



JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 574 · HEFT 3

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Liebigs Annalen der Chemie · Weinheim / Bergstr. 1951 · Band 574 · Heft 3 · Seiten 157—242

Inhalt

| | |
|---|-----|
| Rolf Huisgen und Liselotte Krause, Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester IV. Die Konfiguration der Diazo-ester und der Mechanismus ihrer Bildung durch Acylwanderung. (Mit 1 Figur im Text). | 157 |
| Rolf Huisgen, Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester V. Aromatische Nitrosolactame und cyclische Diazo-ester (Mit 1 Figur im Text). | 171 |
| Rolf Huisgen, Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester VI. Die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Carbonsäuren (Mit 5 Figuren im Text). | 184 |
| Leopold Horner und Karl Scherf, Über den Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktivität II. Über die Ursachen der „sterischen Hinderung“ bei tertiären Aminen | 202 |
| Leopold Horner und Karl Scherf, Über den Einfluß der Substituenten auf die chemische Reaktivität III. Versuche zum „elektroduktilen“ Charakter ungesättigter Systeme | 212 |
| Bruno Böttcher und Fritz Bauer, Über die Einwirkung von Diphosphor-pentasulfid auf aromatische Aldehyde und Ketone. I. Mitteilung über Reaktionen mit P_4S_{10} | 218 |
| Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht, Aromatische Selenenylsulfide | 227 |

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 geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen 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 1951 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten. — Fotomechanische Wiedergabe nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages.



JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

574. Band

(Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität
Tübingen)

(Eingelaufen am 26. September 1951)

Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester IV Die Konfiguration der Diazo-ester und der Mechanismus ihrer Bildung durch Acylwanderung

Von *Rolf Huisgen* und *Liselotte Krause*

(Mit 1 Figur im Text)

Nur wenigen Isomerieproblemen ist ein solcher Arbeitsaufwand gewidmet worden wie der Klärung der bei den aromatischen Diazoverbindungen auftretenden Isomerie. Diese Isomerie der Diazotate, Diazo-hydroxyde, -sulfonate und -cyanide wurde bekanntlich von A. Hantzsch stereochemisch im Sinne einer geometrischen Isomerie, von E. Bamberger dagegen mit konstitutionellen Unterschieden gedeutet. Neue Argumente für beide Auffassungen, von A. Angeli, H. H. Hodgson, W. A. Waters, R. J. W. LeFèvre u. a. vorgebracht, ließen bis heute die Diskussion um diese Frage nicht verstummen.

Als bedeutsame Stütze der stereochemischen Interpretation der Diazo-Isomerie hat zweifellos die Entdeckung des *cis*-Azobenzols durch G. S. Hartley¹⁾ zu gelten; die prinzipielle Möglichkeit der geometrischen Isomerie am NN-Doppelbindungssystem wird hier dargetan. Was der stereochemischen Deutung der Isomerie der kovalenten Diazoverbindungen bislang entscheidend Abbruch tut, ist das *Fehlen sicherer Konfigurations-Beweise*. Die Belege für die Konfigurations-Zuordnung aus Bildungsweise und Reaktivität, die A. Hantzsch²⁾ anführte, vermögen uns heute nicht mehr zu Frieden zu stellen, was in Anbetracht der stürmischen Entwicklung unserer Vorstellungen von Reaktionsmechanismen nicht verwunderlich ist. Da die heutigen Strukturformeln der Diazonium-betaine und der Diazo-phenole keinen Ring mehr enthalten, ist der größte Teil der erwähnten experimentellen Belege gegenstandslos geworden. Auch die Fähigkeit zur Azokupplung und die Tendenz zur

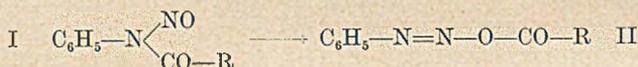
¹⁾ *Nature* **140**, 281 (1937); *Soc.* **1938**, 633.

²⁾ *B.* **27**, 1702 (1894).

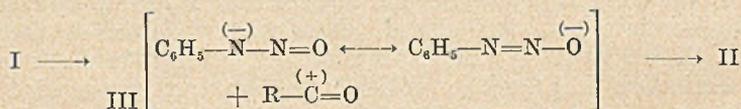
Stickstoff-Abspaltung haben die ursprünglich erhoffte Bedeutung für die Konfigurations-Festlegung verloren.

Ein erfolgreiches Aufrollen der Isomeriefrage scheint somit an das Auffinden einwandfreier Konfigurationsbeweise gebunden. Zu der notwendigen Vorarbeit, der Aufstellung von Konfigurationsreihen, vermögen die *Aryl-diazo-ester*, $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, einen Beitrag zu liefern. Für diese Ester der Diazo-hydroxyde mit Carbonsäuren läßt sich auf verschiedenen Wegen die *trans-Konfiguration* in bezug auf das Diazosystem dartun. Bei der Labilität und Kurzlebigkeit dieser Verbindungsklasse, die eine präparative Isolierung von vornherein verbietet, müssen sich solche Konfigurations-Beweise natürlich auf *dynamische Kriterien* beschränken. Aus dem Bildungsweg wie aus den Reaktionen der Aryl-diazo-ester sind konfigurative Rückschlüsse möglich. Hier soll zunächst nur die Bildung der Diazoester aus Nitroso-acyl-arylaminen in der angegebenen Richtung ausgewertet werden.

Vorausgehende Arbeiten^{3, 4)} befaßten sich mit der kinetischen und präparativen Sicherung der Acylwanderung der Nitroso-acyl-amine:



Die Umlagerung erfolgt glatt auch in absoluten inerten Lösungsmitteln, bedarf also nicht der Mitwirkung von Fremdstoffen. Man könnte die Acylwanderung mit der Ablösung eines Acyl-kations vom Stickstoff und Neu-Acylierung des entstehenden Diazotations am Sauerstoff deuten:



Die hier auftretende Ionendissoziation läßt eine ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel im Sinne einer Förderung durch polare Solventien erwarten. Dieser Einfluß des Lösungsmittels fehlt aber vollständig. Messungen in Benzol, Pyridin, Methanol, Cyclohexan u. a. Lösungsmitteln³⁾ ergaben kaum mehr als 15-proc. Unterschiede in der RG-Konstanten der Acylwanderung des Nitroso-anilids; selbst für den Eisessig konnte die stärkere Abweichung als nur scheinbar geklärt werden⁵⁾. Auch die zeitlich vorausgehenden Arbeiten von D. H. Hey und

³⁾ R. Huisgen und G. Horeld, A. 562, 137 (1949).

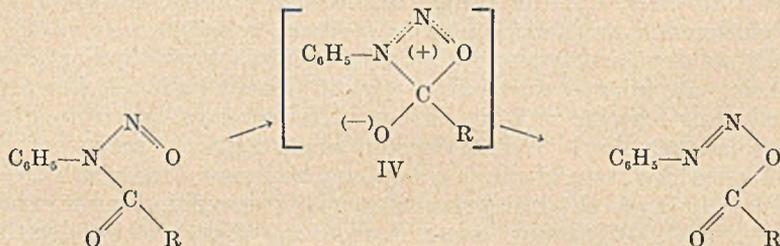
⁴⁾ R. Huisgen, A. 573, 163 (1951).

⁵⁾ R. Huisgen, siehe VI. Mitteilung dieser Reihe, A. 574, 184 (1951).

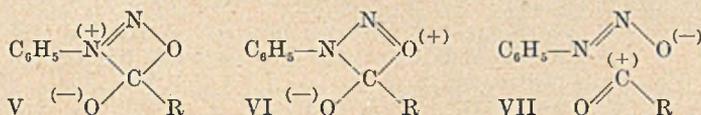
E. C. Butterworth⁶⁾ konstatierten den geringen Lösungsmittel-einfluß auf die RG der Stickstoff-Entwicklung. Der Aktivierungszustand bei der Acylwanderung muß also über die gleiche Solvationsenergie verfügen wie das Ausgangsmaterial, was III auszuschließen gestattet⁷⁾.

Einem Mechanismus ohne Auftreten freier Ionen würde ein gleichzeitiger Acylaustausch zwischen 2 Molekeln Nitrosokörper gerecht. Diese Vorstellung ist wiederum nicht mit den kinetischen Daten vereinbar. Die Acylwanderung folgt streng dem Gesetz der ersten Reaktionsordnung. Die völlige Unabhängigkeit der RG-Konstanten von der Konzentration des Nitroso-acet-anilids bei der Prüfung über mehr als 3 Zehnerpotenzen läßt keinen Zweifel an der wirklich *uni-molekularen Natur der Isomerisierungsreaktion*.

Diese Tatsachen führen zwangsläufig zum Bild einer intramolekularen Umlagerung, die nur mit einem „Abrollen“ über einen Vierring-Zustand IV beschrieben werden kann:



Ein solcher Übergangszustand mit gespanntem Vierring dürfte nur dann energetisch erreichbar sein, wenn er eine Resonanzstabilisierung erfährt; neben der Ammonium- (V) und Oxoniumformel VI hat man dabei evtl. an die hyperkonjugierte Grenzformel VII zu denken, die neben dem Acyl-kation das an sich schon mesomerie-stabilisierte Diazotat-anion enthält. Bei der Bildung dieses Übergangszustandes

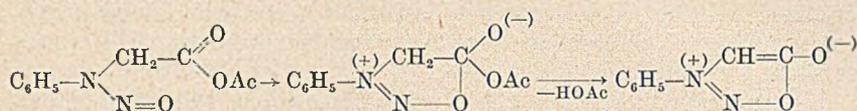


lagert sich also der Sauerstoff der Nitrosogruppe mit seinem freien Dublett an die elektrophile Carbonylgruppe an. Daß dem Sauerstoff der Nitrosamine eine solche nucleophile Reaktionsfähigkeit zukommen kann, mag der jüngst von W. Baker, W. D. Ollis und

⁶⁾ Soc. 1938, 116.

⁷⁾ Zum problemat. Einfluß des Lösungsmittels auf die RG unimol. Reaktionen vgl. E. A. Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reactions in Solution*, 2. Aufl. Oxford 1947, S. 277.

V. D. Poole⁸⁾ studierte Bildungsweg der „Sydnone“ aus Nitroso-alkyl- oder -aryl-amino-säuren zeigen:



Eine der unseren völlig analoge Acylwanderung in der Reihe der acylierten Diazo-amino-verbindingen wurde von T. W. Campbell und B. F. Day⁹⁾ ebenfalls jüngst mit einem resonanz-stabilisierten viergliedrigen Ring als Übergangszustand formuliert.

Ehe wir an die kinetische Prüfung dieses *per exclusionem* gewonnenen Bildes vom Reaktionsablauf herangehen, sei auf die in unserem Zusammenhang interessierende stereochemische Konsequenz eines solchen „Abrollmechanismus“ hingewiesen. Wenn ein solcher Mechanismus gesichert werden kann, dann kommt dem entstehenden Aryl-diazo-ester, wie die Projektionsformel S. 159 ebenso wie das Molekülmodell zeigt, *zwangsläufig die trans-Konfiguration zu.*

Mittels der Azokupplung als praktisch unmeßbar rascher Folge-reaktion des Diazo-esters haben wir die Geschwindigkeit der Acylwanderung für eine größere Zahl von Nitroso-acyl-arylaminen mit verschiedenen Aryl- und Acylresten photometrisch gemessen. Der größte Teil der zumeist aus den Acyl-arylaminen mit nitrosen Gasen in Eisessig-Acetanhydrid gewonnenen Nitrosoverbindungen wurde schon von J. W. Haworth und D. H. Hey¹⁰⁾ beschrieben, der Rest wurde erstmalig dargestellt. Die Tab. 1 stellt die bei Variation des Arylrestes in Benzol bei 25° gemessenen RG-Konstanten zusammen.

Tab. 1
Acylwanderung der Nitroso-acet-arylide in Benzol bei 25°

| | $k \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Nitroso-acet-anilid | 21,5 |
| -m-chlor-anilid | 18,2 |
| -p-chlor-anilid | 16,8 |
| -p-brom-anilid | 19,7 |
| -p-toluidid | 18,9 |
| -p-nitranilid | 22,4 |
| -β-naphthalid | 29,7 |
| -o-anisidid | 4,38 |
| -o-toluidid | 3,73 |
| -o-chlor-anilid | 3,30 |
| -2(1-methyl-naphthalid) | 3,75 |
| -mesidid | 1,35 |

⁸⁾ Soc. 1950, 1542.

⁹⁾ Chem. Rev. 48, 299 (1951).

¹⁰⁾ Soc. 1940, 361.

Neben der Zerfallskonstanten des unsubst. Nitroso-acet-anilids wurden von W. S. M. Grieve und D. H. Hey¹¹⁾ schon die der p-Methyl-, p-Chlor- und p-Brom-Verbindung mit Hilfe der azotometrischen Methodik gemessen. Die RG-Konstanten sind dort durchweg etwas kleiner als die von uns mittels der Azokupplung erhaltenen; die Fehlermöglichkeiten der azotometrischen Methode im vorliegenden Fall werden in Mitt. VI aufgezeigt⁶⁾.

