Scheidetrichter abgetrennt und nach dem Trocknen über Calciumchlorid fraktioniert. Sdp. 90—92°, Ausbeute 35 g (78% d. Th.).

*α-Chlor-diäthyl-sulfid*

Zu einer Lösung von 18 g Diäthyl-sulfid in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei —20° innerhalb von 45 Min. unter Rühren eine Lösung von 14,2 g Chlor in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur war lebhaft Gasentwicklung wahrzunehmen, die nach 2 Stunden

<sup>7)</sup> H. Böhme und W. Krause, B. 82, 430 (1949).

beendet war. Anschließend wurde über eine Kolonne das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp. 56°/40, Ausbeute 14,1 g (58% d. Th.)

$C_4H_9ClS$ (124,6)	Ber. C 38,55	H 7,28	Cl 28,45	S 25,72
	Gef. » 38,78	» 7,06	» 28,57	» 25,79

### Hydrolyse

1. 0,1600 g Subst. wurden mit 30 ccm Wasser kurz erhitzt und nach dem Erkalten und Ausäthern titriert.

Ber.	12,84 ccm 0,1 n-KOH bzw. 0,1 n-AgNO <sub>3</sub>
Gef.	12,51 » bzw. 12,47 ccm

2. 3,0 g Subst. wurden in 50 ccm Wasser durch Erhitzen hydrolysiert und nach dem Erkalten ausgeäthert. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach Zugabe von 10,5 g Phthalmonopersäure in 200 ccm Äther 2 Tage lang stehengelassen. Nach dem Aufarbeiten wurden 1,7 g (66% d. Th.)  $\alpha, \alpha'$ -Bis-äthylsulfon-äthan vom Schmp. 75° (aus Wasser) erhalten, im Misch-Schmp. keine Depression.

In der wäßrigen Phase wurde der Acetaldehyd als p-Nitrophenylhydrazon isoliert. Schmp. 127—128°, im Misch-Schmp. keine Depression.

*Methyl-benzyl-sulfid.* In einer Druckflasche wurden 37,5 g Benzylmercaptan in 150 g 15-proc. Natronlauge gelöst und nach dem Abkühlen 38 g Dimethylsulfat unter kräftigem Schütteln portionsweise zugefügt. Das gebildete Sulfid wurde in Äther aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Sdp. 89—90°/12, Ausbeute 35,5 g (86% d. Th.).

### $\alpha$ -Chlorbenzyl-methyl-sulfid

13,8 g Methyl-benzyl-sulfid in 50 ccm CCl<sub>4</sub> wurden bei -20° mit einer Lösung von 7,1 g Chlor in 75 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur trat lebhafte Gasentwicklung ein. Anschließend wurde noch eine Stunde auf 40—50° erhitzt und sodann fraktioniert. Sdp. 121—122°/15, Ausbeute 12 g (70% d. Th.).

$C_8H_9ClS$ (172,7)	Ber. C 55,64	H 5,25	Cl 20,53	S 18,57
	Gef. » 55,88	» 5,20	» 20,65	» 18,39

### Hydrolyse

1. 0,2206 g Subst. wurden mit 25 ccm Wasser unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten ausgeäthert.

Ber.	12,78 ccm 0,1 n-KOH bzw. 0,1 n-AgNO <sub>3</sub>
Gef.	12,42 » bzw. 12,02 ccm

2. 3,0 g Subst. wurden in 50 ccm Wasser hydrolysiert und ausgeäthert. Der ätherische Lösung ließ sich durch Bisulfit-Lösung Benzaldehyd entziehen, der anschließend als Benzalazin identifiziert wurde, Schmp. und Misch-Schmp. 92—93°.

$C_{11}H_{12}N_2$ (208,3)	Ber. C 80,74	H 5,81	N 13,45
	Gef. » 80,73	» 5,94	» 13,33

Die nach Abscheiden des Benzaldehyds mit Bisulfit-Lösung hinterbleibende ätherische Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der hinterbleibende Rückstand mit einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 6 g 30-proc. Wasserstoffperoxyd oxydiert, wobei 1,9 g (88%

d. Th.) Benzal-bis-methylsulfon vom Schmp. 169° (aus Äthanol) erhalten wurden.

$C_9H_{12}O_4S_2$ (248,2)	Ber. C 43,55	H 4,87
	Gef. » 43,97	» 4,90

*Sulfon.* Aus 2,0 g Sulfid mit 7,1 g Phthalmonopersäure in Äther 2 g (85% d. Th.) Schmp. 111° (aus Äthanol).

$C_8H_9O_2ClS$ (204,7)	Ber. C 46,94	H 4,43	Cl 17,32	S 15,66
	Gef. » 47,06	» 4,36	» 17,40	» 15,49

#### *Isopropyl-phenyl-sulfid*

50 g Thiophenol wurden mit 10-proc. alkohol. Natronlauge in geringem Überschuß versetzt und 56 g Isopropylbromid portionsweise unter Schütteln zugefügt. Anschließend wurde noch zwei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, sodann im Wasserbad eingedunstet, in Äther aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Sdp. 92—94°/16, Ausbeute 42 g (61% d. Th.).

*Sulfon.* Aus 1,0 g Sulfid und 3,0 g Phthalmonopersäure in Äther als Öl, das aus einem Luftbad von 110—120° bei 0,01 mm destilliert wurde. Ausbeute 0,9 g (75% d. Th.).

$C_9H_{12}O_2S$ (184,3)	Ber. C 58,66	H 6,57	S 17,40
	Gef. » 58,47	» 7,09	» 17,53

0,1 g Sulfon, in 5 ccm gegen Permanganat beständigem Benzol gelöst, zeigt keinen Verbrauch von 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>.

#### *Phenyl-(1-methyl-2-chlor-vinyl)-sulfid*

10 g Isopropyl-phenyl-sulfid, gelöst in 25 ccm CCl<sub>4</sub>, wurden bei —20° mit einer Lösung von 4,7 g Chlor in 60 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt. Nach 1 Stunde war die beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zu beobachtende Gasentwicklung beendet. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt und der Rückstand fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 4,2 g unverändertem Isopropyl-phenyl-sulfid, Sdp. 88—90°/13, gingen 6,0 g (49% d. Th.) einer zweiten Fraktion über, Sdp. 126°/13,  $d_4^{20}$  1,1668,  $n_D^{20}$  1,5898, MR Ber. 52,6<sup>8)</sup>, Gef. 53,4.

$C_9H_9ClS$ (184,7)	Ber. C 58,53	H 4,91	Cl 19,20	S 17,36
	Gef. » 58,45	» 4,78	» 19,31	» 17,49

#### Hydrolyse

5,0 g Sulfid wurden 5 Stunden mit 30 ccm 15-proc. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 10-proc. Natronlauge in geringem Überschuß versetzt und ausgeäthert.

Die ätherische Phase wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat fraktioniert, wobei 2,1 g (84% d. Th.) Chloraceton vom Sdp. 116—117° erhalten wurden. 0,5 g davon wurden in das 2,4-Dinitro-phenyl-hydrason<sup>9)</sup> übergeführt, Schmp. und Misch-Schmp. 124°.

$C_8H_9O_4N_3Cl$ (272,7)	Ber. C 39,64	H 3,33	N 20,55	Cl 13,00
	Gef. » 39,87	» 3,22	» 20,76	» 13,03

Die wäßrige Phase wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Als Rückstand hinterblieben 2,6 g

<sup>8)</sup> A. J. Vogel, Soc. 1943, 1842.

<sup>9)</sup> C. Bülow und F. Seidel, A. 439, 48 (1924).

(88% d. Th.) Thiophenol, die in 10 ccm Äthanol gelöst mit alkohol. Jodlösung in Diphenyldisulfid, Schmp. und Misch-Schmp. 61° überführt wurden.

$C_{12}H_{10}S_2$ (218,3)	Ber. C 66,01	H 4,62	S 29,37
	Gef. » 66,02	» 4,67	» 29,31

*Sulfon.* Bei einem quantitativen Ansatz<sup>2)</sup> verbrauchten 89,8 mg Sulfid 177,8 mg Phthalmonopersäure; ber. für 2 Mole Persäure 177,1 mg.

Aus 2 g Sulfid und 12 g Phthalmonopersäure in Äther als Öl, das aus einem Luftbad von 125—130° bei 0,01 mm destilliert wurde. Ausbeute 1,6 g (70% d. Th.)

$C_9H_9O_2ClS$ (216,7)	Ber. C 49,88	H 4,19	Cl 16,36	S 14,80
	Gef. » 50,61	» 4,26	» 15,75	» 14,61

0,1 g Sulfon in 5 ccm gegen Permanganat beständigem Benzol gelöst, verbrauchten 7,0 ccm 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>.

*Methyl-isopropyl-sulfid.* 31 g Isopropyl-mercaptan wurden mit 15-proc. Natronlauge in geringem Überschuß versetzt und in einer Druckflasche anteilweise unter Außenkühlung und kräftigem Schütteln 52 g Dimethylsulfat zugegeben. Das sich abscheidende Sulfid wurde im Scheidetrichter abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Sdp. 90—93°, Ausbeute 24,5 g (67% d. Th.).

#### *Methyl-(1-methyl-2-chlor-vinyl)-sulfid*

10 g Methyl-isopropyl-sulfid in 25 ccm CCl<sub>4</sub> wurden bei —20° mit einer Lösung von 7,9 g Chlor in 80 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur trat Gasentwicklung ein, die nach einer Stunde beendet war. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abdestilliert, anschließend eine Fraktion von unverändertem Ausgangsmaterial beim Sdp. 89—92° aufgefangen. Sodann gingen 6,7 g (48% d. Th.) einer zweiten Fraktion über. Sdp. 40—41°/13,  $d_4^{20}$  1,1157,  $n_D^{20}$  1,5131, MR Ber. 32,9<sup>6)</sup>, Gef. 33,0.

$C_4H_7ClS$ (122,6)	Ber. C 39,18	H 5,75	Cl 28,92	S 26,15
	Gef. » 38,88	» 5,73	» 29,11	» 26,32

#### Hydrolyse

4,0 g Sulfid wurden mit 30 ccm 15-proc. Salzsäure in einem mit Gasleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff auf 60—70° erhitzt. Der Rückflußkühler war mit einem Péligotrohr verbunden, das mit gesättigter Quecksilbercyanid-Lösung besichtigt war.