Der Einfluß von Substituenten in m- und p-Stellung des aromatischen Kerns ist, wie Tab. 1 zeigt, bemerkenswert klein. Der Austausch des Benzolkerns gegen den des Naphtalins äußert sich in einer mäßigen Beschleunigung. Um so deutlicher ist aber der reaktionsverzögernde Effekt von o-ständigen Kernsubstituenten, die die RG-Konstante der Acylwanderung auf rund $\frac{1}{6}$ des „Normalwerts“ absinken lassen. Die Substituentenfolge dieses hemmenden Ortho-Effekts, $H \ll CH_3O < CH_3 < Cl$, deutet auf eine *sterische Wirkung* hin. Die wiederum um den Faktor drei größere Halbwertszeit des Nitroso-acet-mesidids, in dem beide o-Positionen durch Methylgruppen blockiert sind, stützt die Vermutung eines rein räumlichen Effekts der o-Substituenten.

Da der aromatische Kern nur Substituent, an der Acylwanderung selbst gar nicht beteiligt ist, sucht man vergebens nach der Möglichkeit einer unmittelbaren räumlichen Einflußnahme auf den Abrollprozeß. Die aliphatischen Gegenstücke, die Nitroso-acyl-alkylamine, Alk-N(NO)-CO-R, zeigen das Phänomen der leichten spontanen Acylwanderung nicht. *Die Anwesenheit des aromatischen Kerns als Substituent steigert also im reagierenden System die Bereitschaft zur Umlagerung.* Der hemmende Effekt von o-Substituenten kann somit nur darauf beruhen, daß die notwendige Einstellung des Benzolkerns in die Ebene des Vierrings in IV resp. in die Bindungsebene des Stickstoffs in I erschwert oder vereitelt wird. Da der mesomere Effekt zwischen Amin-Stickstoff und aromatischem Kern an die koplanare Lagerung gebunden ist, erscheint es verständlich, daß *mit dem Herausdrehen des Kerns aus dieser gemeinsamen Ebene die Aktivierung der Acylwanderung vermindert wird oder erlischt*, der Kern sich also zunehmend dem Charakter des aliphatischen Substituenten annähert. Es liegt hier offensichtlich ein neues Beispiel einer „sterischen Resonanz-Behinderung“¹²⁾ vor.

Bevor wir die Einflußnahme des Kerns auf die Acylwanderung näher definieren, sei auf die große Bedeutung des Acylrestes für die RG des Prozesses hingewiesen. Die RG-Daten der Tab. 2 für die Variation der Acylgruppe wurden gleichfalls mit der oben erwähnten photometrischen Methode erhalten. Die sich hier ergebende *starke Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Natur des Acylrestes* weicht von normalen „Acyl-Reihen“ völlig ab. Bimolekulare

¹¹⁾ Soc. 1938, 116.

¹²⁾ Zusammenfassungen: G. W. Wheland, The Theory of Resonance, New York 1944, S. 136, 160, 185, 272; Jones, Chem. Rev. 32, 1 (1943).

Tab. 2. Acylwanderung bei Nitroso-acyl-aniliden in Benzol bei 25°

| | $k \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Nitroso-form-anilid | 1,01 |
| -acet-anilid | 21,5 |
| -propion-anilid | 68,0 |
| -n-butyr-anilid | 64,5 |
| -isobutyr-anilid | 405 |
| -benz-anilid | 397 |
| -phenylacet-anilid | 90,2 |
| -chloracet-anilid | 82,1 |
| -phenoxyacet-anilid | 86,7 |
| -phenyl-harnstoff | 1,24 |
| -diphenyl-harnstoff | 5,94 |

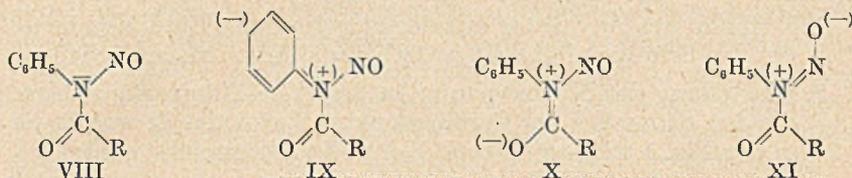
Additionen von Basen an die Carbonylgruppe, also Reaktionen vom Typus der alkalischen Esterverseifung, zeigen einen ganz anderen Gang der RG-Konstanten bei Acylvariation¹³). Solche RG-Reihen sind ein Spiegel der Additionsbereitschaft, also des ungesättigten Charakters der Carbonylgruppe des Acylrestes. Die Möglichkeit, daß für den Acylrest im Nitroso-acyl-amin-system veränderte Verhältnisse bezüglich des Elektronenmangels an der Carbonylgruppe gelten, muß ausscheiden; wir konnten nämlich jüngst zeigen¹⁴), daß für die Ablösung des Acylrestes aus Nitroso-acyl-arylaminen mit Basen die gleiche RG-Reihe Gültigkeit besitzt wie für die alkalische Esterverseifung und andere bimolekulare Reaktionen des gleichen Typs. Wenn man die Geschwindigkeitsreihe der Tab. 2 für Nitroso-form- bis -isobutyr-anilid betrachtet, ergibt sich nicht nur in der Richtung, sondern auch in den Abständen eine im Vergleich mit den bimolekularen Carbonyl-Additionen *umgekehrte Folge*. Dem außerordentlichen Vorsprung, den das Ameisensäure-Derivat in der RG der alkalischen Esterverseifung genießt, entspricht eine nicht minder große Reaktionsträgheit in unserer Acylwanderung. Daß die übrigen Acylreste der Tab. 2 nicht alle dem Prinzip der inversen RG-Folge gehorchen, macht das Bild auf den ersten Blick noch verwirrender. Die Abweichungen des Acyl-Einflusses von der „normalen“ Reaktionsbereitschaft dieser Gruppe müssen mit dem *intramolekularen Charakter* der bei der Acylwanderung auftretenden Carbonyladdition zusammenhängen.

Man darf für die Nitroso-acyl-arylamine eine durchgehend *ebene Vorzugskonfiguration* postulieren. Alle drei an das zentrale Stickstoffatom gebundenen Strukturelemente konkurrieren um dessen

¹³) Alkal. Verseifung von Carbonsäure-methylestern: H. Olsson, Z. ph. Ch. **133**, 242 (1928).

¹⁴) A. **573**, 163 (1951), Tab. 3 und 4; dort wurde auch der Einfluß des Restes R auf den Elektronenmangel der benachbarten Carbonylgruppe zusammenfassend besprochen.

einsames Elektronenpaar. Alle Bindungen des zentralen Stickstoffs besitzen, wie die mesomeren Grenzformeln IX—XI zeigen, partiellen



Doppelbindungscharakter, sind also in der Drehbarkeit eingeschränkt. Da mit der Rotation eines Substituenten um die Bindungsachse zum Stickstoff der mesomere Effekt erlischt, entsprechen die bei der Drehung zu überwindenden Energieschwellen den Mesomerie-Energien der einzelnen Teilsysteme. Die Mesomerieenergie Aromat. Kern-Stickstoff beträgt 6—8 kcal, die des Säureamidsystems gar 15—20 kcal; das Nitrosaminsystem¹⁵⁾ dürfte eine Sonderenergie in ähnlicher Größenordnung besitzen. Die Konkurrenz der drei Gruppen um ein und dasselbe einsame Elektronenpaar des Stickstoffs vermindert natürlich die Mesomerie-Energie der Teilsysteme, damit auch den partiellen Doppelbindungscharakter der einzelnen Bindungen. Nach wie vor wird aber die ebene Lage Vorzugskonfiguration bleiben, in der sich der überwiegende Teil der Molekeln im zeitlichen Mittel befindet.

Durch Dipolmoment-Messungen an Nitroso-acyl-aminen, die in einer späteren Arbeit diskutiert werden, haben wir übrigens die plane Konfiguration dieser Verbindungsklasse experimentell sichern können; darüber hinaus ermöglichen diese Messungen sogar die *Auswahl der bevorzugten Konstellation unter den verschiedenen Möglichkeiten ebener Anordnung*¹⁶⁾.

Wie hat man sich den räumlichen Ablauf von Carbonyl-Additionen allgemein vorzustellen? In der Bindungsebene der Carbonylgruppe dürfte die Annäherung der Basenmolekel durch räumliche und elektrostatische Effekte beeinträchtigt sein. Der Einfall des nucleophilen Agens senkrecht zur Carbonyl-Ebene wird erschwert durch die in dieser Richtung ein Maximum besitzende π -Elektronendichte der CO-Doppelbindung. Man darf daher wohl die Kompromißlösung, den Schrägeinfall, als den optimalen räumlichen Weg ansprechen.

Um den Einfluß des Acylrestes auf die Wanderungsgeschwindigkeit zu erklären, sei der energieverbrauchende Aktivierungsprozeß, der

¹⁵⁾ Die Nicht-Existenz quartärer Nitrosamine lehrt, daß die Bindung der Nitrosogruppe von der Mesomerie mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs „lebt“.

¹⁶⁾ Entsprechend führten R. J. B. Marsden und L. E. Sutton, Soc. 1936, 1383 den Konfigurationsbeweis für die Carbonestergruppe.

Weg von der ebenen Vorzugskonfiguration zum Übergangszustand IV, in folgende Teilschritte zerlegt:

1. Drehung des Acylrestes aus der gemeinsamen Bindungsebene, um den Schrägeinfall bei der Carbonyladdition zu ermöglichen;
2. Einstellung der Nitrosogruppe in diejenige Plankonfiguration, die den Sauerstoff der Carbonylgruppe zuwendet¹⁷⁾, womit die in der Fig. 1 wiedergegebene Konstellation erreicht wird;
3. Anlagerung des Sauerstoffatoms der Nitrosogruppe an den Carbonyl-Kohlenstoff unter Schließung des Vierrings.

Mit diesem, in der Formel IV wiedergegebenen Zustand dürfte der Gipfel des Aktivierungsberges erreicht sein; die Öffnung des Ringes zum Diazo-ester wird exergon ablaufen.

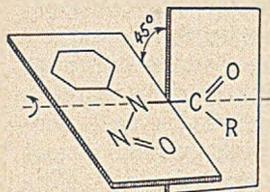


Fig. 1

Der Einfluß des Restes R der Acylgruppe beschränkt sich auf die Stufen 1 und 3. Die gemessenen RG-Daten (Tab. 2) weisen auf die *entscheidende Bedeutung der Stufe 1* hin. Je stärker der ungesättigte Charakter des Acylrestes, um so stärker wird das einsame Dublett des Stickstoffs beansprucht; um so größer ist dann also auch die Beteiligung

der Grenzformel X am Grundzustand. Mit zunehmender Bedeutung dieser Formel X steigt der partielle Doppelbindungscharakter der CN-Bindung, damit die Energieschwelle, die bei der Rotation um diese Bindungsachse überwunden werden muß. Je stärker der Elektronenmangel an der Carbonylgruppe also ist, um so wirkungsvoller werden die Molekeln in der ebenen Vorzugskonfiguration, die die Acylwanderung nicht gestattet, fixiert. Je geringer die Ungesättigkeit der Acylgruppe, um so leichter wird mit der hier weniger erschwerten Drehung um die CN-Achse der reaktionsbereite Zustand der Fig. 1 erreicht.

Gegenüber dieser Deduktion, die zu einer *Gegensätzlichkeit des RG-Ganges der Acylvariation bei der intramolekularen und der bimolekularen Carbonyl-Addition* führt, wird man einwenden, daß auf der Stufe 3 wieder der Substituenteneinfluß der „normalen“ Acylreihe zu gelten habe. Das trifft sicher zu; zu berücksichtigen ist aber, daß mit dem Aufgeben der koplanaren Lage die Säureamid-Mesomerie geschwächt, der ungesättigte Charakter der Carbonylgruppe somit ganz allgemein entscheidend erhöht wird. Die tordierte Säureamidgruppe nähert sich in der Additionsbereitschaft dem zugehörigen Keton.

¹⁷⁾ Die in Formel XI aufgezeichnete Vorzugskonfiguration ist aus elektrostatischen Gründen etwas energieärmer.