Nach Beendigung der Umsetzung, die beim Wechseln der Vorlage zu erkennen ist, wurde die im Kolben hinterbleibende Lösung ausgeäthert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert, wobei 2,6 g (86% d. Th.) Chloracetone vom Sdp. 115—117° erhalten wurden. 0,5 g davon wurden in das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon<sup>9)</sup> übergeführt. Schmp. und Misch-Schmp. 124°.

$C_9H_9O_4N_4Cl$ (272,7)	Ber. C 39,64	H 3,33	N 20,55	Cl 13,00
	Gef. » 39,77	» 3,43	» 20,60	» 13,16

Das im Péligotrohr ausgefallene Quecksilber-methylmercaptid wurde abgesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. 174° (u. Zers.), Ausbeute 4,35 g (91% d. Th.).

$C_2H_6S_2Hg$ (294,8)	Ber. C 8,14	H 2,05	S 21,75
	Gef. » 8,04	» 2,37	» 21,92

*Sulfon.* Bei einem quantitativen Ansatz<sup>2)</sup> verbrauchten 81,4 mg Sulfid 241,3 mg Phthalmonopersäure; Ber. für 2 Mole Persäure 241,8 mg.

Aus 1,0 g Sulfid mit 8,0 g Phthalmonopersäure in Äther wurden 1,0 g (78% d. Th.) vom Sdp. 123—124°/11 erhalten.

$C_4H_7O_2ClS$ (154,6)	Ber. C 31,07	H 4,56	Cl 22,93	S 20,73
	Gef. » 30,89	» 4,32	» 22,33	» 20,31

0,1 g Sulfon, in 5 ccm gegen Permanganat beständigem Benzol gelöst, verbrauchten 6,5 ccm 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>.

### Umsetzung von Methylen-bis-methyl-sulfid mit Chlor

10,8 g Methylen-bis-methyl-sulfid in 30 ccm CCl<sub>4</sub> wurden bei —30° mit einer Lösung von 7,1 g Chlor in 100 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt. Sodann wurden bei Zimmertemperatur zu der orange-gelb gefärbten Lösung 8,2 g Cyclohexen in 15 ccm CCl<sub>4</sub> gegeben, wobei sofort Entfärbung eintrat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand fraktioniert.

Fraktion I bestand aus Chlormethyl-methyl-sulfid, Sdp. 107—109°, Ausbeute 8,6 g (91% d. Th.).

#### Hydrolyse

0,1576 g Subst. wurden mit 30 ccm Wasser geschüttelt und ausgeäthert.

Ber. 16,32 ccm 0,1 n-KOH, bzw. 0,1 n-AgNO <sub>3</sub>
Gef. 15,61 » bzw. 15,92 ccm

*Sulfon.* Aus 2,0 g Fraktion I und 13,4 g Phthalmonopersäure wurden 2,3 g (86% d. Th.) vom Schmp. 56° (aus Wasser) erhalten, im Misch-Schmp. keine Depression.

$C_2H_5O_2ClS$ (128,6)	Ber. C 18,68	H 3,92
	Gef. » 18,77	» 3,79

Fraktion II bestand aus 1-Chlor-2-methylmercapto-cyclohexan vom Sdp. 98—99°/12, Ausbeute 15,2 g (92% d. Th.).

$C_7H_{13}ClS$ (164,7)	Ber. C 51,05	H 7,96	Cl 21,53	S 19,47
	Gef. » 51,23	» 7,94	» 21,30	» 18,92

#### Hydrolyse

0,2318 g Subst. wurden mit 50 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten ausgeäthert. Ber. 14,07 ccm 0,1 n-KOH bzw. 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>. Gef. 14,12 ccm bzw. 14,23 ccm.

*Sulfon.* Aus 3,0 g Fraktion II und 13,8 g Phthalmonopersäure in Äther als viskoses Öl, das aus einem Luftbad von 120—125° bei 0,01 mm destilliert wurde. Ausbeute 2,6 g (73% d. Th.).

$C_7H_{13}O_2ClS$ (196,7)	Ber. C 42,74	H 6,66	Cl 18,03	S 16,30
	Gef. » 43,60	» 6,35	» 16,34	» 16,62

### 2-Methylmercapto-cyclohexanol

Zur Lösung von 2,6 g Natrium in 100 ccm abs. Alkohol wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 5,4 g Methylmercaptan gegeben. Anschließend wurde bei Zimmertemperatur portionsweise eine Lösung von 15 g 2-Chlor-cyclohexanol in 50 ccm Alkohol unter Schütteln zugefügt, wobei Abscheidung von Natriumchlorid zu beobachten war. Nach 4-stündigem Stehenlassen wurde filtriert, der Alkohol abdestilliert, Wasser zugefügt und ausgeäthert.

Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde der Äther abgesaugt und fraktioniert. Sdp. 97—98°/11, Ausbeute 12 g (74% d. Th.).

$C_7H_{11}OS$  (166,2) Ber. S 21,92 Gef. S 22,03

### 1-Chlor-2-methylmercapto-cyclohexan

9,0 g 2-Methylmercapto-cyclohexanol wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 8,0 g Thionylchlorid in 25 ccm Chloroform tropfenweise unter Kühlung versetzt. Nach 1-stündigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt und der Rückstand fraktioniert. Sdp. 97—98°/10, Ausbeute 8,5 g (84% d. Th.).

$C_7H_{13}ClS$  (164,7) Ber. C 51,05 H 7,96 Cl 21,53 S 19,47  
Gef. » 51,40 » 7,73 » 21,97 » 19,14

### Hydrolyse

0,1973 g Subst. wurden mit 25 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten ausgeäthert. Ber. 11,98 ccm 0,1 n-KOH bzw. 0,1 n-AgNO<sub>3</sub>. Gef. 12,20 bzw. 12,00 ccm.

*Sulfon.* Aus 2,0 g Subst. und 6,3 g Phthalmonopersäure in Äther als viskoses Öl, das aus einem Luftbad von 120—125° bei 0,01 mm destilliert wurde. Ausbeute 1,8 g (75% d. Th.).

$C_7H_{13}O_2ClS$  (196,7) Ber. C 42,74 H 6,66 Cl 18,03 S 16,30  
Gef. » 42,06 » 7,27 » 17,87 » 16,14

## Über Triazine, III\*)

### Über den Mechanismus der Polymerisation von Nitrilen zu 1,3,5-Triazinen\*\*)

Von *Christoph Grundmann, Günter Weisse* und *Sigrid Seide*

(Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin\*\*\*)

(Eingegangen am 30. April 1952)

Die Umwandlung von einfachen Cyanverbindungen in Trimolekulare ist schon in der klassischen Frühzeit der organischen Chemie beobachtet und eingehend studiert worden<sup>1)</sup>. Die dabei entstehenden Verbindungen wurden nach Aufkommen der heutigen Konstitutionsformeln bald richtig als Abkömmlinge des 1,3,5-Triazins formuliert<sup>2)</sup>.

\*) II. Mittlg., Ch. Grundmann und G. Weisse, B. **84**, 684 (1951).

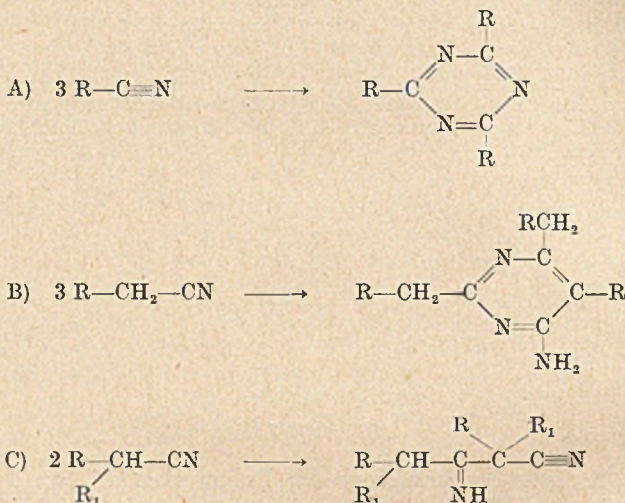
\*\*) Vorgetragen im Chem. Kolloquium der Universität Rostock am 4. 2. 1951, vgl. Ang. Chem. **63**, 220 (1951).

\*\*\*) Gegenwärtige Anschrift: The Ohio State Research Foundation, Columbus 10, Ohio, USA.

<sup>1)</sup> J. v. Liebig, A. **10**, 1 u. ff. (1834); Sérullas, A. chim. (2) **38**, 370 (1828).

<sup>2)</sup> Wohl zuerst in der jetzt üblichen Schreibweise von M. Nencki, B. **9**, 244 (1876).

Später fand man, daß auch Nitrile dieser Reaktion zugänglich sind<sup>3)</sup>, wobei sich allerdings zeigte, daß offenbar nicht alle Nitrile sich nach dem Schema (A) unter Triazinbildung polymerisieren. Bei Nitrilen mit zur Cyangruppe  $\alpha$ -ständiger Methylengruppe wurde eine andersartige Trimerisierung beobachtet, die zu Amino-pyrimidin-Abkömmlingen (Kyanalkinen) nach Schema (B) führt<sup>4)</sup>. Nitrile mit  $\alpha$ -ständiger Methingruppe scheinen, soweit darüber Beobachtungen in der Literatur vorliegen, nur zu dimerisieren, wobei Nitrile von  $\alpha$ -Imido-ketonsäuren nach Schema (C) entstehen<sup>5)</sup>. Diese letzteren stellen offenbar auch die Zwischenstufe bei der Pyrimidinbildung dar.



Während der Mechanismus der Entstehung von Amino-pyrimidinen aus Nitrilen ziemlich geklärt erscheint, ist erstaunlicherweise so gut wie nichts über Art und Weise der Bildung von Triazinen aus Nitrilen bekannt, man findet lediglich den Hinweis, daß nur solche Nitrile zur Bildung von Triazinen befähigt seien, die in Nachbarschaft zur Cyangruppe keine H-Atome enthalten<sup>6)</sup>. Eine Durchsicht der Literatur zeigt ferner, daß nahezu alle Polymerisationen von Nitrilen zu Triazinen der Gegenwart von Halogenwasserstoff bzw. von unter den Reaktionsbedingungen leicht Halogenwasserstoff bildenden Stoffen wie z. B. Halogene, Aluminiumchlorid, Chlorsulfonsäure als

<sup>3)</sup> S. Cloez, A. 115, 23 (1860); C. Engler, A. 133, 144 (1865).

<sup>4)</sup> E. Frankland und H. Kolbe, A. 65, 269 (1848); E. v. Meyer, J. pr. Chem. (2) 22, 261 (1880); (2) 37, 411 (1888); (2) 39, 262 (1889).

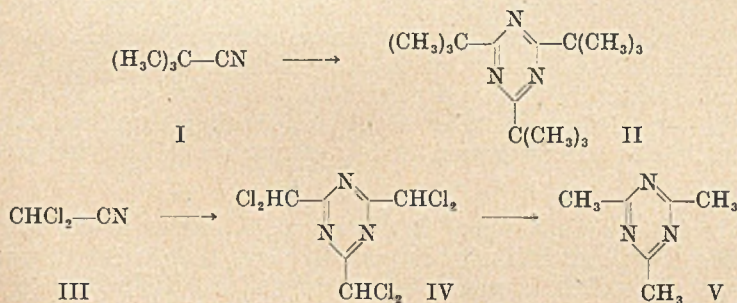
<sup>5)</sup> E. v. Meyer, J. pr. Chem. (2) 37, 400 (1888).

<sup>6)</sup> Z. B. Meyer-Jakobsen, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Auflage, Bd. 1, II, S. 1330.



Katalysatoren bedürfen<sup>7)</sup>. Diese Tatsache weist darauf hin, daß bei der Triazinbildung wohl sicher keine echte trimolekulare Reaktion vorliegt, sondern daß sich die Polymerisation stufenweise vollzieht, wobei zu berücksichtigen ist, daß schon seit langem verschiedene Verbindungstypen von Halogenwasserstoffsäuren mit Nitrilen bekannt sind, die möglicherweise als Zwischenprodukte auftreten können.

Bevor wir jedoch diese Zusammenhänge untersucht haben, stellten wir zunächst fest, inwieweit die oben schon erwähnte Voraussetzung für die Bildung von Triazinen — nämlich die Abwesenheit von H-Atomen am zur Cyangruppe benachbarten Kohlenstoffatom — tatsächlich zutreffend ist. Wir haben daher versucht, das Trimethyl-essigsäurenitril (I) zu dem entsprechenden noch unbekanntem 2,4,6-Tris-tert.-butyl-1,3,5-triazin (II) zu polymerisieren. Wir waren jedoch nicht imstande unter Bedingungen, unter denen andere Nitrile vergleichbarer Konstitution, wie z. B. Benzonnitril oder Trichlor-acetonitril, leicht Triazine bilden, auch nur Spuren des gesuchten Triazins (II) zu erhalten. Andererseits stellten wir fest, daß das schon vor geraumer Zeit beschriebene angebliche „Dimere Dichlor-acetonitril“<sup>8)</sup>, das aus Dichlor-acetonitril (III) unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht, in Wirklichkeit ein Trimeres ist, nämlich 2,4,6-Tris-dichlormethyl-1,3,5-triazin (IV). Der Beweis der Triazinstruktur dieser Verbindung konnte — abgesehen von der Molekulargewichtsbestimmung — durch die reduktive Enthalogenerung zu dem kürzlich von uns beschriebenen 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (V)<sup>9)</sup> geführt werden, wodurch diese interessante Verbindung auf einem weiteren unabhängigen Wege bequem zugänglich wird.



<sup>7)</sup> vergl. z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 3. Auflage Bd. 2, S. 632 u. ff.

<sup>8)</sup> A. Weddige und M. Körner, J. pr. Chem. [2] 31, 148 (1885); N. Tschervent-Iwanoff, J. pr. Chem. [2] 46, 176 (1892).

<sup>9)</sup> Ch. Grundmann und G. Weisse, B. 84, 684 (1951); vgl. a. U. S.-Pat. 2503999; C. A. 44, 6445 (1950).

Hieraus ergibt sich, daß die bisher als gültig angesehenen Voraussetzungen für die Bildung von Triazinen aus Nitrilen nicht richtig sind, denn sonst hätte (I) ein Triazin bilden müssen, (III) hingegen nicht. Bei der Polymerisation von Nitrilen zu Triazinen mit Hilfe von Halogenwasserstoff beobachtet man, daß das Nitril zunächst beträchtliche Mengen des Gases aufnimmt, wobei es gewöhnlich dickflüssig wird und sich manchmal eine kristallisierte Verbindung von Nitril und Halogenwasserstoffsäure abscheidet. In vielen Fällen kann man durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Äther, in diesem Stadium der Kondensation die Abscheidung dieses „Primärproduktes“ erzwingen. Überläßt man jedoch die Kondensation sich selbst, so verschwindet das „Primärprodukt“ — je nach der Reaktionsfähigkeit des angewandten Nitrils bei Zimmertemperatur oder bei erhöhter Temperatur und unter Druck — nach einiger Zeit wieder bzw. wandelt sich in das meist kristallisierende Triazin um.

In diesem zweiten Stadium der Kondensation werden die anfangs aufgenommenen großen Mengen Halogenwasserstoff restlos wieder entbunden, manchmal in sehr stürmischer Reaktion. Nicht bei allen Nitrilen kann man diese verschiedenen Phasen der Polymerisation so klar verfolgen, besonders gut eignet sich Trichloracetonitril, mit dem deshalb hauptsächlich die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt wurden, aber es besteht kein Zweifel, daß die Reaktion bei allen zur Triazinbildung befähigten Nitrilen gleichartig verläuft.

In der älteren Literatur finden sich umfangreiche Untersuchungen, insbesondere von O. Weddige und J. Tröger mit ihren Schülern<sup>10)</sup> über die Natur der Zwischenverbindungen bzw. „Primärprodukte“, die bei der Triazinbildung aus Nitrilen und Halogenwasserstoffsäuren entstehen. Infolge ihrer Unbeständigkeit — viele dieser Verbindungen zerfallen schon bei der Aufarbeitung wieder in die Komponenten — und ihrer enormen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit setzen sie einer analytischen Untersuchung große Schwierigkeiten entgegen.

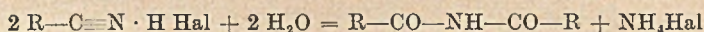
Sofern überhaupt eine stöchiometrisch einfache Beziehung zwischen Nitril und Halogenwasserstoff ermittelt werden konnte, schienen diese „Primärprodukte“ meistens zuden als Imidchloride

$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$$
 formulierten Additionsprodukten im Molverhältnis 1 : 1 zu gehören. Für einige wurde auch entsprechend dem Molverhältnis

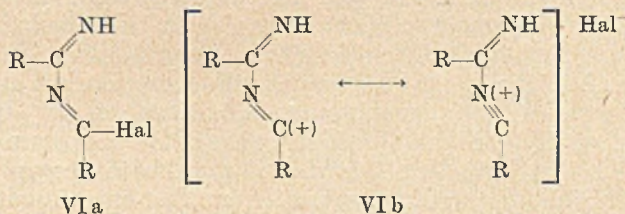
<sup>10)</sup> Vgl. z. B. J. pr. Chem. [2] **31**, 176 (1885); **33**, 18 (1886); **44**, 160 (1891); **46**, 148, 353 (1892); **69**, 347 (1904).

Nitril zu Halogenwasserstoff wie 1:2 die Struktur eines Amidchlorides  $R-C \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  angenommen. Lediglich im Falle des Chloracetonitrils — das übrigens bisher nicht zum Triazin polymerisiert werden konnte — ist ein Additionsprodukt mit Chlor- und Bromwasserstoff im Verhältnis 2:1 beschrieben<sup>11)</sup> und als ein Butan-derivat  $ClCH_2-(Br-N=C)-C(=NH)-CH_2Cl$  angesehen worden, womit allerdings seine weiteren Reaktionen schlecht vereinbar sind.

Wir haben dagegen gefunden, daß alle Nitrile, die leicht Triazine bilden, ein „Primärprodukt“ liefern, das auf 2 Mol Nitril 1 Mol Halogenwasserstoff enthält. Wegen der schon erwähnten unerfreulichen Eigenschaften dieser Körper konnten auch wir nur in einigen Fällen auf diese Zusammensetzung annähernd stimmende Analysendaten erhalten, aber die Reaktionen der „Primärprodukte“ sprechen eindeutig für diese Zusammensetzung und ermöglichen darüber hinaus auch eine Aussage über ihre Konstitution. In wenig eiskaltem Wasser lösen sich die Primärprodukte leicht, nach kurzer Zeit kristallisiert ein neuer Körper aus, der sich als das sekundäre Säureamid des betreffenden Nitrils erweist. In der wäßrigen Mutterlauge findet sich die äqui-molekulare Menge Ammoniumhalogenid.



Wir formulieren daher das „Primärprodukt“ als ein substituiertes Imidchlorid (VIa). Die Unlöslichkeit der „Primärprodukte“ in unpolaren Lösungsmitteln und ihre relativ hohen Zersetzungspunkte lassen jedoch auch eine salzartige Struktur, für die man mehrere mesomere Grenzzustände formulieren kann, wie (VIb), als möglich erscheinen.

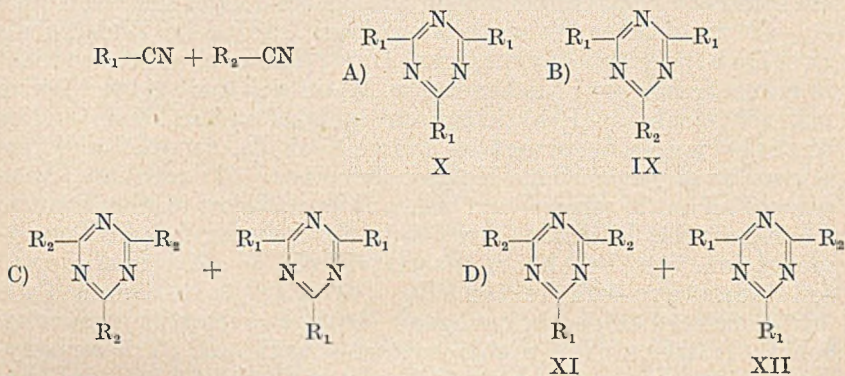


Diese Formeln (VIa bzw. VIb) lassen einerseits den leichten Zerfall der „Primärprodukte“ in ihre Komponenten verstehen, als

<sup>11)</sup> J. Tröger und O. Lüning, J. pr. Chem. [2] 69, 354 (1904).



braucht nicht selbst zur Triazinbildung fähig zu sein. Wir haben dann die im nachstehend angeführten Schema dargestellten Fälle A und B. In welchem Umfang nun die Bildung eines Heteropolymerisats (B) die normalerweise zu erwartende Homopolymerisation (A) in den Hintergrund drängt, hängt offenbar von dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von  $R_1-CN$  und  $R_2-CN$  mit dem Primärprodukt ab.