In dieser gegenseitigen Abhängigkeit vom R des Acyls liegt vielleicht ein prinzipieller Unterschied der intra- und intermolekularen Reaktion des betrachteten Typs. Auch im Carbonsäureester besitzt die CO-Bindung infolge Mesomerie partiellen Doppelbindungscharakter. Drehbarkeitseinschränkung und Verharren in der ebenen Vorzugskonfiguration konnten hier experimentell gesichert werden¹⁶⁾. Die Rotation um die CO-Einfachbindung der Estergruppe wird zwar selten sein, ist aber energetisch ohne weiteres möglich. Mit dem Verlassen der gemeinsamen Bindungsebene, also dem Schwinden der Carbonester-Mesomerie wird auch hier die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe eine gewaltige Steigerung erfahren; bei der alkalischen Esterverseifung sollte also diese tordierte Form zur Aufnahme des Hydroxylanions besonders geneigt sein. Die Konsequenz, daß mit der Verminderung des ungesättigten Charakters der Acylgruppe (bei Variation von R), also mit der Erleichterung der Drehung auch hier die Geschwindigkeit der bimolekularen Addition wachsen müßte, ist aber unzutreffend. Bei der bimolekularen Reaktion ist der Stoß des Hydroxylions mit der tordierten Estergruppe ein *viel zu seltenes Ereignis*, um für den Bruttoablauf der Reaktion eine Rolle zu spielen. Bei der intermolekularen Reaktion ist die Stoßzeit, also die Zeit der für die Reaktion erforderlichen räumlichen Nähe, sehr kurz. Sind die reagierenden Gruppen dagegen Teile ein und desselben Moleküls, dann ist die Nähe der Reaktionspartner ständig gewährleistet; es kann in unserem Fall der besonders begünstigte Augenblick der Torsion abgewartet werden.

Der Deutungsversuch der Acylreihe der Tab. 2 hat uns also zu dem unseres Wissens noch nicht bearbeiteten *Problem des räumlichen Ablaufs der Carbonyl-Addition in mono- und bimolekularer Reaktion* geführt. Vorwegnehmend sei bemerkt, daß unsere Erfahrungen über die Acylwanderung bei Nitroso-lactamen¹⁸⁾ sich nicht nur dieser Betrachtung des Reaktionsablaufs fügen, sondern die Torsion der Stufe 1 (S. 164) als für die Reaktion entscheidende Phase geradezu fordern. Auch die Reaktionsträgheit der Nitroso-acyl-alkyl-amine, die erst bei viel höherer Temperatur die Acylwanderung zeigen, ist klar: In diesem Derivat des aliphatischen primärenamins konkurrieren nur zwei Gruppen um das Elektronenpaar des zentralen Stickstoffs. Das bedeutet Erhöhung des partiellen Doppelbindungscharakters der CN-Bindung, damit stärkeres Einfrieren der Molekel in der Plankonfiguration. Auch der hemmende Einfluß der o-Substituenten (Tab. 1) des aromatischen Kerns sei noch einmal erwähnt. Mit der vom Substituenten erzwungenen Drehung des Kerns aus der gemeinsamen Bindungsebene wird ein Konkurrent um besagtes Elektronenpaar geschwächt oder ausgeschaltet.

¹⁸⁾ Vgl. die Mitteilungen V, VII und VIII dieser Reihe.

vereinbaren. Von einer Diskussion der restlichen schwer entwirrbaren Fälle sei aber abgesehen. Lediglich auf das Nitroso-acet-*o*-toluidid sei noch hingewiesen; der Orthoeffekt der Methylgruppe äußert sich nur im Energiefaktor.

Tab. 3

Arrhenius-Konstanten für die Acylwanderung der Nitroso-acyl-arylamine

| | E in kcal | log A | ΔS^\ddagger | bei °C |
|---------------------------------------|-----------|-------|---------------------|--------|
| Nitroso-form-anilid | 23,1 | 11,91 | - 4,2 | 50 |
| -acet-anilid | 21,7 | 12,21 | - 2,7 | 25 |
| -propion-anilid | 21,1 | 12,30 | - 2,2 | 20 |
| -n-butyr-anilid | 21,7 | 12,75 | - 0,1 | 15 |
| -isobutyr-anilid | 21,1 | 13,07 | + 1,3 | 15 |
| -benz-anilid | 21,1 | 13,03 | + 1,1 | 15 |
| -chloracet-anilid | 20,9 | 12,20 | - 2,7 | 20 |
| -phenylacet-anilid | 21,8 | 12,91 | + 0,6 | 20 |
| -phenoxyacet-anilid | 21,7 | 12,82 | + 0,1 | 20 |
| -diphenyl-harnstoff | 23,2 | 12,78 | - 0,1 | 35 |
| Nitroso-acet-m-chlor-anilid | 22,0 | 12,68 | - 0,5 | 25 |
| -acet-p-nitranilid | 22,5 | 12,82 | + 0,1 | 25 |
| -acet- <i>o</i> -toluidid | 22,8 | 12,28 | - 2,4 | 40 |

Recht instruktiv sind die Aktivierungsentropien, von S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring¹⁹⁾ folgendermaßen definiert:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln A - R \ln (k'T/h)$$

(k' = Boltzmann-Konstante; h = Plancksches Wirkungsquantum)

Aus den Werten der Tab. 3, die als Differenzen großer Zahlen mit erheblicher Unsicherheit behaftet sind, ist zu ersehen, daß die Aktivierungsentropie der Acylwanderung zumeist kleine negative Werte besitzt. Diese Entropie-Abnahme bedeutet Verminderung der Bewegungsfreiheiten im Aktivierungszustand, was mit dessen cyclischer Formulierung gut vereinbar scheint. Die Bildung eines starren Ringes aus einem frei beweglichen, offenkettigen Molekül läßt eine viel höhere Entropieabnahme²⁰⁾ erwarten als die hier maximal zu 4 Clausius-Einheiten gefundene. Die oben besprochene Einschränkung der freien Drehbarkeit schon im Grundzustand der Nitroso-acyl-arylamine ist also auch hier wieder zu berücksichtigen.

Anmerkung nach *Niederschrift des Manuskripts*: In einer soeben erschienenen Notiz*) schließen sich D. H. Hey, J. Stuart-Webb, und G. H. Williams unserer Auffassung³⁾ von der Acylwanderung als R_G-bestimmender Stufe beim Zerfall der Nitroso-acyl-arylamine

¹⁹⁾ The Theory of Rate Processes, New York 1941, S. 400.

²⁰⁾ Als Beispiel mögen die von E. G. Foster, A. C. Cope und F. Daniels studierten Allylumlagerungen über einen cyclischen Aktivierungskomplex dienen (Am. Soc. 69, 1893 (1947)).

*) Research 4, 385 (1951).

an. Auch die englischen Autoren deuten die Acylwanderung mit dem „Abrollmechanismus“, der von dem einen von uns erstmalig *Ang. Ch.* **62**, 369 (1950) publiziert wurde. Die Erklärung für die inverse Acylfolge ist jedoch eine andere.

Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft stellte dankenswerterweise die für die kinetischen Messungen erforderlichen Apparate zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche

Darstellung und Eigenschaften der Nitroso-acyl-arylamine

Als Routinemethode zur Nitrosierung der Acyl-arylamine hat sich folgende Ausführungsform des Verfahrens nach O. Fischer²¹⁾ bewährt:

Die Acylamine werden in etwa 10-fachen Gewicht einer Mischung von 3 Vol. teilen Eisessig und 1 Vol. teil Acetanhydrid gelöst. Schwerlösliche Verbindungen werden möglichst in der Hitze gelöst, dann unter Schütteln abgekühlt, um eine möglichst feinkristalline Suspension zu erhalten. Bei 0—5° werden nitrose Gase in langsamem Strom eingeleitet, bis der eventuelle Bodenkörper in Lösung gegangen und die Lösung tiefgrün geworden ist. Die nitrosen Gase werden aus Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure bereitet; um geringe Mengen mitgerissener Salpetersäure zu entfernen, schaltet man eine eisgekühlte Waschflasche mit wenig Eisessig, der vorher mit nitrosen Gasen gesättigt wurde, vor. Nach Passieren einer zweiten leeren Waschflasche gelangen die Gase in das Reaktionsgefäß. Die Aufarbeitung erfolgt durch vorsichtigen Eis- und Eiswasserzusatz und Anreiben bis zur beginnenden Kristallisation. Die abgelaugten und mit Eiswasser gewaschenen Nitroso-Präparate werden im vorgekühlten Exsikkator unter Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxyd im Eisschrank getrocknet.

Auf diese Weise hergestellte Präparate von Nitroso-acet-anilid zeigten ohne Umkristallisation bis zu 100% aktiven Gehalt in der Kupplungsreaktion mit β -Naphthol in Methanol, die allgemein zur Gehaltsbestimmung³⁾ der Nitrosokörper herangezogen werden kann.

Über die schon von den englischen Autoren¹²⁾ beschriebenen Verbindungen hinaus wurden die Nitroso-Derivate folgender Acyl-arylamine dargestellt: n-Butyr-anilid, Isobutyr-anilid, Phenylelessigsäure- und Phenoxy-essigsäure-anilid, Acet-o-anisidid, Acet-mesidid, Phenyl-harnstoff, 2-Acetamino-1-methylnaphthalin.

Die Haltbarkeit der festen Nitrosokörper ist recht unterschiedlich. Während reine Präparate von Nitroso-acet-anilid, -propion-anilid, -acet-p-chloranilid u. a. sich bei 0° i. V. mehrere Tage ohne Verfärbung halten, zeigen andere schon nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen, die mit einer Verfärbung nach braungelb beginnen. Die Zersetzlichkeit der festen Präparate steht in keiner einfachen Beziehung zur Geschwindigkeit der Acylwanderung in der Lösung. So pflegen Präparate von Nitroso-n-butyr-anilid sich schon bei 0°, sobald sie trocken sind, rasch braun zu färben und zu verpuffen im Gegensatz zur Stabilität des Nitroso-propion-anilids, dem praktisch die gleiche RG-Konstante der Acylwanderung zukommt. Das in der Lösung sehr stabile Nitroso-form-anilid wiederum ist schlecht in krist. Zustand haltbar, was evtl. mit der besonderen Neigung zur Acylablösung mit Basen⁴⁾ in Zusammenhang stehen mag. Als stabilster Nitrosokörper erwies sich der nahezu farblose Nitroso-diphenyl-harnstoff¹⁰⁾.

²¹⁾ B. **9**, 463 (1876).

Eine Reihe von Nitrosoverbindungen konnte nicht kristallin erhalten werden, so die des Acet-o-toluidids, Acet-mesidids, Acet-m-chlor-anilids. Hier wurden die mit Eiswasser ausgefällten gelben Öle in Benzol aufgenommen, nach der wie üblich vorgenommenen Gehaltsbestimmung durch Azokupplung für Versuche und Messungen eingesetzt.

Folgende Acyl-arylamine erwiesen sich als nicht nitrosierbar unter den angegebenen Bedingungen: Acetyl-anthranilsäure-äthylester, Acet-o-brom-anilid, Oxanilsäure-äthylester, Trimethylsigsäure-, Dichloressigsäure- und Cyanessigsäure-anilid, 2,4-Dichlor-acet-anilid, 1- und 2-Acetamino-anthrachinon.

Besonderer Erwähnung bedarf noch die Nitrosierung des Benzanilids, das von Haworth und Hey¹⁰⁾ in der Klasse der Verbindungen, die mit nitrosen Gasen reagieren, aber keine Nitrosokörper geben, geführt wird. Der zitierten Bildung des Benzol-diazonium-nitrats geht tatsächlich die Nitrosierung voraus. Die extreme Schwerlöslichkeit des Benzanilids in Eisessig-Acetanhydrid sowie die rasche Acylwanderung des Nitroso-benz-anilids verbieten eine Nitrosierung in präparativem Maßstab. Einleiten von nitrosen Gasen in die kräftig gerührte Suspension des Benzanilids bei 0° während 20 Min., Absaugen vom ungelösten Benzanilid, Versetzen mit Eis, Ausziehen mit Benzol führt nach Waschen und Trocknen zu einer benzolischen Lösung von Nitroso-benz-anilid. Die RG-Konstante der Farbstoffkupplung, mit einer solchen Lösung gemessen, stimmt überein mit der eines durch Benzoylierung von Natrium-benzol-diazotat gewonnenen Präparats²²⁾.

Nitroso-acet-o-chlor-anilid soll nach Haworth und Hey¹⁰⁾ in Benzol nicht Stickstoff abspalten, sondern unter NO-Abgabe das Acyl-arylamin regenerieren. Bei dem zurückerhaltenen Acet-o-chlor-anilid dürfte es sich nach unseren Erfahrungen um eine Verunreinigung des Nitrosokörpers gehandelt haben. Das Nitrosierungsgleichgewicht liegt bei dieser Verbindung nicht sonderlich günstig; der Nitrosokörper kristallisiert im Gemisch mit nichtnitrosiertem Acylamin aus und zeigt einen Zersetzungspunkt bei 39—41° unter Gasentwicklung. Die Azokupplung wird mit dem gleichen Präparat mit β -Naphthol bei 40° in Methanol und in Benzol vorgenommen; in einer Ausbeute von 67% resp. 61% wird das bei 165—167° schmelzende o-Chlorbenzol-azo- β -naphthol erhalten. Der Diazoester vermag auch Benzol zu phenylieren: 9,5 g eines 52,5-proc. Präparats von Nitroso-acet-o-chlor-anilid werden in 300 ccm thiophenfreiem Benzol 10 Stunden auf 40° erhitzt, wobei 640 ccm Stickstoff entweichen. Der Eindampfrückstand wird bei 150—200°/12 mm destilliert, das Destillat mit wäbrig-alkoholischer Salzsäure gekocht. Nach Absaugen vom o-Chloranilin-chlorhydrat wird das Unverseifbare in Benzol eingeschüttelt, nach Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser eingedampft. Die Destillation ergibt bei 274—277°/728 mm 2,78 g o-Chlor-diphenyl = 60% d. Th. bezogen auf den aktiven Nitrosokörper.