Ist die Additions geschwindigkeit von  $R_2-CN$  an das Dien sehr viel größer als die von  $R_1$ , so wird praktisch nur das gemischte Triazin (B) in Erscheinung treten. Dieser Fall liegt z. B. vor bei der Mischpolymerisation von Trichloracetonitril ( $R_1 = CCl_3$ ) mit Acetonitril ( $R_2 = CH_3$ ) bzw. Benzonitril ( $R_2 = C_6H_5$ ), wobei man mit vorzüglichen Ausbeuten 2-Methyl-4,6-bis-trichlor-methyl-1,3,5-triazin (IX  $R_1 = CCl_3$ ;  $R_2 = CH_3$ ) bzw. 2-Phenyl-4,6-bis-trichlor-methyl-1,3,5-triazin (IX  $R_1 = CCl_3$ ;  $R_2 = C_6H_5$ ) erhält<sup>12)</sup>. Der Fall A, die bevorzugte Addition von  $R_1-CN$  an das Primärprodukt und damit die Bildung des symmetrischen Triazins tritt dagegen ein, wenn man z. B. Cyanameisensäureäthylester ( $R_1 = CO_2C_2H_5$ ) versucht, mit Acetonitril ( $R_2 = CH_3$ ) zu polymerisieren. Man erhält ganz überwiegend das bekannte 2,6,4-Tris-carboxäthyl-1,3,5-triazin (X  $R_1 = CO_2C_2H_5$ ); das Vorkommen geringer Anteile von 2-Methyl-4,6-bis-carboxyäthyl-1,3,5-triazin (IX  $R_1 = CO_2C_2H_5$ ;  $R_2 = CH_3$ ) konnte wahrscheinlich gemacht werden. Bei der Polymerisation von Chlorcyan ( $R_1 = Cl$ ) mit Acetonitril ( $R_2 = CH_3$ ) trat ausschließlich nach (A) Bildung von Cyanurchlorid ein; das angewandte Acetonitril konnte unverändert zurückgewonnen werden.

<sup>12)</sup> Diese Verbindungen sind bereits im D. R. P. 682391 (I. G. Farbenindustrie A.-G.; K. Dachlauer) beschrieben (vgl. C 1939 II, 4355), ohne daß jedoch die allgemeinere Anwendbarkeit der Reaktion oder ihr Mechanismus erkannt worden ist.

Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn beide angewandten Nitrile  $R_1$ -CN und  $R_2$ -CN an sich zur Bildung von Triazinen fähig sind. Zu den bisher betrachteten Fällen A und B treten noch die Möglichkeiten C und D. Wenn sowohl die Bildung des Primärproduktes aus  $R_2$ -CN als auch die Addition  $R_2$ -CN an dieses Dien die entsprechenden Reaktionen von  $R_1$  in bezug auf die Geschwindigkeit weit übertrifft, ist Fall C gegeben; das zweite Nitril wird ein symmetrisches Triazin bilden, anschließend kann sich dann auch  $R_1$ -CN in gleicher Weise polymerisieren, so daß im Endergebnis zwei Homopolymerisate vorliegen. Dieser Fall hat sich bisher nicht in reiner Form verwirklichen lassen. Wenn sich aus beiden Nitrilen mit vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten die Diene bilden, diese aber jeweils bevorzugt das andere Nitril als Dienophil addieren, müssen zwei verschiedene Heteropolymerisate (D) auftreten. Auch dieser Fall hat in reiner Form bisher nicht realisiert werden können. Überlagert mit Reaktion C tritt er in Erscheinung bei der Copolymerisation von Trichloracetonitril ( $R_1 = \text{CCl}_3$ ) und Cyanameisensäure-äthylester ( $R_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ). In diesem Falle erhält man neben den in geringerer Menge auftretenden symmetrischen Triazinen Tris-trichlor-methyl-triazin und Tris-carboxäthyl-triazin, ein Gemisch von 2-Carboxäthyl-4,6-bis-trichlor-methyl-1,3,5-triazin („Monoester“) (XII;  $R_1 = \text{CCl}_3$ ,  $R_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) und 2-Trichlormethyl-4,6-bis-carboxäthyl-1,3,5-triazin („Diester“) (XI;  $R_1 = \text{CCl}_3$ ;  $R_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ). Diese beiden neuen gemischt substituierten Triazine können auf Grund unterschiedlicher Löslichkeit voneinander und von den beiden symmetrischen Nebenprodukten, wie im Versuchsteil näher beschrieben, getrennt werden. Der „Monoester“ bildet überraschend leicht Addukte mit Alkoholen, ja sogar ziemlich stabile mit Wasser. Die Additionsverbindung mit Äthylalkohol eignet sich wegen ihrer hervorragenden Kristallisationsfreudigkeit und ihrer Löslichkeitseigenschaften gut zur Abtrennung des im Reaktionsgemisch zunächst ölig vorliegenden „Monoesters“. Der „Diester“ kann durch seine im Vergleich zu den anderen Produkten auffallend gute Ätherlöslichkeit abgetrennt werden.

Das Verhältnis, in dem „Mono-“ und „Diester“ auftreten, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Leitet man in Trichloracetonitril zunächst HCl ein, um die Bildung des Diens zu bewirken, führt also sozusagen eine „Anpolymerisation“ durch und gibt dann nach einer gewissen Zeit Cyanameisensäureester zu, so erhält man als Hauptprodukt den „Monoester“. Umgekehrt kann man den „Diester“ zum Hauptprodukt machen, wenn man in ein Gemisch beider Nitrile HCl einleitet und den Ansatz vor völliger Durchreaktion aufarbeitet. Die Bildungsgeschwindigkeit des Diens aus dem

Cyan-ameisensäureester ist so groß, daß in diesem Falle eine vorherige „Anpolymerisation“ unnötig ist. Folgende Tabelle veranschaulicht diese Verhältnisse näher:

Mischpolymerisation von  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$  mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CN}$

Umsatz in %	isolierte Produkte in % der Gesamtausbeute				Bemerkungen
	Tris-trichlor- methyl-triazin	„Mono- ester“	„Di- ester“	Tris-carboxy- äthyltriazin	
39	20	58	14	8	} mit „Anpolymeri- sation“ des $\text{CCl}_3-\text{CN}$ } ohne „
71	9	57	24	9	
30	0	14	57	28	

Der Fall einer Mischpolymerisation dreier Nitrile zu einem dreifach substituierten Triazin würde die Frage beantworten, ob auch „gemischte Primäraddukte“ auftreten können. Sind alle drei Nitrile an sich zur Triazinbildung fähig, so sind drei Primäraddukte möglich, die natürlich zu demselben Triazin führen müssen. Daneben könnten aber sechs isomere disubstituierte sowie drei symmetrische Triazine auftreten. Diese Trennung von bis zu 10 verschiedenen Verbindungen kann nur Aussicht auf Erfolg bieten, wenn die funktionellen Gruppen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$ , die am Triazin haften, so gewählt werden, daß genügend große Unterschiede in bezug auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen den einzelnen zu erwartenden Körpern entstehen.

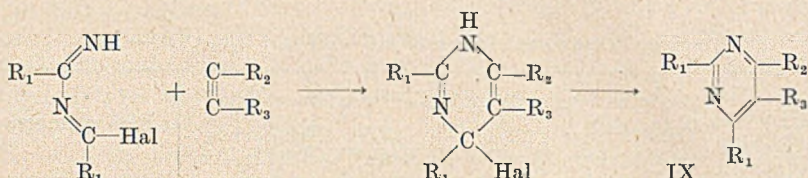
Wählt man die Komponenten so, daß nur zwei Nitrile  $\text{R}_1-\text{CN}$  und  $\text{R}_2-\text{CN}$  selbst zur Triazinbildung imstande sind, so würde die Isolierung eines durch  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  substituierten Triazins ein-

deutig beweisen, daß die Zwischenverbindung  $\text{R}_1-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ // \\ \text{N}=\text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{Hal} \end{matrix}$

entstanden ist, aber auch in diesem Falle können noch vier disubstituierte und zwei symmetrische Triazine auftreten. Über derartige Versuche hoffen wir, in einiger Zeit berichten zu können.

Der Versuch, Mischpolymerisation zwischen Trichlor-acetonitril und Cyanwasserstoff zu erreichen, die zu einem di-substituierten Triazin führen sollte, gelang nicht, da unter den Reaktionsbedingungen Blausäure schneller als das angewandte Nitril mit Chlorwasserstoff zu dem bekannten „Sesquihydrochlorid der Blausäure“ reagierte.

Die Übertragung der Dien-Synthese des Primäradduktes auf Acetylene als Dienophile sollte zu substituierten Pyrimidinen (IX) führen.



Ein Versuch mit Trichloracetonitril und Phenylacetylen ergab in ähnlicher Weise eine bevorzugte Addition des Chlorwasserstoffs an das Dienophil, wobei dann neben dem symmetrischen Triazin  $\alpha$ -Chlor-styrol isoliert wurde.

Die vorangehend beschriebenen Versuche sind einerseits unternommen worden, um die Grenzen der Anwendbarkeit der Triazin-Synthese durch Mischpolymerisation abzustecken, andererseits sollten sie näherem Verständnis des Reaktionsmechanismus dienen. Die Fülle der nun zugänglichen unsymmetrischen substituierten Triazin-Abkömmlinge eröffnet neue synthetische Möglichkeiten, unsere Kenntnisse dieses interessanten Ringsystems zu erweitern, das verhältnismäßig einseitig bearbeitet worden ist unter vorwiegender Berücksichtigung der bisher am bequemsten zugänglichen symmetrischen (Cyanur-)Derivate. Als erstes Ergebnis in dieser Richtung liegt die Darstellung des einfachsten Homologen des noch unbekanntem Triazins selbst, des 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazins (V), bereits vor<sup>9)</sup>.

Weiter glauben wir nun, etwas sagen zu können über die konstitutiven Voraussetzungen für die Fähigkeit eines Nitrils, sich unter Triazinbildung zu polymerisieren. Wie wir oben gesehen haben, sind die bisherigen Voraussetzungen unrichtig. Wesentlich erscheint die Möglichkeit der Bildung des Dien-, „Primärproduktes“, die an eine genügende Auflockerung der C=N-Bindung geknüpft ist. Diese wird offenbar durch elektronen-verschiebende Substituenten am benachbarten Kohlenstoffatom (A- und F-Effekt) bewirkt. Wenn diese Vorstellung auch auf alle bisher beobachteten Fälle von Triazinbildung aus Nitrilen paßt, so soll sie doch noch weiter an geeignetem Material geprüft werden.