C₁₂H₉Cl (188,53)

Ber. C 76,38

H 4,81

Cl 18,81

Gef. » 76,95

» 4,95

» 18,65

Messung der Geschwindigkeit der Acylwanderung

Das Prinzip der Messung über die Azokupplung mit β -Naphthol³⁾ wurde ebenso wie die Technik der photometrischen Verfolgung dieser Reaktion mit dem lichtelektrischen Photometer nach G. Kortüm²³⁾ schon früher¹⁾ kurz besprochen. Der Messung muß in jedem Fall die Auswahl der günstigsten Spektrallinie bzw. des geeigneten Wellenbereichs sowie die Anlegung der Eichkurve vorausgehen.

Die Standardbedingungen waren folgende: 200 mg β -Naphthol DAB6 wurden in 100 ccm reinem Benzol gelöst und im Meßkolben im Thermostaten auf 25°

²²⁾ H. v. Pechmann und L. Frobenius, B. 27, 651 (1894).

²³⁾ Die chemische Technik 15, 162 (1942).

vortemperiert. 10—30 mg des reinen Nitroso-acyl-arylamins wurden abgewogen, zur Stichzeit in einem Reagensglas in 5 ccm der erwärmten β -Naphthollösung gelöst, die Lösung rasch in den Meßkolben zurückgegeben. In Abständen von 2 Min. bis zu Stunden, je nach der RG, wurden 5-ccm-Proben gezogen und in der 5-mm-Küvette photometriert. Für jeden Meßpunkt wird also eine Probe der im Thermostaten befindlichen Stammlösung eingefüllt. Nach 24 Stunden, wenn nötig nach kurzzeitigem Aufheizen zur Beendigung der Reaktion, wird der Endpunkt bestimmt. Der Küvettenkasten des Photometers wird vom Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Ein Höppler-Thermostat, in dem man den 1200-Watt-Tauchsieder gegen eine schwarz gestrichene 100-Watt-Heizlampe ausgetauscht hatte, gewährleistet eine Temperaturkonstanz von besser als $0,01^\circ$.

Alle Messungen, jeweils aus 14—16 Meßpunkten bestehend, wurden doppelt ausgeführt. Die Auswertung erfolgte graphisch durch Auftragen der Werte $c_\infty/c_{\infty-c}$ auf einfach-logarithmischem Papier gegen die Zeit. Wenn die Resultate einer Doppelbestimmung um mehr als 2% in der RG-Konstanten abwichen, wurde eine neue Messung angesetzt. Zur Ermittlung der Arrhenius-Konstanten wurde die RG bei mindestens drei Temperaturen gemessen. Die aus den beiden $\Delta \log k$ berechneten Werte der Aktivierungsenergie pflegten selten um mehr als 0,3 kcal verschieden zu sein. Waren die Abweichungen größer, dann wurden im Diagramm $\log k$ gegen die reziproke Temperatur die vermutlichen Fehlresultate ermittelt und durch neue Messungen kontrolliert. Die Tab. 4 enthält die Halbwertszeiten der Acylwanderung bei verschiedenen Temperaturen; die Werte der Tab. 1 und 2 (25°) wurden zum Teil mit Hilfe der Arrhenius-Konstanten aus den Resultaten der Tab. 4 errechnet. Der wahrscheinliche Fehler der angegebenen Halbwertszeiten und RG-Konstanten dürfte mit 2—3% zu veranschlagen sein, was die Aktivierungsenergien mit einem Fehler von 0,4—0,6 kcal, die Aktivierungsentropien aber mit einem solchen von mehr als 1,0 Clausius-Einheiten belastet.

Tab. 4

Halbwertszeiten der Acylwanderung von Nitroso-acyl-arylaminen in Benzol

| Nitrosoverbindung von | Halbwertszeit in min (Grad Celsius) |
|---------------------------------|---|
| Acet-anilid | 99,5 (20); 53,5 (25); 29,2 (30) |
| Acet-m-chlor-anilid | 120 (20); 63,5 (25); 34,5 (30) |
| Acet-p-chlor-anilid | 68,4 (25) |
| Acet-p-brom-anilid | 58,6 (25) |
| Acet-p-toluidid | 61,2 (25) |
| Acet-p-nitranilid | 98 (20); 52 (25); 28 (30); 15 (35) |
| Acet- β -naphthalid | 143 (15); 76 (20); 39 (25) |
| Acet-o-anisidid | 263 (25) |
| Acet-o-toluidid | 310 (25); 48,8 (40); 15,8 (50) |
| Acet-o-chlor-anilid | 350 (25) |
| 2-Acetamino-1-methyl-naphthalin | 308 (25); 159 (30); 83 (35); 45 (40) |
| Acet-mesidid | 860 (25) |
| Form-anilid | 177 (40); 57,0 (50); 19,1 (60) |
| Propion-anilid | 58,5 (15); 31,1 (20); 17,0 (25) |
| n-Butyr-anilid | 129,6 (10); 67,2 (15); 34,8 (20) |
| Isobutyranilid | 19,6 (10); 10,2 (15); 5,4 (20) |
| Benz-anilid | 20,1 (10); 10,6 (15); 5,6 (20) |
| Phenyl-acet-anilid | 45,8 (15); 23,9 (20); 12,8 (25) |
| Chloracet-anilid | 47,5 (15); 25,4 (20); 14,0 (25) |
| Phenoxy-acet-anilid | 47,3 (15); 24,7 (20); 13,3 (25) |
| Phenyl-harnstoff | 140 (40); 76 (45); 41 (50); 23 (55) |
| Diphenyl-harnstoff | 102 (30); 54,5 (35); 29,8 (40); 16,6 (45) |

Die mit der früheren, wesentlich primitiveren Meßanordnung³⁾ erhaltenen RG-Konstanten, weichen nicht unbeträchtlich (bis zu 15%) von den Messungen der Tab. 4 ab. Messungen mit der einfachen Anordnung, also mit größerem Fehler behaftet, liegen den Werten zugrunde, die für Nitroso-p-nitro-acetanilid, -acet- β -naphthalid und -phenyl-harnstoff in die Tabelle eingesetzt sind.

Nitrosokörper, die geringe Kristallisationstendenz besitzen oder im festen Zustand zu zersetzlich sind, wurden im benzolischen Extrakt der mit Wasser versetzten Nitrosierungslösung unmittelbar für die RG-Messung eingesetzt. In diesen Fällen war es erforderlich, von reinsten Acyl-arylaminen auszugehen und die Nitrosierung ohne Acetanhydrid-Zusatz vorzunehmen, um die Gefahr des Einschleppens von Carbonsäuren in die Benzollösung auszuschalten. Kontrollen ergaben, daß die mit solchen Rohextrakten durchgeführten Messungen mit solchen der Reinpräparate innerhalb der Meßfehler übereinstimmen.

Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester V

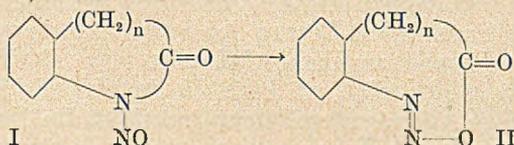
Aromatische Nitroso-lactame und cyclische Diazo-ester

Von Rolf Huisgen

(Mit 1 Figur im Text)

Ließ sich schon aus dem Bildungsweg der Aryl-diazo-ester aus Nitroso-acyl-arylaminen die *trans*-Konfiguration¹⁾ in bezug auf das Diazosystem erschließen, so galt es nun, nach weiteren Belegen für diese Konfigurationszuordnung Umschau zu halten.

Wenn man in einem Nitroso-acyl-arylamin den Acylrest mit dem aromatischen Kern verbindet, also die Nitrosoverbindung eines Benz-lactams (I) betrachtet, dann sollte eine analoge Acylwanderung zum *cyclischen Diazo-ester* führen. Es war nun vorauszusehen, daß



die Existenzfähigkeit der cyclischen Diazoester (II), damit auch die Möglichkeit der Acylwanderung, in charakteristischer Weise von der Ringgröße abhängt. Während eine *cis*-olefinische Gruppierung noch in einen recht kleinen Ring eingebaut werden kann, benötigt man eine Reihe von Gliedern, um die *trans*-Stellungen eines Doppelbindungssystems zu überbrücken. Das kleinste bekannte *trans*-Cyclo-olefin ist das *trans*-Cyclo-octen, das nach K. Ziegler und H. Wilms²⁾ immer noch eine merkliche Spannung aufweist. Im

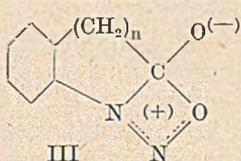
¹⁾ R. Huisgen und L. Krause, A. 574, 157 (1951).

²⁾ A. 567, 1 (1950).

vorliegenden Falle zeigt nun das Kalottenmodell³⁾, daß man mindestens neun Ringglieder benötigt, um einen nur noch mäßig gespannten cyclischen Diazoester der Formel II ($n = 3$) mit *trans*-Diazo-system aufzubauen. Erst für den zehngliedrigen Ring (II, $n = 4$) läßt das Modell Spannungsfreiheit voraussehen.

Beim Einbau eines *cis*-Diazosystems unterliegt man solchen Beschränkungen nicht. Schon der aus dem Fünfring-Lactam I ($n = 1$) zu erwartende siebengliedrige Diazoester entbehrt mit *cis*-konfigurierter Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung jeglicher Spannung. Die Untersuchung der homologen Reihe der Nitroso-lactame und ihrer Fähigkeit zur Acylwanderung sollte die Entscheidung gestatten, ob die aus ihnen hervorgehenden Diazoester das Diazosystem in der *cis*- oder *trans*-Konfiguration enthalten.

Der experimentellen Prüfung ist lediglich die Frage zugänglich, ob ein Nitroso-lactam in spontaner Acylwanderung in den Diazoester überzugehen vermag, und im positiven Fall, mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktion erfolgt. Der Schluß von der Bildungsgeschwindigkeit auf den Energie-Inhalt des Reaktionsproduktes (Spannung!) innerhalb einer homologen Reihe ist nur dann erlaubt, wenn man konkrete Vorstellungen über die *Aktivierungskonfiguration*



besitzt und diese in enger Beziehung zum Reaktionsprodukt steht. Der in der vorhergeh. Mitt.¹⁾ aufgezeigte „Abrollmechanismus“ der Acylwanderung läßt für den aktivierten Zustand bei der Isomerisierung des Nitrosolactams die Formel III erwarten. Es läßt sich

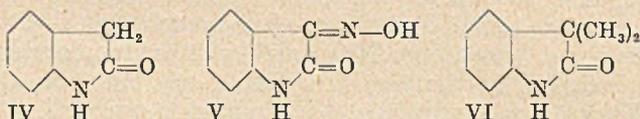
nun leicht zeigen, daß alle Spannungsmomente eines cyclischen Diazoesters — man denke sich nur in III die NC-Bindung gelöst — schon im Aktivierungszustand III vorhanden sein müssen, hier vermehrt um den konstanten Betrag der Spannung des viergliedrigen Rings. Da die Projektionsformel III auch noch Beziehungen zum Nitroso-lactam selbst zeigt, sei kurz das in III bei kleinem n auftretende spezielle Spannungsmoment erläutert. Im Zuge der Addition des Sauerstoffs der Nitrosogruppe an das elektrophile Zentrum muß die *ebene* Konfiguration am Carbonyl-Kohlenstoff in eine *tetraedrische* umklappen. Dieser Konfigurationswechsel ist es, der bei kleinem n aus Spannungsgründen unmöglich wird. Die Modellbetrachtung führt also zu folgender Alternative: Wenn der Abrollmechanismus der Acylwanderung, der zwangsläufig zum *trans*-Diazoester führt, richtig ist, dann sollte bei den Nitroso-benz-lactamen erst

³⁾ Mir standen die Atomkalotten nach H. A. Stuart zur Verfügung (Fa. E. Leybold, Köln). Die neuen Atommodelle nach G. Briegleb, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 642 (1950) mit verbesserten Wirkungsradien liefern das gleiche Bild von den Spannungsverhältnissen; Herrn Prof. G. Briegleb danke ich bestens für die freundliche Auskunft.

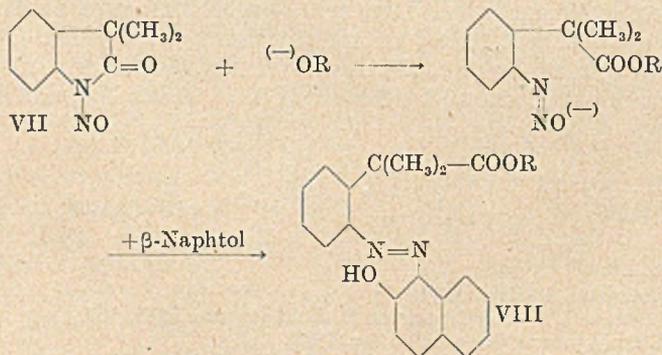
vom siebengliedrigen Ring ($I, n = 3$) an die Fähigkeit zur Acylwanderung auftreten. Erfolgt die Acylwanderung aber durch vorübergehende Lösung des Acylrestes vom Stickstoff⁴⁾ und Neu-Acylierung am Sauerstoff, dann ist mangels konfigurativer Festlegung des Diazoesters kein eindeutiger Einfluß der Ringgröße auf die Fähigkeit zur Umlagerung zu erwarten.