Es darf nämlich nicht übersehen werden, daß der Übergang mancher Cyanverbindungen in Triazinderivate sicher nicht dem oben diskutierten Mechanismus angehört. Wir denken hierbei z. B. an die Polymerisation der Cyansäure zur Cyanursäure, die über das Cyanamid als Zwischenprodukt verläuft, ebenso wie die



Melaminbildung aus Cyanamid die Zwischenstufe des Dicyandiamids (N-Cyan-guanidins) offenbar durchläuft. Hierher gehört auch das uns erst kürzlich bekannt gewordene Verfahren der E. I. Du Pont de Nemours u. Co., Nitrile ohne Katalysatoren unter Drucken von 6000—8000 at zu Triazinen zu polymerisieren<sup>13)</sup>.

Ebenso sind Polymerisationen von Benzotrinitril mit Natrium<sup>14)</sup> zu Triphenyltriazin (Kyaphenin) beschrieben, die aber offenbar andersartig verlaufen, was die Isolierung von Nebenprodukten andeutet.

Wenn wir auch nur auf indirektem Wege die wegen ihrer Reaktionsfähigkeit schwer zu fassenden Mischpolymerisate aus Halogencyanen und Nitrilen nachweisen konnten (vgl. Versuchsteil) und deshalb keine Zweifel haben, daß die Polymerisation der Halogencyane zu Cyanurhalogeniden auch nach unserem Schema verläuft, möchten wir doch diese Vorstellungen vorerst ausdrücklich auf die durch Halogenwasserstoffsäure katalysierte Polymerisation echter Nitrile beschränkt wissen.

Der Staatlichen Plankommission, Hauptamt für Forschung und Technik, der Deutschen Demokratischen Republik haben wir zu danken für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

### Beschreibung der Versuche<sup>15)</sup>

#### Versuch zur Polymerisation von Trimethylacetonitril

In 13,6 g reines Pivalinsäurenitril wurde 13 Stunden lang zunächst bei Raumtemperatur, dann unter Eiskühlung und schließlich bei  $-15^{\circ}$  ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff eingeleitet. Man ließ dann 14 Tage bei  $15-20^{\circ}$  fest verschlossen stehen. Das dickflüssige Reaktionsgemisch zeigte keine Ansätze zur Kristallisation. Das gelöste HCl wurde größtenteils durch Absaugen i. V. entfernt und der Rückstand destilliert, wobei 13,3 g Pivalinsäurenitril vom Sdp.  $104-106^{\circ}$  und Schmp.  $15-16^{\circ}$  zurückgewonnen wurden. Im Kolben blieben neben Spuren des Nitrils etwa 10 mg weiße Kristalle zurück, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ( $153^{\circ}$ ) als Pivalinsäureamid identifiziert wurden.

#### Tris-dichlormethyl-triazin

Die Polymerisation von Dichloracetonitril mit Chlorwasserstoff im Bombenrohr<sup>9)</sup> lieferte uns vorwiegend dunkle Harze, aus denen durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle das Triazin nur in einer Ausbeute von 2,5% d. Th. erhalten werden konnte.

<sup>13)</sup> U.S.-Pat. 2503999; C. A. 44, 6445 (1950).

<sup>14)</sup> A. Hofmann, B. 1, 198 (1868); Lottermoser, J. pr. Chem. [2] 54, 132 (1896).

<sup>15)</sup> S. a. Diss. G. Weisse, Berlin 1951; Dipl.-Arbeit S. Seide, Berlin 1952.

Glatt verläuft die Polymerisation in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid<sup>16)</sup>. In 20 g Dichloracetonitril wird unter Zusatz von 2 g  $AlCl_3$  unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und der Ansatz gut verschlossen stehen gelassen, bis die Kristallausscheidung sich nicht weiter vermehrt, was im allgemeinen nach 3—4 Tagen der Fall ist. Die Bildung eines kristallinen Zwischenproduktes wurde hierbei nicht beobachtet. Die Salzsäure wird i. V. abgesaugt und die Kristalle werden durch Absaugen von flüssigen Nebenprodukten getrennt. Ausbeute 17 g = 85% d. Th. Zur Reinigung wird aus Chloroform umkristallisiert. Schmp. 65°. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach den Angaben der Literatur<sup>16)</sup> dargestellten Präparat von „Dimerem Dichloracetonitril“ zeigte keine Depression.

$C_6H_3N_3Cl_6$ (330,0)	Ber. C 21,82	H 0,91	N 12,74	Cl 64,56
	Gef. » 21,83	» 0,93	» 12,69	» 64,59
	Mol. Gew. (Rast) 303			

Im Gegensatz zu den durch eine Trichlormethylgruppe substituierten Triazinen zeigt das Tris-dichlormethyl-triazin keine Neigung, Dichlormethylgruppen bei der Einwirkung von Ammoniak abzuspalten unter Bildung von Amino-triazinen. Bei der Reaktion mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak entstanden nur dunkle Harze.

#### Reduktion von Tris-dichlormethyl-triazin zu Trimethyl-triazin

Man löst 9 g Tris-dichlormethyl-triazin in 50 ccm Methanol unter Zusatz einer Messerspitze Kupferacetat. Zu der unter Rückfluß siedenden Flüssigkeit gibt man nach und nach in kleinen Anteilen 15 g Zinkstaub. Nach beendigter Reaktion wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann das Methanol abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis der Ablauf nicht mehr nach Trimethyltriazin riecht. Das Destillat scheidet beim Sättigen mit festem Kaliumhydroxyd Kristalle ab, die in wenig Äther aufgenommen werden. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther vorsichtig abfraktioniert und der Rückstand über Natrium destilliert. Sdp. 154—155. Ausbeute 1 g = 29% d. Th. vom Schmp. 56°. Der Mischschmp. mit einem Literaturpräparat<sup>17)</sup> lag bei 55—56°.

$C_6H_3N_3$ (123,1)	Ber. N 34,12	Gef. N 34,14
---------------------	--------------	--------------

Mit Zinkstaub und Formamid in Methanol wurden bei Reaktionsversuchen im Gegensatz zum Methyl-bis-trichlor-methyl-triazin nur Spuren von Trimethyl-triazin erhalten.

#### Darstellung der „Primärprodukte“ der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Nitrile

a) *Chloraceto-nitril*. Das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Chloracetonitril<sup>17)</sup> wurde mit Äther unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß gefällt, mit wenig abs. Äther gewaschen und sofort i. V. getrocknet. Schmp. 142° u. Zers.

$(ClCH_2-CN)_2 \cdot HCl$ (187,5)	Ber. N 14,93	Cl 56,80
	Gef. » 14,00	» 58,90

Das Additionsprodukt löst sich spielend in wenig eiskaltem Wasser klar auf, nach wenigen Minuten scheiden sich glänzende Kristallblättchen ab, die bei

<sup>16)</sup> Vgl. U.S.-Pat. 2525714 (Dow. Chemical Co., T. R. Norton), C. 1951 II, 1966.

<sup>17)</sup> J. Troeger und O. Luening, J. pr. Chem. [2] 69, 347 (1904).

192° schmelzen und durch Mischschmp. als symmetrisches Di-chlor-di-acetamid identifiziert wurden. Aus 3 g „Primärprodukt“ wurden 2,5 g sekundäres Amid (92% d. Th.) erhalten; die wäßrige Mutterlauge wurde i. V. zur Trockne verdampft und dem Rückstand durch Auskochen mit abs. Alkohol die Reste an organischer Substanz entzogen. Es hinterblieben 0,70 g Ammoniumchlorid (98% d. Th.).

Versuche, das Chloracetonitril mit Aluminiumchlorid als Katalysator analog dem Dichloracetonitril zum Triazin zu polymerisieren<sup>18)</sup>, lieferten neben dem „Primärprodukt“ nur die bekannte bei 38° schmelzende Additionsverbindung der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CN}+2 \text{AlCl}_3$ <sup>18)</sup>.

b) *Dichlor-acetonitril*. Nach den Angaben der Literatur<sup>9)</sup> konnte das Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff nicht immer erhalten werden, man stellt es deshalb her durch Lösen von Dichlor-acetonitril in dem gleichen Volumen Äther und Einleiten von trockenem HCl unter Eiskühlung, wobei, evtl. nach Anreiben, das „Primärprodukt“ in weißen Nadeln auskristallisiert. Ohne das Ende der Reaktion abzuwarten, saugt man schnell unter Feuchtigkeitsausschluß ab und wäscht gründlich mit abs. Äther nach. Schmp. 140° u. Zers.

$(\text{CHCl}_2-\text{CN})_2 \cdot \text{HCl}$ (256,5)	Ber. Cl 69,20	N 10,91
	Gef. » 71,31	» 9,84

2,5 g dieses Produktes lösen sich in 10 ccm Eiswasser beim Schütteln auf, gleichzeitig beginnt das symmetrische Tetra-chlor-diacetamid auszukristallisieren, das mit einem nach dem von W. König<sup>19)</sup> angegebenen allgemeinen Verfahren aus Dichlor-acetonitril und Dichloressigsäure dargestellten Vergleichspräparat identifiziert wurde. Zur Analyse wurde aus Benzol-Benzin umkristallisiert. Schmp. 192°.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_4$ (239)	Ber. N 11,72	Gef. N 11,50
--	--------------	--------------

Aus der Mutterlauge dieses obigen Ansatzes konnten 0,5 g Ammoniumchlorid (96% d. Th.) isoliert werden.

c)  $\alpha,\alpha$ -*Dichlorpropionitril*. Das Additionsprodukt von einem Mol HCl an 2 Mol Dichlorpropionitril ist die von J. Troeger irrthümlich als „dimolekulares Dichlorpropionitril“ angesehene Verbindung, deren Darstellung und Reinigung ausführlich beschrieben wird<sup>20)</sup>. Von den loc. cit. angegebenen Verfahren zur Darstellung dieses Körpers bevorzugen wir die Polymerisation des unverdünnten Nitrils mit gasförmiger Salzsäure bei Raumtemperatur und Abtrennung des „Primärproduktes“ von gleichzeitig stets schon gebildetem Tris- $\alpha,\alpha$ -dichlor-äthyl-triazin durch gründliches Waschen mit Äther. Schmp.: 130° u. Zers. Zur Analyse wurde über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. V. bei 56° getrocknet.

$(\text{C}_3\text{H}_3\text{NCl}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ (284,5)	Ber. Cl 62,39	N 9,84
	Gef. » 61,04	» 8,92

Kaltes Wasser hydrolysiert zu Ammoniumchlorid und dem symmetrischen  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlordipropionamid vom Schmp. 81°. Dieser Körper ist identisch mit der „Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_4$ “ von Troeger, für die dort ein Schmp. 81—83° angegeben wird.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_4$ (267,0)	Ber. Cl 53,18	N 5,24
	Gef. » 53,62	» 5,37

<sup>18)</sup> Genvresse, Bl. [2] 49, 342 (1888).

<sup>19)</sup> J. pr. Chem. [2] 69, 1 (1904).

<sup>20)</sup> J. pr. Chem. [2] 46, 353 (1892).

Ebenso ist das Einwirkungsprodukt von Bromwasserstoff auf  $\alpha, \alpha$ -Dichlorpropionitril — loc. cit. — als „dimolekulares  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -brompropionitril“ beschrieben in Wirklichkeit ein Primäraddukt  $(\text{CH}_2\text{CCl}_2-\text{CN})_2 \cdot \text{HBr}$ , wie aus seiner Hydrolyse zu Ammoniumbromid und  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachloridropionamid hervorgeht.

Für Vergleichszwecke wurde das noch unbekannte  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachloridropionamid aus  $\alpha, \alpha$ -Dichlorpropionitril und  $\alpha, \alpha$ -Dichlorpropionsäure durch Erhitzen der Komponenten im Einschlußrohr für 6 Stunden auf 130 bis 140° dargestellt. Nach Erkalten wurde der feste Rohrinhalt von den flüssigen Anteilen durch Absaugen getrennt und die Kristalle aus wenig Wasser umgelöst. Schmp. 91—92°. Der Mischschmp. mit der aus dem „Primärprodukt“ erhaltenen Verbindung ergab keine Depression.

d) *Trichlor-acetonitril*. Die Entstehung des „Primärproduktes“ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Trichloracetonitril ist zuerst von A. Weddige und M. Koerner<sup>21)</sup> beobachtet worden, wir haben jedoch unter den dort angegebenen Bedingungen diesen Körper nur gelegentlich erhalten können. Seine Darstellung gelingt am besten, wenn man Trichloracetonitril bei — 15 bis — 20° mit Chlorwasserstoff so rasch wie möglich sättigt und dann das dickflüssige Öl mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Äther so lange durchschüttelt, bis das anfangs harzig ausfallende Produkt völlig zu einem weißen, fein kristallinen Pulver zerfallen ist, das rasch unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit absolutem Äther gründlich gewaschen wird. Von allen näher untersuchten „Primärprodukten“ ist diese Verbindung die feuchtigkeitsempfindlichste und labilste. Bei längerem Aufbewahren über konz. Schwefelsäure oder Natronkalk zerfällt sie unter kontinuierlicher Abgabe von Chlorwasserstoff restlos wieder. Von einer Analyse mußte deshalb abgesehen werden. Schüttelt man eine Suspension in Chloroform bis zur Lösung mit einem Überschuß an fein gemahlenem Eis, trennt schnell ab, trocknet das Chloroform über Kalziumchlorid, so kann man nach Verdampfen des Lösungsmittels das von H. Finger<sup>22)</sup> zuerst beschriebene Hexachlor-diacetamid  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CCl}_3$  isolieren. Schmp. und Mischschmp. mit einem Literaturpräparat lagen nach dem Umkristallisieren aus Benzin bei 80—81°.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_6$  (308)

Ber. N 4,55

Gef. N 4,31

Führt man die Hydrolyse des „Primärproduktes“ bei Raumtemperatur durch, so resultiert ein unscharf bei etwa 100° schmelzendes Produkt, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser Trichloracetamid vom Schmp. 141° liefert. Offenbar wird das sekundäre Amid schon von Wasser sehr leicht hydrolysiert zu Trichloressigsäure und dem primären Amid. Seine leichte Spaltung im gleichen Sinne durch Alkohol und Ammoniak ist loc. cit. bereits beschrieben.

#### Versuch zur Umsetzung des „Primäraddukts“ von Trichloracetonitril mit Acetonitril

3,0 g des frisch isolierten „Primärproduktes“ wurden mit 2 g Acetonitril versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dieser Zeit war keine Spur von Methyl-bis-trichlormethyl-triazin nachweisbar, während unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von Trichloracetonitril und Acetonitril, das mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, mit etwa 90-proz. Ausbeute das gemischte Triazin gebildet hatte.

<sup>21)</sup> J. pr. Chem. [2] 31, 176 (1885), vgl. a. N. Tschervén-Iwanoff, J. pr. Chem. [2] 46, 142 (1892).

<sup>22)</sup> J. pr. Chem. [2] 74, 153 (1906).

## Mischpolymerisation von Trichloracetonitril mit Nitrilen

a) *2-Methyl-4,6-bis-trichlormethyl-triazin*. In eine Mischung von 160 cem Trichloracetonitril und 33 cem Acetonitril wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet (6—8 Stunden). Man verschließt den Kolben dann mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Röhrchen und läßt bei Raumtemperatur stehen, bis der Kolbeninhalt völlig erstarrt ist, wobei laufend  $\text{HCl}$  abgegeben wird. Durch Erhitzen auf  $50^\circ$  i. V. werden die Reste von Chlorwasserstoff und nicht in Reaktion getretene monomere Nitrile soweit als möglich entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 87% d. Th. Schmp.  $96^\circ$ .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  (329,9)

Ber. Cl 64,49

Gef. Cl 64,54

Durch fraktionierte Umkristallisation einer größeren Menge des Rohproduktes haben wir versucht, in den ersten und letzten Fraktionen Tris-trichlormethyl-triazin bzw. Dimethyl-trichlormethyl-triazin nachzuweisen, allein der Halogengehalt dieser Fraktionen lag innerhalb der normalen Fehlergrenze der Werte für das Methyl-bis-trichlormethyl-triazin.

b) *2-Phenyl-4,6-bis-trichlormethyl-triazin*<sup>23)</sup>. Aus 140 g Trichlor-acetonitril und 50 g Benzonitril wurden bei völlig gleicher Arbeitsweise wie oben 125 g aus Alkohol umkristallisiertes 2-Phenyl-4,6-bis-trichlormethyl-triazin vom Schmp.  $96$ — $98^\circ$  (66% d. Th.) erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_6$  (391,9)

Ber. C 33,69

H 1,29

Gef. » 33,67

» 1,35

### Versuche zur Mischpolymerisation von Cyanhalogeniden mit Nitrilen

a) *Trichlor-acetonitril und Chlorcyan*. In eine Mischung von 28,4 g Trichloracetonitril und 18,3 g Chlorcyan wurde bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  vier Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsgemisch dann 2 Tage bei  $0^\circ$  aufbewahrt unter Feuchtigkeitsausschluß. Etwa  $\frac{2}{3}$  des Kolbeninhaltes waren danach noch flüssig, der Rest hatte sich in eine braune, schleimige Masse verwandelt. Bei weiterem 6-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur trat keine Veränderung mehr ein. Nach Abdestillation der flüchtigen Bestandteile aus einem  $50^\circ$  warmen Wasserbad hinterblieb eine gelbbraune Schmiere, die sich beim Versuch der Destillation unter  $\text{HCl}$ -Abgabe zersetzte. Beim Versuch, die festen Bestandteile durch Trocknen auf Tontellern abzutrennen, trat durch Luftfeuchtigkeit offenbar Hydrolyse ein. Neben Cyanursäure konnte eine saure, noch Halogen enthaltende Fraktion (Schmp. oberhalb  $350^\circ$  u. Zers.) abgetrennt werden, in der vermutlich Oxy- bzw. Chlor-trichlormethyl-triazine vorliegen. Da sich diese Körper aus keinem gebräuchlichen Lösungsmittel ohne weitere Veränderung umkristallisieren ließen, wurde von einer Analyse des offenbar uneinheitlichen Produktes abgesehen. Durch vorsichtige Sublimation bei  $70$ — $80^\circ/4$  mm konnten aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch in einer Menge von etwa 0,1 g weiße, nadelförmige Kristalle vom Schmp.  $60^\circ$  abgetrennt werden. An der Luft veränderten sich die Kristalle unter  $\text{HCl}$ -Abgabe rasch und gingen in den oben erwähnten hoch schmelzenden Körper über, so daß von einer weiteren Untersuchung abgesehen wurde. Vermutlich liegt das Dichlor-trichlormethyl-triazin oder das Monochlor-bis-trichlormethyl-triazin vor.

<sup>23)</sup> Experimentell bearbeitet von Dr. Alfred Kreutzberger.

b) *Acetonitril und Chlorcyan*. 14 g Chlorcyan und 5 g Acetonitril wurden analog dem obigen Versuch polymerisiert. Nach Absaugen des Chlorwasserstoffs i. V. wurden die gebildeten Kristalle von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Sie erwiesen sich als reines Cyanurchlorid vom Schmp. 143°. Aus dem Filtrat konnte durch Zugabe von 12 ccm Äther eine weitere Menge Cyanurchlorid erhalten werden. Gesamtausbeute 11,5 g. Die Mutterlauge lieferte durch fraktionierte Destillation praktisch das gesamte eingesetzte Acetonitril unverändert zurück, im Rückstand verblieben noch 1,5 g Cyanursäure, die durch teilweise Versiefung des Cyanurchlorids während der Aufarbeitung entstanden waren. Die Anwesenheit des bekannten 2-Methyl-4,6-dichlor-triazins<sup>14)</sup> konnte nicht nachgewiesen werden.

c) *Bromcyan und Cyanameisensäure-äthylester*. 40 g Bromcyan, 60 g Cyanameisensäureäthylester und 30 ccm abs. Äther wurden wie oben mit Chlorwasserstoff bei  $-18^{\circ}$  behandelt. Nach 3 Stunden war alles Bromcyan in Lösung gegangen, die orangefarbene Mischung blieb 7 Tage bei Raumtemperatur stehen, wobei sich die Farbe nach Rubinrot vertiefte. Ein gelber, schleimiger Niederschlag hatte sich abgeschieden, aus dem sich durch Sublimation i. V. 20 g Cyanurbromid abtrennen ließen. Die Hauptmenge des Produktes bildete ein sirupöses Öl, das sich an der Luft unter Abgabe von HBr laufend zersetzte und selbst im Hochvakuum nicht unverändert destillierbar war. Es enthält nur geringe Mengen des Triazin-tricarbonsäure-triäthylesters, denn als 23 g dieses Produktes in Alkohol gelöst wurden, wobei eine lebhaftere Reaktion unter Erwärmung und Entwicklung von HBr einsetzte, konnten beim Erkalten nur 3,5 g der obigen in kaltem Alkohol äußerst schwer löslichen Verbindung erhalten werden. Schmp. 165°. Cyanursäure bzw. ihr Triäthylester waren nicht nachzuweisen. Die Hauptmenge dieser Fraktion muß demnach aus gemischten Triazinen, Brom-di-carboxäthyl-triazin bzw. Dibrom-carboxäthyl-triazin bestanden haben, die sich unter der Einwirkung des Alkohols weitgehend verändert haben, denn wir fanden beim Anarbeiten der alkoholischen Mutterlaugen neben Ammoniumbromid Oxalsäure-diäthyl-ester, den wir als Oxamid identifizierten.