Das Experiment spricht nicht nur eindeutig zugunsten der ersten Auffassung, sondern steht in geradezu erstaunlichem Einklang mit den Details der Modellvoraussage.

Bei der Prüfung des Fünfring-Lactams war zu beachten, daß das Oxindol (IV) selbst durch salpetrige Säure spielend leicht am Kohlenstoff nitrosiert wird zum Isatin- β -oxim (V)⁵⁾. Das 3,3-Dimethyl-oxindol (VI) wurde schon von K. Brunner⁶⁾ mit nitrosen



Gasen in Äther in die gelbe Nitrosoverbindung VII übergeführt. Dieses Nitrosolactam ist sehr empfindlich, neigt sehr zur Entnitrosierung unter Rückbildung von VI, weist aber nicht die geringste Tendenz zum spontanen Übergang in einen Diazoester auf; auch die heiße Lösung zeigt keine Stickstoffentwicklung und kein Kuppungsvermögen gegenüber β -Naphthol. Daß in VII aber das energiereiche System der Nitroso-acyl-arylamine vorliegt, zeigt das typische Verhalten gegenüber Basen. Versetzt man die alkoholische Lösung von VII in Gegenwart von β -Naphthol mit Piperidin, Kalilauge oder Alkali-alkoholat, dann zeigt der sofortige Farbumschlag



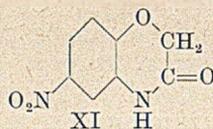
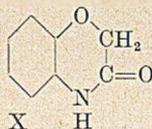
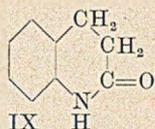
⁴⁾ Siehe Übergangszustand III der vorhergehenden Mitteilung.

⁵⁾ A. v. Baeyer und C. A. Knop, A. **140**, 34 (1866).

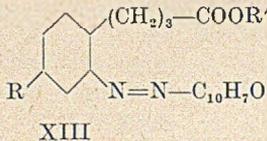
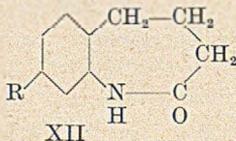
⁶⁾ Mh. **18**, 95 (1897).

nach Rot eine Azokupplung an. Die *allen Nitroso-acyl-aminen* eigene Ablösbarkeit des Acylrestes mit Basen⁷⁾ führt hier zur Ringsprengung. Das entstehende Diazotatanion bzw. Diazo-hydroxyd (Protonenübertragung seitens des Lösungsmittels) koppelt sofort mit β -Naphthol zu VIII. Die Farbstoffester VIII mit $R = -CH_3$ und $-C_2H_5$ wurden isoliert und analysiert. Trotz dieser offensichtlichen Neigung zur Diazo-Reaktionsweise fehlt bei VII die Fähigkeit zur spontanen Acylwanderung völlig, was wohl nur mit dem eingangs erwähnten sterischen Moment erklärbar ist.

Das sechsgliedrige Benz-lactam, das Hydrocarbostyryl (IX), erwies sich leider als nicht nitrosierbar. Auch Nitrosylchlorid als scharfes Nitrosierungsmittel⁸⁾ greift IX ebensowenig an wie das ebenfalls geprüfte 4-Methyl-2-oxo-chinolin. Die Resistenz der Amidgruppe gegen Nitrosierung scheint allen Sechsring-benz-lactamen eigen zu sein, da auch das 3-Oxo-phen-morpholin X die gleiche Reaktionsträgheit gegenüber Nitrosylchlorid besitzt; letzterer Körper wird lediglich bei langer Einwirkung von nitrosen Gasen in Eisessig-Eisigsäureanhydrid im Kern nitriert, vermutlich zu XI.



Das Homo-hydro-carbostyryl XII ($R = H$), aus 1-Tetralon und Stickstoffwasserstoffsäure-Schwefelsäure bereitet⁹⁾, wird von Nitrosylchlorid in Eisessig-Kaliumacetat in den leuchtend gelben Nitrosokörper I ($n = 3$) übergeführt¹⁰⁾. Gibt man dieses Nitroso-lactam zu einer alkoholischen Lösung von β -Naphthol, dann beobachtet man schon bei Raumtemperatur eine langsame Rötung, die beim Erwärmen kräftiger wird. Der in 90-proc. Ausbeute auskristallisierende saure Azofarbstoff entspricht der Formel XIII ($R = H$, $R' = H$), kann in Anbetracht des neutralen Mediums nur aus der Kupplung des cyclischen Diazoesters II ($n = 3$) mit Naphthol hervor-



⁷⁾ R. Huisgen, A. 573, 163 (1951).

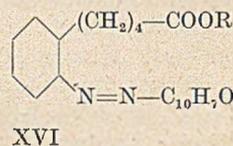
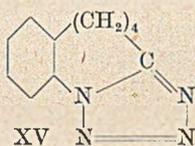
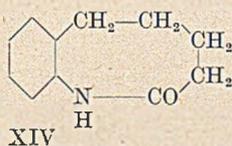
⁸⁾ H. France, I. M. Heilbron und D. H. Hey, Soc. 1940, 369.

⁹⁾ L. H. Briggs und G. de Ath, Soc. 1937, 456.

¹⁰⁾ Auch nitrose Gase in Eisessig-Acetanhydrid sind zur Bildung des Nitrosokörpers befähigt. Das Nitrosierungsgleichgewicht liegt jedoch ungünstig. Um hochprozentige Präparate zu erhalten, muß man sich des energiereicheren Nitrosierungsmittels NOCl bedienen.

gegangen sein. Die photometrische Verfolgung der RG der Acylwanderung lieferte eine Halbwertszeit von 128 ± 2 Min. bei 25° . Zur Sicherung dieses Resultats wurde die Nitrosoverbindung eines weiteren siebengliedrigen Benzlactams, des 8-Methyl-homo-hydrocarbostyrils (XII, $R = CH_3$), dargestellt und der Acylwanderung mit anschließender Azokupplung zur Farbstoff-Carbonsäure XIII ($R = CH_3$, $R' = H$) überlassen; die Halbwertszeit von 117 ± 2 Min. liegt in gleicher Größenordnung wie die des Grundkörpers. Zugabe von Natrium-methylat zur eiskalten alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers in Gegenwart von β -Naphthol führt unter Acylablösung zur unmeßbar raschen Bildung des Ester-Azofarbstoffs XIII ($R = R' = CH_3$) auf dem S. 173 skizzierten Wege.

Das nächsthöhere Homologe, das Benzo-suberon-isoxim XIV, ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Unter den normalen Bedingungen der K. F. Schmidt-Reaktion¹¹⁾, also beim Zutropfen von Schwefelsäure zur benzolischen Lösung äquimolarer Mengen Benzosuberon und Stickstoffwasserstoffsäure, erhält man praktisch nur das Tetrazol-Derivat XV neben unverändertem Keton. Unter besonderen Bedingungen gelingt es, neben XV als Hauptprodukt¹²⁾



etwa 10 Proc. d. Th. am reinen achtgliedrigen Lactam XIV zu fassen. Dessen schon mit nitrosen Gasen erhältliche Nitrosoverbindung (I, $n = 4$) kuppelt schon in kalter alkoholischer oder benzolischer Lösung sehr rasch mit β -Naphthol. Nach kurzem Stehen erhält man einen Kristallbrei des in sehr guter Ausbeute entstandenen roten Azo-Farbstoffs XVI ($R = H$). Die Acylwanderung zum cyclischen Diazoester erfordert hier bei 25° eine Halbwertszeit von nur $48,6 \pm 1$ sec. Dieses Verhalten zeigt im Einklang mit dem Molekülmodell, daß hier Aktivierungs-Konfiguration (III, $n=4$) und *trans*-Diazoester-Ring spannungsfrei sein müssen, alle die Acylwanderung hemmenden Faktoren ausgeschaltet sind. Die spontane Umlagerung ist so rasch, daß die präparative Ablösung des Acylrestes Vorlegen eines großen Basenüberschusses erfordert: Trägt man das Nitrosolactam (I, $n = 4$) bei -50° in eine methanolische Lösung von Natrium-methylat und β -Naphthol ein, erhält man über 90% des Ester-Farbstoffs XVI ($R = CH_3$).

¹¹⁾ H. Wolff, Organic Reactions III, 307.

¹²⁾ Auch das einfache Cycloheptanon liefert nach L. Ruzicka, M. W. Goldberg und M. Hürdin, Helv. 16, 1336 (1933) glatt das 4,5-Cyclo-hexamethylen-tetrazol.

Tab. 1
Geschwindigkeit der Acylwanderung bei 25°
Photometrische Messungen mittels der Azokupplung mit β -Naphthol

| Nitroso-acyl-aryl-amin | Gliederzahl des Lactamringes | $k \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ |
|---|------------------------------------|---------------------------------|
| Nitroso-propion-anilid | — | 68,0 |
| Nitroso-n-butyr-anilid | — | 64,5 |
| Nitroso-3,3-dimethyl-oxindol | 5 | 0 |
| Nitroso-homo-hydro-carbostyryl | 7 | 9,03 |
| Nitroso-8-methyl-homo-hydro-carbostyryl | 7 | 9,88 |
| Nitroso-benzosuberone-isoxim | 8 | 1420 |

Die Tab. 1 vergleicht die RG-Daten der Acylwanderung von Nitroso-benzlactamen mit denen offenkettiger Nitroso-acyl-arylamine. Die Werte für Nitroso-propion- und -n-butyr-anilid lehren, daß Verlängerung in gerader Kette die Wanderungsgeschwindigkeit des Acylrestes nur noch unwesentlich beeinflusst. Das Nitroso-n-butyr-anilid isomerisiert sich rund 7-mal schneller als das um 2 Wasserstoffatome ärmere Ring-Analoga, das Nitroso-homo-hydro-carbostyryl. Eine geringfügige Spannung in III ($n = 3$) und dem *trans*-Diazooester könnte für diese Verzögerung verantwortlich sein. Das nächsthöhere Ringhomologe, die Nitrosoverbindung des achtgliedrigen Lactamringes, zeigt im Vergleich mit den offenkettigen Typen eine mehr als 20-fache Steigerung im RG-Wert der Acylwanderung. Dieses Hinausschießen über das Ziel, über die RG des ringoffenen Analogons, weist auf einen neuen Faktor hin. Dieser wiederum *konfigurative Faktor* beeinflusst auch das Verhalten der bis zu höheren Ringgrößen untersuchten aliphatischen Nitrosolactame entscheidend, soll daher erst bei deren Besprechung¹³⁾ diskutiert werden. Es wird dort gezeigt werden, daß sich die verschiedenen Plankonfigurationen des Nitroso-acyl-amin-Systems energetisch unterscheiden, daß in den Nitrosolactamen kleiner und mittlerer Ringgröße eine energiereiche Anordnung durch den cyclischen Bau erzwungen wird. Diese Hebung des Energieniveaus der Nitroso-acyl-amin-Gruppierung hat eine Verminderung der Aktivierungsenergie der Acylwanderung zur Folge. Von der zu erwartenden Reaktionsbeschleunigung profitieren die Nitrosolactame allerdings erst dann, wenn eine genügend hohe Gliederzahl Spannungsfreiheit in Aktivierungskonfiguration und *trans*-Diazooester-Ring gestattet.

Die schöne Übereinstimmung des Verhaltens der aromatischen Nitroso-lactame — eine experimentelle Erweiterung ist geplant — mit

¹³⁾ Dissertation J. Reinortshofer, Tübingen 1951.

der Betrachtung an dem doch recht groben Kalottenmodell liefert eine starke Stütze für den Abrollmechanismus der Acylwanderung und die *trans*-Konfiguration der entstehenden Diazoester.

Dieser Einklang von Modellbetrachtung und Experiment erstreckt sich noch auf einen weiteren Punkt, die Kupplungsfähigkeit der cyclischen Diazoester in Abhängigkeit von der Ringgröße. Bei den Diazoestern aus offenkettigen Nitroso-acyl-arylaminen ist das Kupplungsvermögen sehr groß; in Benzol und Petroläther ebenso wie in Alkohol werden praktisch quantitative Ausbeuten am Azofarbstoff mit β -Naphthol erhalten. Der glatte Verlauf der Kupplung in Benzol hat dazu geführt, daß dieses Lösungsmittel für die photometrische Messung der RG der Acylwanderung herangezogen wurde¹⁾. Bei den cyclischen Diazoestern findet sich diese Unabhängigkeit der Kupplungsreaktion vom Lösungsmittel durchbrochen. Die Tab. 2 zeigt, daß die beiden Diazoester mit neungliedrigem Ring, die aus den Nitroso-Siebenring-lactamen hervorgehen, in Methanol recht glatt kuppeln, nicht aber in Benzol. Trotz Anwesenheit eines Überschusses an β -Naphthol unterliegen die beiden Diazoester in Benzol weitgehender Zersetzung; aus der dunklen Lösung scheiden sich nur spärliche Mengen unreinen Azofarbstoffs aus. Beim zehngliedrigen cyclischen Diazoester ist diese Anomalie wieder behoben; die Ausbeuteangaben der Tab. 2 beziehen sich auf Rohpräparate des Nitrosolactams I ($n = 4$), die sehr wohl unterschiedlichen aktiven Gehalt aufweisen können. Die Versuchsdaten sprechen in diesem Fall für eine vollständige Azokupplung auch in Benzol.

Tab. 2
Kupplung der Diazoester mit β -Naphthol
Abhängigkeit vom Lösungsmittel

| Diazoester aus | Ausbeute an Azofarbstoff in % d. Th. | |
|---|--------------------------------------|-----------------------|
| | in Methanol | in Benzol |
| Nitroso-acet-anilid | 98,100 ¹⁴⁾ | 96,100 ¹⁴⁾ |
| Nitroso-homo-hydro-carbostyryl | 90, 88 | 4, 7 |
| Nitroso-8-methyl-homo-hydro-carbostyryl | 79, 86 | 23, 24 |
| Nitroso-benzsuberon-isoxim | 96 | 84 |

Das Kalottenmodell vermag einen Hinweis auf eine Sonderstellung des neungliedrigen *trans*-Diazo-esterringes zu liefern. Nur aromatische Diazoester kuppeln, die aliphatischen spalten Stickstoff ab. Die Azokupplung bedarf also der Mesomerie des aromatischen Kerns mit dem NN-Doppelbindungssystem; nur bei Koplanarität kommt diese Wechselwirkung voll zur Entfaltung.

¹⁴⁾ Photometrische Bestimmung; alle anderen Ausbeuteangaben beziehen sich auf die präparative Isolierung des Farbstoffs.

Versucht man II ($n = 3$) aus Atomkalotten aufzubauen, dann zeigt sich, daß *trans*-Diazosystem und Benzolkern im neungliedrigen Ring nicht länger in eine gemeinsame Ebene zu bringen sind. Fig. 1

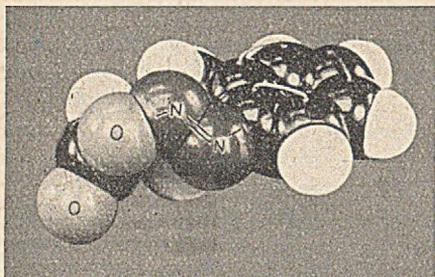
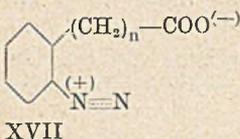


Fig. 1

gibt die Grenzlage dieses Modells wieder und läßt erkennen, daß die Bindungsachse der beiden Stickstoffatome die Kernebene unter einem Winkel von $40-50^\circ$ schneidet. Diese Abweichung aus der koplanaren Lage bedeutet Verminderung des „aromatischen Charakters“ der Diazogruppe, Absinken der Kupplungsfähigkeit; Zerfallsreaktionen treten in Konkurrenz mit der Azokupplung. In Methanol dagegen stellt sich sofort bei allen Diazoestern, aromatischen wie aliphatischen, ein Ionisationsgleichgewicht¹⁵⁾ ein. Ionisation bedeutet im vorliegenden Fall Öffnung des Diazolactonringes zu XVII. Ob nun das natürlich eben gebaute Diazoniumkation XVII oder ein möglicherweise aus diesem hervorgehender *cis*-Diazoester, für den das Modell eine wesentlich bessere Annäherung an die Koplanarität voraussehen läßt, in die Azokupplung eingeht, dürfte nicht leicht experimentell entscheidbar sein, da das Kupplungsprodukt in beiden Fällen das gleiche ist.



Fügt man in das Modell des neungliedrigen Diazoesters (Fig. 1) noch eine weitere CH_2 -Gruppe ein, so vermag sich die Achse des *trans*-Diazosystems der Kernebene bis auf einen Winkel von nur $10-15^\circ$ zu nähern. Eine Abweichung in dieser Größenordnung sichert der Diazogruppe noch genügend aromatischen Charakter: Hohe Farbstoffausbeute in Benzol!

Jeder, der mit Molekülmodellen zu arbeiten gewohnt ist, wird angesichts der überraschenden Übereinstimmung von Modellaussage und Experiment die Frage stellen, ob solche Parallelen in Detailbetrachtungen statthaft sind. Anscheinend liegt hier ein besonders günstiger Fall vor, bei dem sich die vielen Vereinfachungen des Modells gerade kompensieren, Spannungsverhältnisse und Raumerfüllung also sehr zutreffend wiedergegeben werden.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

¹⁵⁾ R. Huisgen und H. Nakaten, A. 573, 181 (1951); D.L.F. DeTar, Am. Soc. 73, 1446 (1951).

Beschreibung der Versuche

N-Nitroso-3,3-dimethyl-oxindol

Die Hydrolysegeschwindigkeit der Nitrosoverbindung in wäßrigen, besonders aber in säurehaltigen Lösungsmitteln ist so groß, daß die Behandlung des Dimethyl-oxindols (Schmp. 153—154°) mit nitrosen Gasen in abs. Äther⁶⁾ sich als beste Methode empfiehlt. Unreine Präparate zersetzen sich an der Luft zu schwarzen Schmierern. Der auf Ton gestrichene gelbe Nitrosokörper entfärbt sich bei zwei-stündigem Stehen an der Luft; mit 150—153° zeigen die Kristalle dann den Schmp. des Dimethyl-indolins selbst.

Der frisch dargestellte Nitrosokörper gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine tiefrote Farbreaktion. Mit β -Naphthol in methanolischer oder benzolischer Lösung keine Färbung. Die mit β -Naphthol versetzte benzolische Lösung wird, auch nach kurzem vorherigen Aufkochen, auf Zusatz eines Tropfens Piperidin rot. Die methanolische Lösung von Nitrosokörper und Naphthol färbt sich auf Zusatz von Natriumacetat langsam rot. Auf Zusatz alkoholischer Kalilauge hin wird die Lösung momentan tiefrot. Auch wenn man die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers mit überschüssigem Piperidin versetzt, bei 0° mit Salzsäure ansäuert, tritt mit alkalischer β -Naphthollösung eine positive Diazoreaktion auf.

 α -(o - β -Naphthol-azo-phenyl)-isobuttersäure-methylester

In die Suspension von 0,5 g Dimethyl-oxindol in 8 ccm abs. Äther leitet man bei 0° einen langsamen Strom von HNO_3 -freien nitrosen Gasen ein, wobei die Substanz in wenigen Min. in Lösung geht. Nach 10 Min. dampft man im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff den Äther ab; der zurückbleibende gelbe Lack erstarrt beim Anreiben zu einem Brei feiner gelber Nadeln des Nitrosokörpers. Der Nitrosokörper wird sofort in einer eiskalten Lösung von 0,4 g β -Naphthol in 10 ccm Methanol aufgenommen und innerhalb einer Minute tropfenweise mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 8 ccm Methanol bei 0° versetzt; die zunächst orangerote Farbe schlägt mit überschüssigem Alkali in intensives Dunkelrot um. Nach 20 Min. Stehen wird mit 50 ccm Wasser der hellrote Azofarbstoff aus dem Alkalisalz in Freiheit gesetzt. Nach chromatographischer Reinigung aus benzolischer Lösung an Aluminiumoxyd erhält man 354 mg des Farbstoff-carbonesters VIII (R = CH_3) in lachsroten Spießen vom Schmp. 156—157°. Umkristallisierbar aus Benzol-Alkohol zu hellroten rhombischen Tafeln vom gleichen Schmp. Die Carbonester-Seitenkette vermindert die Farbintensität im Vergleich mit Benzol-azo- β -naphthol. Ausbeute 33% d. Th. bezogen auf eingesetztes Dimethyl-oxindol.

| | | | |
|---|--------------|--------|--------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ (348,18) | Ber. C 72,38 | H 5,79 | N 8,05 |
| | Gef. » 72,42 | » 5,78 | » 8,36 |

Der Farbstoff ist unlöslich in wäßriger 4n-Natronlauge, löslich in alkoholischer Lauge; weinrote Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure. Aus der benzolischen Mutterlauge erhält man nach Einengen eine kleine Menge nicht-nitrosierten Dimethyl-oxindols zurück.

 α -(o - β -Naphthol-azo-phenyl)-isobuttersäure-äthylester

wird ganz analog mit Natriumäthylat in Äthanol in 38-proc. Ausbeute erhalten. Rote Nadeln vom Schmp. 81—82°.

| | | | |
|---|--------------|--------|--------|
| $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ (362,20) | Ber. C 72,89 | H 6,13 | N 7,74 |
| | Gef. » 72,86 | » 6,22 | » 8,30 |

Versuche, das 3,3-Diphenyl- oder 3,3-Di-p-tolyl-oxindol, aus Isatin mit Hilfe der Friedel-Crafts-Synthese bereitet, am Stickstoff zu nitrosieren, schlugen fehl. Stets wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Nitroso-homo-hydro-carbostyryl (I, n = 3)

Das Lactam läßt sich mit nitrosen Gasen in Eisessig-Acetanhydrid zur Reaktion bringen. Die Nitrosierung ist jedoch recht langsam; nach 90 Min. Einwirkungszeit bei 0° erhält man bei der Aufarbeitung ein gelbgrünes Präparat, das nur 30-proc. am gesuchten Nitrosokörper ist. Besser verfährt man nach folgender Vorschrift:

4 g Kaliumacetat werden mit 9 ccm Eisessig und 3 ccm Acetanhydrid aufgekocht, nach dem Erkalten mit wenig Phosphorpenoxyd, dann mit 1,0 g Homo-hydro-carbostyryl versetzt. Unter mechanischem Rühren setzt man bei 0° innerhalb von 10 Min. 4 ccm einer 20-proc. Lösung von Nitrosylchlorid in Essigsäureanhydrid zu. Nach weiteren 10 Min. Rühren versetzt man mit 15 g Eis und Eiswasser, saugt die leuchtend gelbe Kristallmasse scharf ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet im Exsikkator i. V. über Phosphorpenoxyd im Eisschrank: 0,95 g, die oberhalb 85° verpuffen. Das Präparat ist einige Tage haltbar. Die Versuche zur Azokupplung in Methanol und Benzol wurden stets gleichzeitig angesetzt, um vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

Azokupplung mit β -Naphthol in Methanol

400 mg Nitrosokörper werden in eine Lösung von β -Naphthol (0,35 g) in 10 ccm Methanol eingetragen. Nach 12 Stunden Stehen bei 40° ist die Lösung zu einem Brei leuchtend roter Blättchen erstarrt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Methanol ausgewaschen und an der Luft getrocknet: 570 mg vom Schmp. 168 bis 172°. Die Mutterlauge, die nach dem Einengen keine weitere Fraktion ergibt, wird eingedampft, in Benzol aufgenommen, an einer kleinen Aluminiumoxydsäule aufgezogen. Eluieren mit 90 ccm Chloroform, Abdestillieren, Aufnehmen des Rückstandes in wenig Benzol liefert 38 mg farblose Nadeln vom Schmp. 138 bis 141°, ohne Depression mit Homo-hydro-carbostyryl. Wenn man annimmt, daß das Lactam eine Verunreinigung des Nitrosokörpers darstellt, ergibt sich für das Nitrosopräparat ein aktiver Gehalt von 90,5%. Auf diesen aktiven Gehalt bezogen beträgt die Ausbeute an der Farbstoff-Carbonsäure 90 Proc. d. Th.

Zweimaliges Umkristallisieren aus viel siedendem Benzol steigert den Schmp. des Azofarbstoffs auf 171,5—173°. Klar löslich in verd. Ammoniak.

| | | | |
|-------------------------------|--------------|--------|--------|
| $C_{20}H_{11}O_3N_2$ (334,16) | Ber. C 71,82 | H 5,43 | N 8,39 |
| | Gef. » 71,87 | » 5,48 | » 8,78 |

Bei einem zweiten Versuch werden aus 400 mg 30-proc. Nitrosokörpers 185 mg γ -(α - β -Naphthol-azo-phenyl)-buttersäure erhalten = 88% d. Th.

Azokupplung mit β -Naphthol in Benzol

400 mg 90,5-proc. Nitrosoverbindung löst man zusammen mit 0,35 g β -Naphthol in 10 ccm Benzol und läßt bei 30—40° stehen. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Min. dunkelrot, dann schwarz. Nach 20 Stunden werden die mit Öl vermischten Kristalle abgesaugt, mehrfach mit Methanol gewaschen: 78 mg Kristalle, die eine stumpfe dunkelrote Farbe zeigen und noch eine neutrale Verunreinigung enthalten. Zu deren Entfernung wird in wäßrigem verd. Ammoniak gelöst, nach Filtrieren mit Essigsäure angesäuert; nach Trocknen 26 mg vom Schmp. 164 bis 169°. Ausbeute 4,1% d. Th.