### Mischpolymerisationen von Cyanameisensäureester mit Nitrilen

a) *Cyanameisensäure-äthylester und Acetonitril*. 20,5 g Acetonitril wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz in 2 $\frac{1}{2}$  Stunden mit trockenem HCl gesättigt, dann 49 g Cyanameisensäure-äthylester hinzugegeben und zunächst 12 Stunden bei 0°, dann weitere 4 Tage bei 15–20° fest verschlossen aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatten sich 1,5 g Triazin-tricarbonsäure-triäthylester in langen, durchsichtigen Prismen abgeschieden. Man trennte durch Dekantieren ab und kristallisierte aus Alkohol um. Schmp. 168°.

$C_{12}H_{15}O_6N_3$ (297,3)	Ber. C 48,48	H 5,09
	Gef. » 48,51	» 5,10

Die flüssigen Anteile wurden erneut bei  $-18^{\circ}$  sieben Stunden mit HCl behandelt und 14 Tage aufbewahrt, wonach in gleicher Weise wie oben weitere 25 g des Tricarbonesters isoliert wurden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden 0,7 g Oxamidsäure-äthylester isoliert, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 115° schmolz und im Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat keine Depression zeigte.

$C_4H_7O_3N$ (117,1)	Ber. N 11,97	Gef. N 11,72
----------------------	--------------	--------------

<sup>14)</sup> U. S. Pat. 1911 689 (General Aniline Works Inc., W. Hentrich und M. Hardtmann), C 1933 I, 3197.

Die nach Abtrennung der spontan ausgeschiedenen Kristalle hinterbleibende Reaktionsmischung ließ beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Äther 5 g braunes Pulver ausfallen, das aus einem Gemisch von Ammoniumchlorid (2 g) mit weiterem unreinen Tricarbonester (3 g) bestand. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine mäuseartig riechendes, dunkelbraunes Öl (8 g), aus dem bei der Destillation i. V. nach einem Vorlauf vom Sdp. 90—100°<sub>3-4</sub> (2 g) einige Tropfen eines farblosen sehr zähen Öles vom Sdp. 150—155°<sub>3</sub> noch verunreinigt mit übersublimierenden Ammoniumsalzen erhalten wurden. In dieser Fraktion kann ihrem Sdp. nach das gesuchte Methyl-bis-carboxyäthyl-triazin enthalten sein. Sie konnte bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ihre nähere Untersuchung wurde im Hinblick auf die äußerst geringe Ausbeute vorerst zurückgestellt.

b) *Cyanameisensäure-äthylester und Trichloracetonitril*. 186 g Trichloracetonitril werden durch 2 $\frac{1}{2}$ -ständiges Einleiten von HCl bei —15 bis —18° „anpolymerisiert“, dann 64 g Cyanameisensäure-äthylester zugegeben und weitere 14 Stunden HCl eingeleitet. Die Polymerisation wird durch 4-tägiges Stehen bei Raumtemperatur vollendet. Nach Abdestillation des Chlorwasserstoffs und der nicht umgesetzten monomeren Nitrile bei 12 mm aus dem siedenden Wasserbad hinterbleibt eine teils dickflüssige, teils kristalline Masse, die in folgender Weise am besten aufgearbeitet wird: Man kocht zunächst mit 200, 100, 50 und 50 ccm Äther aus. Die Ätherauszüge hinterlassen nach dem Verdampfen das rohe 2-Trichlormethyl-4,6-bis-carboxyäthyl-triazin (Di-ester). Der Di-ester wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und bis zu konstantem Schmp. aus Alkohol umkristallisiert. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 112°, die in Äther auffallend leicht löslich sind.

$C_{10}H_{10}O_4N_3Cl_3$ (342,6)	Ber. C 35,03	H 2,94	N 12,27	Cl 31,05
	Gef. » 35,08	» 2,99	» 12,30	» 31,05

Der ätherunlösliche Teil des Reaktionsproduktes, ein dickes, honiggelbes Öl, wird dreimal mit je 200 ccm Alkohol ausgekocht, wobei nur geringe Mengen von Ammonsalzen zum Schluß ungelöst bleiben. Aus der 1. Fraktion kristallisiert beim Erkalten praktisch die Hauptmenge des 2,4-Bis-trichlormethyl-6-carboxyäthyl-triazins (Mono-ester) als Additionsverbindung mit einem Mol Kristallalkohol aus. Dem Rohprodukt entzieht man durch Auskochen mit 400 ccm Äther noch eine kleine Menge des Di-esters. Man kristallisiert dann zur Reinigung aus Äthanol um bis zum konstanten Schmp. 96—99°.

$C_{10}H_{11}O_3N_3Cl_6$ (434,0)	Ber. C 27,68	H 2,56	N 9,68	Cl 49,02
	Gef. » 27,70	» 2,62	» 9,62	» 49,22

Der Mono-ester verliert den Kristallalkohol erst bei einständigem Erhitzen auf 90°<sub>4</sub>, wobei er in ein zähflüssiges Öl übergeht, das zur Reinigung i. V. destilliert wird. Bei 170—172°<sub>4</sub> geht der Mono-ester als ein viskoses Öl über, das bei längerem Stehen zu weißen Nadeln vom Schmp. 40° erstarrt.

$C_8H_5O_2N_3Cl_6$ (387,9)	Ber. C 24,77	H 1,30	N 10,81	Cl 54,84
	Gef. » 24,90	» 1,40	» 10,71	» 54,14

Beim Anreiben mit etwas Wasser erstarrt der ölige Mono-ester schlagartig unter Bildung eines Hydrats, das sich aber nicht unverändert umkristallisieren läßt. Mit Äthanol bildet er sofort die oben beschriebene Kristallalkohol-Verbindung zurück, mit Methanol entsteht ein entsprechendes Addukt. Sowohl der ölige wie auch der kristallisierte Mono-ester sind ebenso wie ihre Kristallalkohol-Addukte wenig löslich in Äther.

Aus dem 2. und 3. Alkoholauszug des Rohproduktes kristallisiert beim Erkalten ein Teil des gebildeten Tris-carboxäthyl-triazins (Tri-ester) aus,

der Rest wird durch Verdampfen der Mutterlaugen und Auskochen des Rückstandes mit Äther gewonnen, wobei der Tri-ester ungelöst zurückbleibt. Der Tri-ester liegt nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol schmelzpunktsrein (165°) vor. Die ätherischen Auszüge enthalten im wesentlichen das Tris-trichlormethyl-triazin, das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Schmp. 94—96°. Auf diese Weise werden erhalten:

1. „Mono-ester“ .....	92 g	Monomere Nitrile .....	62 g
2. „Di-ester“ .....	40 g	Ammonchlorid .....	6 g
3. „Tri-ester“ .....	15 g		
4. Tris-trichlormethyl- triazin .....	15 g		
	<hr/>		
	162 g		

Wenn man ohne vorherige „Anpolymerisation“ des Trichloracetonitrils arbeitet, indem man direkt in ein Gemisch von 62,5 g Trichloracetonitril und 21,5 g Cyanameisensäure-äthylester trockenen Chlorwasserstoff 2½ Stunden einleitet und dann bereits nach 12 Stunden aufarbeitet wie oben, erhält man folgende Ausbeuten:

1. „Mono-ester“ .....	3,2 g
2. „Di-ester“ .....	15 g
3. „Tri-ester“ .....	7,5 g
4. Tris-trichlormethyl- triazin .....	—
	<hr/>
	25,7 g

Der Rest besteht hauptsächlich aus noch nicht in Reaktion getretenem Trichloracetonitril.

#### Versuch zur Mischpolymerisation von Trichlor-acetonitril mit Blausäure

In eine Mischung von 60 ccm Trichlor-acetonitril und 14 ccm wasserfreier Blausäure (Molverhältnis 2:1) wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 6 Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei eine Abscheidung von Kristallen einsetzte, die sich bei weiterem 12-stündigen Stehen bei Raumtemperatur noch vermehrte. Nach weiteren 24 Stunden wurde im Wasserbad bei 50° die nicht in Reaktion getretene Blausäure und ein Teil des Chlorwasserstoffs abdestilliert, der Rest wurde i. V. bei Raumtemperatur abgesaugt. Der zurückbleibende Kristallbrei erwies sich nur teilweise als ätherlöslich. Aus den ätherischen Extrakten konnten 8 g Tris-trichlormethyl-triazin vom Schmp. 91° isoliert und durch Mischschmp. mit einem Präparat bekannter Herkunft identifiziert werden. Daneben werden 10 g monomeres Trichloracetonitril zurückgewonnen. Der in Äther unlösliche Anteil des Rohproduktes erwies sich als ein Gemisch des oben beschriebenen Primäradduktes von Trichloracetonitril mit Chlorwasserstoff und des bekannten „Cyanwasserstoff-Sesquihydrochlorids“, das als Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid angesehen wird.

#### Versuch zur Mischpolymerisation von Trichlor-acetonitril mit Phenylacetylen

Eine Mischung von 57 g Nitril und 20 g Phenylacetylen wird bei — 15° bis — 20° im Verlauf von 4 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sie sich grün färbt und einen geringen kristallinen Niederschlag absetzt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde nochmals unter Kühlung mit



Eis-Kochsalz 4 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet und dann gut verschlossen 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Absaugen des Chlorwasserstoffs i. V. wurde fraktioniert destilliert, wobei 30 g Trichloracetonitril zurückgewonnen wurden. Aus dem dabei teilweise kristallisierenden Rückstand konnten nach dem Erkalten 8 g Tris-perchlormethyl-triazin und 2 g Trichlor-acetamid abgetrennt werden. Das nicht kristallisierende Öl, das einen stark tränenerregenden Geruch besaß, zersetzte sich bei der Destillation unter laufender Abspaltung von Chlorwasserstoff, wobei die Farbe von Grün nach Gelb umschlug. Das Rohdestillat vom Sdp. 160—170° lieferte bei wiederholter Fraktionierung  $\alpha$ -Chlorstyrol vom Sdp. 191°. Im Reaktionsprodukt hat wohl ursprünglich das  $\alpha,\alpha$ -Dichloräthylbenzol vorgelegen, das bekanntlich in der Wärme in HCl und  $\alpha$ -Chlorstyrol zerfällt.