Bei einem weiteren Versuch stehen läßt man bei Raumtemperatur stehen und isoliert nach entsprechender Aufarbeitung 7,2% Farbstoff. Aus der Mutterlauge kann nur Homo-hydro-carbostyryl gefaßt werden. Versuche zur Reinigung des stark gefärbten Anteils, der sich zum Teil als sauer erweist, waren erfolglos.

N-Nitroso-8-methyl-homo-hydrocarbostyryl

8-Methyl-homo-hydro-carbostyryl: 4 g 7-Methyl-tetralon-(1) werden in 40 ccm Benzol gelöst, mit 8 ccm konz. Schwefelsäure versetzt; innerhalb 20 Min. läßt man bei Raumtemperatur 27 ccm einer 5,5-proc. Lösung von Stickstoffwasserstoff-

säure in Benzol zutropfen, was 1,28 Äquivalenten entspricht. Nach weiteren 15 Min. Rühren wird mit Eis und mit Ammoniak versetzt, das sich ausscheidende Lactam in einer größeren Menge Benzol aufgenommen. Nach Einengen auf kleines Volumen nahezu farblose Kristallisation; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 3,49 g = 80% d. Th. vom Schmp. 151—153°. Mehrfaches Umlösen aus viel Benzol führt zu farblosen Nadeln vom Schmp. 153—154°.

| | | | |
|---------------------------|--------------|--------|--|
| $C_{11}H_{13}ON$ (175,11) | Ber. C 75,41 | H 7,48 | |
| | Gef. » 75,44 | » 7,42 | |

Nitrosierung mit Nitrosylechlorid wie oben beim methylfreien Grundkörper. Aus 1 g Lactam werden 1,07 g Nitrosokörper erhalten. Die Nitrosolactame sind allgemein viel intensiver gefärbt als die offenkettigen Nitroso-acyl-arylamine.

Azokupplung in Methanol

In einer Lösung von 0,32 g β -Naphthol in 10 ccm Methanol lösen sich 400 mg Nitrosokörper erst nach mehrstündigem Stehen im Zuge der Umlagerung. Schon vorher beginnt der Azofarbstoff auszukristallisieren. Unter häufigem Umschütteln läßt man 14 Stunden bei 30—35° stehen. Absaugen und Auswaschen mit Methanol liefert 517 mg γ -[2-(β -Naphthol-azo)-4-methyl-phenyl]-buttersäure vom Schmp. 218—220°. Nach Verdrängen des Methanols der Mutterlauge durch Benzol, Ausziehen des Naphtholüberschusses mit Natronlauge, Waschen mit Wasser und Einengen gewinnt man 12 mg 8-Methyl-homo-hydro-carbostyryl zurück. Das Nitrosokörperpräparat war also maximal 97-proc. Farbstoffausbeute 79% d. Th.

Die Farbstoffsäure XIII (R = CH₃, R' = H) ist in Benzol und Alkohol sehr schwer löslich, besser löslich im siedenden Gemisch der Komponenten 2:1. Nach zweimaligem Umlösen scharlachrote Blättchen vom Schmp. 221—222,5°, die sich mit roter Farbe in Alkalien lösen und ein wasser-schwerlösliches Natriumsalz bilden.

| | | | |
|-------------------------------|--------------|--------|--------|
| $C_{21}H_{20}O_3N_2$ (348,18) | Ber. C 72,38 | H 5,79 | N 8,05 |
| | Gef. » 71,91 | » 5,82 | » 7,88 |

Bei einem zweiten Versuch werden 300 mg eines durch Nitrosierung mit nitrosen Gasen erhaltenen, weniger hochprozentigen Präparats eingesetzt. Nach 24 Stunden Stehen bei 20° isoliert man 212 mg Azofarbstoff und aus der Mutterlauge 155 mg Lactam zurück. Die Ausbeute an Farbstoff bezogen auf 48,3-proc. Präparat beträgt 86% d. Th.

Azokupplung in Benzol

400 mg 97-proc. Nitrosokörpers werden mit 0,32 g Naphthol in 8 ccm trockenem Benzol in Reaktion gebracht. Nach 24 Stunden Stehen saugt man von 144 mg unansehnlich dunkelrot gefärbten Blättchen ab, die bei 217—218° schmelzen, keine Depression mit der Farbstoff-Carbonsäure ergeben. Ausbeute 23,3% d. Th.

Ein zweiter Versuch, bei dem mit Wasser gesättigtes Benzol als Lösungsmittel verwendet wird, ergibt 24,1% des gleichen Farbstoffs. Von den in den Mutterlauen befindlichen dunklen Zersetzungsprodukten kann nichts rein isoliert werden.

Acylablösung mit Natriummethylat in Methanol

400 mg eines etwa 65-proc. Nitrosopräparats und 300 mg β -Naphthol werden in 6 ccm eiskaltem abs. Methanol gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0,1 g Natrium in 4 ccm abs. Methanol versetzt. Momentan erstarrt die Lösung zum roten Kristallbrei. Nach 2 Min. bei 0° wird mit etwas Eisessig neutralisiert, nach weiteren 10 Min. Stehen in Eis abgesaugt, mit Methanol, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet: 404 mg vom Schmp. 118—119° nach Aufarbeitung der Mutterlauge. Nach Umlösen aus siedendem Methanol rote Tafeln, die bei 119,5—120,5° schmelzen.

| | | | |
|-------------------------------|--------------|--------|--------|
| $C_{22}H_{22}O_3N_2$ (362,20) | Ber. C 72,89 | H 6,12 | N 7,74 |
| | Gef. » 72,75 | » 6,04 | » 7,46 |

Daß es sich um den Methylester XIII ($R = R' = CH_3$) der in Methanol ohne Alkali erhaltenen Säure handelt, zeigt ein Veresterungsversuch. Dabei werden 90 mg der obigen Carbonsäure in 5 ccm abs. Methanol unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten 79 mg rote Spieße vom Schmp. 120—121°, ohne Schmp.-Depression mit dem durch Acylablösung erhaltenen Präparat.

Nitroso-benzo-suberon-isoxim

Benzo-suberon-isoxim. Zur Mischung von 8,0 g Benzo-suberon¹⁶⁾ in 50 ccm Chloroform gibt man 24 ccm konz. Schwefelsäure. Unter Rühren wird auf 40° erwärmt und innerhalb von 6 Stunden mit 35 ccm einer Chloroformlösung, die 1,80 mMol. Stickstoffwasserstoffsäure pro ccm enthält, versetzt, was 1,25 Äquivalenten entspricht. Nach Kühlen auf 0° wird die Schwefelsäureschicht im Scheidetrichter abgetrennt, auf Eis gegossen, die Chloroformschicht noch zweimal mit etwas Schwefelsäure ausgezogen. Die mit Öl durchsetzte kristalline Fällung wird in Chloroform aufgenommen, nach Waschen und Trocknen über Chlorcalcium eingengt, der Rückstand mit Alkohol durchgerieben: 2,20 g farblose Kristalle vom Schmp. 96—106°. Mehrfaches Umlösen aus wenig Alkohol führt zu farblosen Spießen vom Schmp. 119—120,5°.

| | | | |
|----------------------------|--------------|--------|---------|
| $C_{11}H_{12}N_4$ (200,13) | Ber. C 65,96 | H 6,04 | N 28,00 |
| | Gef. » 66,13 | » 6,03 | » 27,45 |

Die Mutterlauge des Tetrazolkörpers XV wird eingengt, im Schmitt-Coutelle-Kolben bei 0,001 mm bis zur Badtemperatur von 190° destilliert. Das Destillat, mit Öl durchsetzte Kristalle, wird vom Ölanteil scharf abgesaugt; aus diesem Ölanteil lassen sich durch erneute Destillation etwa 2 g Benz-suberon zurückgewinnen. Aus dem Kristallanteil werden durch sorgfältiges fraktioniertes Kristallisieren aus wenig Äthanol insgesamt 0,89 g farbloser Nadeln vom Schmp. 150—152° erhalten, deren Schmp. durch weiteres Umlösen auf 151,5—153° gesteigert wird.

| | | | |
|---------------------------|--------------|--------|--------|
| $C_{11}H_{13}NO$ (175,11) | Ber. C 75,38 | H 7,48 | N 8,00 |
| | Gef. » 75,41 | » 7,26 | » 8,04 |

Ein spez. Lösungsmittel zur Trennung von Lactam und Tetrazol wurde nicht gefunden. Auch die HV-Flüchtigkeit ist nur wenig verschieden, so daß man auf die fraktionierte Kristallisation angewiesen ist.

Nitrosierung. 100 mg reinen Lactams werden in 0,75 ccm Eisessig und 0,25 ccm Acetanhydrid gelöst und bei 0° 4 Min. lang mit nitrosen Gasen bis zur Dunkelgrünfärbung behandelt. Dann wird mit Eis und Eiswasser versetzt; die leuchtend gelben Nadeln des Nitrosokörpers werden rasch abgesaugt und im vorgekühlten Exsikkator im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute bei raschem Arbeiten 45—47 mg des bei 54° verpuffenden Nitrosokörpers. Bessere Ausbeuten sind wegen der großen RG der Acylwanderung nicht zu erzielen.

Azokupplung in Methanol

36 mg Nitrosokörper und 35 mg β -Naphтол liefern in 0,7 ccm abs. Methanol zunächst eine klare gelbe Lösung, deren Farbe bei 20° in Sekundenfrist über orangerot nach rot umschlägt. Die Lösung trübt sich nach wenigen Sek. und ist nach 2 Min. zum Kristallbrei erstarrt. Nach 20 Min. wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 59 mg scharlachrote Nadeln vom Schmp. 180—182,5°, der auch beim weiteren Umkristallisieren aus viel Alkohol nicht mehr steigt.

| | | | |
|-------------------------------|--------------|--------|--------|
| $C_{21}H_{20}O_3N_2$ (348,18) | Ber. C 72,38 | H 5,79 | N 8,05 |
| | Gef. » 72,02 | » 5,93 | » 7,74 |

¹⁶⁾ G. O. Aspinall und W. Baker, Soc. 1950, 743.

Azokupplung in Benzol

liefert ganz analog aus 48 mg Nitrosokörper 65 + 4 mg des gleichen Farbstoffs, was 84% d. Th. entspricht. Die Mutterlauge des schwerlöslichen Farbstoffs ist nur blaßrot gefärbt, was gegen eine Zersetzung als Begleitreaktion spricht (Diazoschmierer!).

Acylablösung mit Natriummethylat in Methanol

15 mg Natrium werden in 4 ccm abs. Methanol gelöst, mit 60 mg β -Naphthol versetzt und im Kohlensäurebad auf -50° gekühlt. Durch 3 Min. langes Schütteln werden 45 mg Nitrosokörper in Lösung gebracht, wobei sich gegen Schluß orangerote Kristalle ausscheiden. Nach dem Auftauen wird mit 0,3 ccm Eisessig versetzt, in 20 ccm Methanol heiß gelöst. Nach Einengen 64 + 9 mg vom Schmp. 81—83°. Umlösen aus Methanol führt zu leuchtend roten Tafeln vom Schmp. 82—84°.

| | | | |
|-------------------------------|--------------|--------|--------|
| $C_{22}H_{22}O_3N_2$ (362,20) | Ber. C 72,89 | H 6,12 | N 7,74 |
| | Gef. » 72,84 | » 5,91 | » 7,74 |

Die Ausbente am Ester XVI (R = CH_3) beträgt 91% d. Th.

Nitrosierungsversuche am 3-Oxo-phen-morpholin

Bei dem analog S. 180 vorgenommenen Nitrosierungsversuch werden 92% des eingesetzten 3-Oxo-phen-morpholins¹⁷⁾ unverändert zurückerhalten. Versuch mit nitrosen Gasen:

1 g des bei 173,5° schmelzenden Lactams werden in 8 ccm Eisessig und 4 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 4 Stunden bei 0° „übernitrosiert“. Nach Stehen über Nacht bei 0° wird erneut mehrere Stunden mit nitrosen Gasen behandelt, wobei sich ein kristalliner Niederschlag ausscheidet. Nach Stehen im Eisschrank wird abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und getrocknet: 650 mg vom Schmp. 224—227° unter Gelbfärbung. Mit gelber Farbe in Alkali löslich. Zweimaliges Umlösen aus viel Alkohol erhöht den Schmp. der blaßgelben Kristallnadeln auf 228—230°.

| | | | |
|-------------------------|--------------|--------|---------|
| $C_8H_6N_2O_3$ (194,07) | Ber. C 49,79 | H 3,12 | N 14,44 |
| | Gef. » 49,74 | » 3,19 | » 14,23 |

Auch das Phen-morpholin selbst ist übrigens in wäßrigen Alkalien löslich, unterscheidet sich darin vom Hydro-carbostyryl.

300 mg des α -Nitro-3-oxo-phen-morpholins werden in 15 ccm Äthanol suspendiert und mit 40 mg Platinoxid unter Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb von 5 Min. werden 139 ccm H_2 aufgenommen (Ber. 120 ccm ohne den Verbrauch des PtO_2). Heiß wird vom Platin abgesaugt; beim Erkalten erscheinen farblose Nadeln, die nach Umlösen aus Methanol bei 216—217° schmelzen.

| | | | |
|-------------------------|--------------|--------|---------|
| $C_8H_8N_2O_2$ (164,08) | Ber. C 58,51 | H 4,91 | N 17,08 |
| | Gef. » 59,06 | » 4,02 | » 16,74 |

Das Amin ist klar löslich in kalter verd. Salzsäure. Diazotierung und Kupplung mit alkalischem β -Naphthol liefert einen flockigen tiefroten Farbstoff.

Da Hydro-carbostyryl unter den angegebenen Bedingungen nicht nitriert wird, andererseits Nitrierungen von Phenoläthern mit vorausgehender Nitrosierung¹⁸⁾ bekannt sind, wird für die eingetretene Nitrogruppe die Stellung 7 (Formel XI) angenommen.

¹⁷⁾ W. A. Jacobs und M. Heidelberger, Am. 39, 2190 (1917).

¹⁸⁾ S. Veibel, B. 63, 1577 (1930); Z. ph. Ch. B. 10, 22 (1930); R. M. Schramm und F. H. Westheimer, Am. 70, 1782 (1948); C. A. Bunton, E. D. Hughes, C. K. Ingold, D. I. Jacobs, M. H. Jones, G. J. Minkoff und R. I. Reed, Soc. 1950, 2628.

Die RG-Messungen der Acylwanderungen

werden photometrisch wie in der vorhergehenden Arbeit¹⁾ durchgeführt. Da die Nitrosoverbindungen der siebengliedrigen Lactame in Benzol schlecht kuppeln, wird die RG der Acylwanderung bei Nitrosolactamen in 96-proc. Alkohol gemessen. Das Nitroso-suberon-isoxim läßt sich mit der üblichen Methode des Probeziehens nicht messen. Hier wurde die Küvette mit β -Naphthollösung gefüllt, im Küvettenkasten sorgfältig auf 25,0° temperiert, rasch 1 mg Nitrosobenz-suberon-isoxim unter Umschütteln gelöst. Zuerst alle 20, dann alle 30 Sek. wird die Meßtrommel abgelesen. Drei Messungen ergeben Halbwertszeiten von 47,8, 48,0 und 49,2 Sekunden.

Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester VI

Die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Carbonsäuren

Von Rolf Huisgen

(Mit 5 Figuren im Text)

Während die Nitroso-acyl-anilide in festem Zustand leidlich stabil sind, setzt mit dem Lösungsvorgang die spontane Umwandlung in den Diazoester nach I ein. Die Geschwindigkeit dieser intramolekularen Acylwanderung ist nur in geringem Ausmaß vom Lösungsmittel abhängig, wie W. S. M. Grieve und D. H. Hey¹⁾ mit der azotometrischen Methodik, R. Huisgen und G. Horeld²⁾ durch photometrische Verfolgung der Azokupplung feststellten. Eine wesentliche Abweichung von dem allgemein geringen Lösungsmittleinfluß konstatierten schon die englischen Autoren im Falle des *Eisessigs*, wo die RG-Konstante zu nur etwa 20-proc. des „normalen“ Wertes gefunden wurde. Ich habe mich mit dem Verhalten der Nitroso-acyl-anilide in Carbonsäuren etwas näher befaßt und fand eine *Sonderstellung in mehrfacher Hinsicht*:

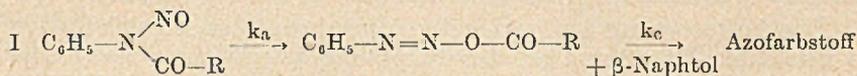
1. Beim Zerfall des Nitroso-acet-anilids in Eisessig erfolgt die Freisetzung des Stickstoffs nicht nur viel langsamer als etwa in Benzol, sondern in Form einer deutlichen Induktionszeit tritt eine bemerkenswerte Abweichung vom Gesetz der 1. Reaktionsordnung auf.
2. Die Azokupplung des Nitroso-acet-anilids mit β -Naphthol in Eisessig strebt nicht einem Höchstwert der Extinktion zu, sondern die Extinktion sinkt nach Durchschreiten eines Maximums wieder ab. Diese Anomalie, die beim Arbeiten mit nur mäßigem Überschuß an β -Naphthol besonders stark auftritt, läßt sich durch Zusatz von Harnstoff ausschalten.

¹⁾ Soc. 1934, 1797.

²⁾ A. 562, 137 (1949).

3. Die photometrische Verfolgung der Azokupplung von Nitroso-acet-anilid mit Naphtol in Eisessig (in Gegenwart von Harnstoff) liefert überraschenderweise eine höhere RG-Konstante der Acylwanderung als die Messung in Benzol u. a. Lösungsmitteln.
4. Die Azokupplung von Nitroso-acet-anilid mit β -Naphtol in Benzol entspricht streng dem Gesetz der ersten Reaktionsordnung und ist in ihrer Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration an Naphtol, wie es das System I für $k_a \ll k_c$ erwarten läßt. In Eisessig dagegen zeigt das Auftreten einer Induktionszeit und die Abhängigkeit von der Naphtol-Konzentration, daß k_c nicht länger als RG-Konstante einer unendlich schnellen Folgereaktion gelten kann.

Diese Sonderstellung der Carbonsäuren als Lösungsmittel, die auf den ersten Blick ein recht kompliziertes Bild bietet, konnte völlig geklärt werden.

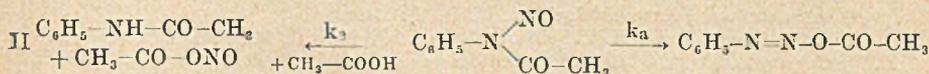


Mit dem an dritter Stelle erwähnten Phänomen sei begonnen. Wie die Tab. 1 zeigt, nimmt die RG-Konstante der Azokupplung in Benzol-Eisessig-Mischungen mit steigendem Essigsäure-Gehalt zu.

Tab. 1
Azokupplung von Nitroso-acet-anilid mit β -Naphtol
bei 25° in Benzol-Eisessig-Mischungen

| Vol.-% Eisessig | $k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ | k (Entnitros.) $\cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ | | Proc. Entnitros. |
|--------------------|---------------------------------|--|-------------|---------------------|
| | | pseudomono- | bimolekular | |
| 0 | 2,16 | | | 0 |
| 10 | 2,23 | 0,07 | | 3 |
| 20 | 2,34 | 0,18 | | 8 |
| 35 | 2,67 | 0,51 | 0,084 | 19 |
| 50 | 2,88 | 0,72 | 0,083 | 25 |
| 75 | 3,42 | 1,26 | 0,096 | 37 |
| 100 | 3,96 | 1,80 | 0,106 | 46 |

Diese durch Essigsäure ausgelöste Beschleunigung ist keine echte Erhöhung der unimol. RG-Konstanten der Acylwanderung, sondern kommt durch den gleichzeitigen Ablauf einer Begleitreaktion, der *Entnitrosierung* des Nitroso-acet-anilids³⁾, zustande. In einem

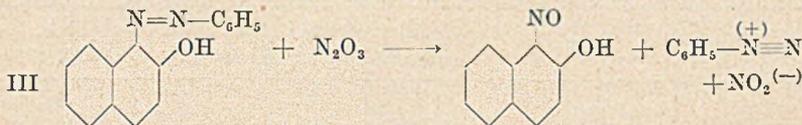


³⁾ R. Huisgen, A. 573, 163 (1951).

solchen Simultansystem II mißt man für jeden der beiden Reaktionswege die Summenkonstante $k_a + k_o^3$). Unter der Voraussetzung, daß k_a für Benzol und Eisessig den gleichen Wert besitzt, lassen sich die in der 3. Spalte der Tab. 1 angegebenen RG-Konstanten für die pseudomonomolekulare Entnitrosierung errechnen. Diese Werte sind proportional der Essigsäurekonzentration; die durch die molare Essigsäure-Konzentration dividierten Werte (Spalte 4), also die bimolekularen RG-Konstanten, stimmen leidlich überein.

Daß wirklich eine Entnitrosierung des Nitroso-acyl-anilids als Begleitreaktion auftritt, kann man zeigen, wenn man Dimethylanilin als Kupplungskomponente verwendet. Neben p-Dimethylaninoazobenzol läßt sich p-Nitroso-dimethylanilin, durch Reaktion des tertiären Amins mit Acetyl-nitrit resp. Salpetrigsäure-Anhydrid entstanden, aus der Eisessiglösung isolieren. Beim Arbeiten in einer sehr verd. Lösung sind der Azofarbstoff und der p-Nitrosokörper praktisch die einzigen Reaktionsprodukte, wie die quant. photometrische Bestimmung bei verschiedenen Wellenlängen lehrt.

Das Auftreten des Anhydrids der salpetrigen Säure ist auch für den Extinktions-Rückgang bei der Kupplung von Nitroso-acet-anilid mit β -Naphthol in Eisessig verantwortlich (Abweichung 2, S. 184). Eine Lösung von Benzol-azo- β -naphthol in Eisessig wird sowohl durch zerfallendes Nitroso-acet-anilid als auch durch Zugabe von Natriumnitrit entfärbt. Die präparative Untersuchung der Reaktion des Azofarbstoffs mit nitrosen Gasen in Äther⁴⁾ liefert Benzol-diazoniumnitrat und 1,6-Dinitro-2-naphthol. Die Primärreaktion dürfte die bislang nur wenig bearbeitete Verdrängung des Benzol-azo-restes gegen



die Nitroso-Gruppe gemäß III sein. Die Weiteroxydation und -nitrierung des 1-Nitroso-2-naphthols zum Dinitrokörper ist eine bekannte, wenn auch früher nur unter schärferen Bedingungen durchgeführte Reaktion⁵⁾.

Die kleinen Mengen salpetriger Säure, die bei der Entnitrosierung des Nitroso-acet-anilids in verd. Lösung in Eisessig auftreten, sind schon in der Lage, die Reaktion III auszulösen. Ein Zusatz von Harnstoff, der die salpetrige Säure beseitigt, schaltet die Folge-

⁴⁾ Versuche von Herrn cand. chem. H. G. Gentner.

⁵⁾ J. T. Hewitt und H. V. Mitchell, Soc. 89, 1172 (1906); Th. Zincke und F. Rathgen, B. 19, 2484 (1886) erhielten bei der Reaktion von Benzol-azo- β -naphthol mit HNO_3 d = 1,4 in heißer essigsaurer Lösung auch 1,6-Dinitro-naphthol-(2), ohne allerdings das zweite Bruchstück nachzuweisen.

reaktion aus und ermöglicht dadurch die kinetische Verfolgung der Azokupplung mit β -Naphthol.

Das Ausmaß dieser Entnitrosierung als Begleitreaktion hängt stark von der Wahl der Komponenten ab. In Propionsäure pflegt sie geringer zu sein als in Eisessig. Nitroso-propion-anilid ist der Reaktion weniger zugänglich als der Acetylkörper; 2-Nitroso-acet-amino-1-methyl-naphthalin zeigt in Eisessig überhaupt keine Entnitrosierung mehr, wohl dagegen noch in Mineralsäure. Auch die Reinheit des Eisessigs ist von Bedeutung. In normalem Eisessig des Handels fand ich für Nitroso-acet-anilid in der Konkurrenz von Entnitrosierung und Acylwanderung die erste Reaktion mit 65-Proc. beteiligt; in „Leitfähigkeits-Essigsäure“ ergab sich der Anteil zu 37-Proc.

Eine ganz andere Ursache haben die in Eisessig auftretenden Abweichungen vom Gesetz der ersten Reaktionsordnung, die sich in einer Induktionsperiode der Azokupplung und einer Abhängigkeit der gemessenen RG von der Konzentration an β -Naphthol verraten. Die Messungen der Tab. 2 wurden in reiner Essigsäure mit Harnstoffzusatz unter völlig gleichen Bedingungen, also wohl auch bei gleichbleibendem Entnitrosierungsanteil, vorgenommen.

Tab. 2

Reaktion von 25 mg Nitroso-acet-anilid mit β -Naphthol in 100 ccm Eisessig unter Zusatz von 0,4 g Harnstoff bei 25°

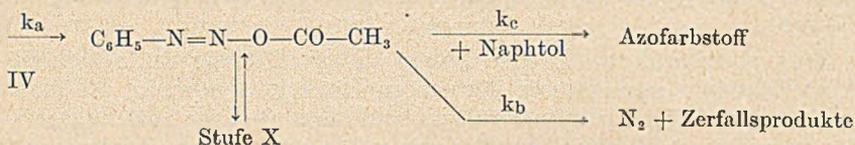
| mg β -Naphthol | $k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ (a) | Induktionszeit (b) |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 2000 | 3,77 | 4,1 Min. |
| 1000 | 3,74 | 8,0 „ |
| 500