---

Abgeschlossen am 30. Juni 1952

---

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, Starnberg (Obb.); für den Anzeigenteil: Anton Burger, Weinheim (Bergstraße). — Copyright 1952 by Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim (Bergstraße). — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers.

# CHEMISCHE BERICHTE

(früher: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft)

Herausgegeben von Clemens Schöpf, Darmstadt

85. Jahrgang. 1952. Erscheint in 12 Hefen. Bezugspreis DM 90.—

(einschl. Jahresregister), Einzelheft DM 8.—. Gegr. 1868

Zum 75. Geburtstag von Geheimrat Wieland  
wurde ein Festheft der „Chemischen Berichte“ herausgegeben,  
in dem die folgenden Arbeiten erschienen:

- L. Ruzicka, N. Wahba, P. Th. Herzog u. H. Heusser, Über Steroide und Sexuallormone, 182. Mittel.: 17 $\alpha$ -Methyl-D-homo-testosteron
- R. Kuhn u. H. Kainer, Pentaphenyl-pyrronium-perchlorat
- G. M. Schwab, D. Zentelis u. G. Kassapoglou, Leitfähigkeitsstudien in konzentrierter Schwefelsäure
- H. H. Schubach u. A. Faltings, Über Polymerisation, II. Mittel.: Über die Photopolymerisation des Biphenyläthylens
- L. Horner u. H. Medem, Die Synthese brückenanaloger Thyroninverbindungen
- B. Helferich u. E. v. Gross, Eine neue Methode zur Maskierung der Oxygruppen an C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> in Aldo-pyranosen
- R. Pummerer, G. Schmidtz u. H. Seifert, Über Dehydro-tetrachlor-p-kresol, ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff; XI. Mittel. über die Oxydation der Phenole
- K. Alder u. H. A. Dortmann, Über substituierende Addition und Dien-Synthese beim Methylen-cyclobutan
- A. Butenandt, H.-G. Schlossberger, Über 3,4-Dioxykynurenin, seine Synthese und physiologische Bedeutung
- H. L. de Waal u. G. W. Perold, Die *cis*- und *trans*-Isomeren der 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)
- K. Kraft u. F. Dengel, Über die Synthese einiger aromatischer Fluorverbindungen
- J. D'Ans, H. Zimmer u. H. Bergmann, Notiz über eine Synthese des Diphenylquecksilbers unter Vermeidung der Bildung von Phenylquecksilberhalogeniden
- J. D'Ans u. H. Zimmer, Der Einfluß von Katalysatoren auf den Verlauf der Frieschen Reaktion
- K. H. Meyer† u. Feng, Chen-Piao, Über Hemiacetale des Chlorals mit Amylose
- E. Wiberg u. R. Bauer, Der Magnesiumwasserstoff MgH<sub>2</sub>
- C. Martius u. D. Nitz-Litzow, Über den anaeroben Abbau der Citronensäure in tierischem Gewebe
- W. Treibs u. O. Holbe, Synthesen mit Dicarbonsäuren, II. Mittel.: Chlorierung der Adipinsäure und einige Umsetzungen ihrer Mono- und Dichlorierungsprodukte
- W. Treibs u. R. Mayer, Synthesen mit Dicarbonsäuren, III. Mittel.: Malonestersynthesen mit  $\alpha$ -Brom-adipinsäureestern IV. Mittel.:  $\alpha$ -Carboxy- und  $\alpha$ : $\alpha'$ -Dicarboxy-adipinsäuren
- V. Deulofen, Untersuchungen über argentinische Pflanzen, XII. Mittel.: Erythritidin, ein neues Alkaloid von Erythrina falcata
- R. Schwarz u. W. Kuchen, Die Anhydrierung aromatischer Oxy-carbonsäuren mit Hilfe von Sulfoniumtetrachlorid
- S. Goldschmidt u. E. Stöckl, Die Elektrolyse von fettsauren Salzen in Gegenwart von polymerisierbaren Stoffen
- A. Hunger u. T. Reichstein, Die Reduktion von Aldehydgruppen in herzaktiven Glykosiden und Aglykonen mit Natriumborhydrid
- K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg u. D. Rasenaek, Das an der Verholzung beteiligte Fermentssystem
- W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Räumliche und Konstitution der Metallcarbonylwasserstoffe

Weitere Arbeiten, die von ihren Autoren ebenfalls Herrn Geheimrat Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet wurden, erscheinen in den Hefen 7/8 und 9/10

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

KURT G. WAGNER

## Autoren-Namen als chemische Begriffe

Ein alphabetisches Nachschlagebuch

1951. 264 Seiten. Ganzleinen DM 14.80

Dieses Buch ist ein kurzes lexikalisches Werk für 1500 chemische Begriffe (Gesetze, Konstanten, Reaktionen, Substanzen, Geräte usw.), die nach Forschern und Erfindern benannt sind. Damit soll eine rasche Orientierungsmöglichkeit über solche chemische Begriffe gegeben werden, die sich von Autoren-Namen herleiten, deren Inhalt also nicht durch Überlegung erschlossen werden kann, sondern einfach gewußt werden muß, sofern man sich ihrer zu bedienen hat. Nicht alle diese Begriffe können jedem Chemiker gleichermaßen gedächtnismäßig greifbar sein, zumal dann nicht, wenn sie Spezialgebieten angehören. Noch weniger wird der auf Grenzgebieten der Chemie Arbeitende, der Biologe, Mediziner, Pharmazeut, der Geologe, Geochemiker, Mineraloge, Metallurge usw. alle diese chemischen Begriffe stets gegenwärtig haben. Das Nachschlagen in der Literatur aber ist mühsam und zeitraubend. Hier nun will dies kleine Lexikon ein leichthandliches Hilfsmittel für den täglichen Gebrauch sein.

\*

FROMHERZ-KING

## Englische und deutsche chemische Fachausdrücke

Ein Leitfaden der Chemie in englischer und deutscher Sprache

Lizenzangabe für Deutschland, Österreich und die Schweiz

1952. 2. neubearbeitete Auflage. XV, 361 Seiten. Ganzleinen DM 15,60

Dieser Leitfaden durch die gesamte Chemie in deutscher und englischer Sprache bezweckt, durch die synoptische Gegenüberstellung des Textes die genaue Bedeutung von fachtechnischen Ausdrücken und ihre Anwendung wiederzugeben, ein Ziel, das nicht durch ein Wörterbuch zu erreichen ist.

Ein deutsches und englisches Sachregister umfaßt die 5000 im zusammenhängenden Text vorkommenden fachtechnischen Ausdrücke mit mehrfachen Seitenhinweisen auf die wiederholte Verwendung des betreffenden Ausdruckes in irgendeinem wichtigen Zusammenhang.

Das Buch ist für den Studierenden und den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, aber auch ganz allgemein für jeden Leser chemischer Literatur ein unentbehrliches und zuverlässiges Nachschlagewerk.

Ausführliche Prospekte liegen vor.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.



HUGO JANISTYN

**Riechstoffe Seifen Kosmetika**

*Das auf dem neuesten Stand von Forschung und Praxis befindliche  
Standardwerk für alle Zweige der Körperpflegemittelindustrie. 1400  
Seiten mit 1390 Rezepten.*

*70 Seiten Sachregister · Zwei Bände in Ganzleinen 98 DM*

KARL ROTHEMANN

**Das große Rezeptbuch der Haut- und Körperpflegemittel**

*Stichwort- und Bezugsquellenverzeichnis · 588 Seiten, Ganzleinen, 38 DM*

ARNO MÜLLER (Genf)

**Internationaler Riechstoff-Kodex**

*Deutsch, Englisch, Französisch · Dritte verbess. und erweiterte Auflage  
377 Seiten, Ganzleinen, 28 DM*

ARNO MÜLLER (Genf)

**Die physiologischen und pharmakologischen Wirkungen der  
ätherischen Öle, Riechstoffe und verwandten Produkte**

*Zweite verbesserte und erweiterte Auflage  
168 Seiten, Ganzleinen, 12,80 DM*

ARNO MÜLLER (Genf)

**Internationaler Kodex der ätherischen Öle**

*226 Seiten, Ganzleinen, 20 DM*

PAUL JELLINEK

**Die psychologischen Grundlagen der Parfümerie**

*Untersuchungen über die Wirkungen von Gerüchen  
auf das Gefühlsleben*

*221 Seiten, Ganzleinen, 14 DM*

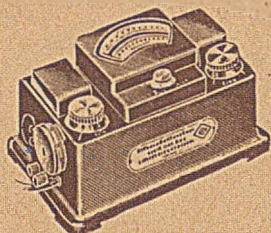
PAUL JELLINEK

**Praktikum des modernen Parfumeurs**

*239 Seiten, Ganzleinen, 19 DM*

**DR. ALFRED HÜTHIG VERLAG · HEIDELBERG**

## Neues, verbessertes Universal-Kolorimeter, Modell IV



Erhöhte Empfindlichkeit · Doppelskala für Extinktion und Absorption · Eingebauter Stabilisator  
Umschaltbar für Zeiger-Instrument und Multiflex-Galvanometer · Neue Interferenzfilter

Günstiger Preis: 500 DM

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeter-Broschüre

DR. S. LANGE



BERLIN - ZEHLENDORF, Hermannstraße 14-18 · Telefon 848122

Prof. Dr. WILHELM PRANDTL, München

## Die Geschichte des chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München

1952. VI, 141 Seiten mit 73 Abb. im Text, Ganzl. DM 17,—

Diese Geschichte des Münchener Chemischen Laboratoriums reicht zurück bis ins Jahr 1815, in dem nach den Angaben Adolph Ferdinand Gehlens mit dem Bau begonnen wurde, und sie endet mit der totalen Zerstörung des Laboratoriums im letzten Kriege.

Während dieser mehr als hundert Jahre haben viele bedeutende Forscher hier gewirkt, so z. B. Justus von Liebig, Adolf von Baeyer, Richard Willstätter und viele andere, über deren Arbeit in München berichtet wird. Damit ist zugleich ein Ausschnitt aus der Entwicklung der modernen Chemie überhaupt gegeben.

Eine Übersicht über die Zahl der Praktikanten, von denen sehr viele namentlich genannt werden, schließt dieses für jeden Chemiker interessante Buch ab.

**VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE**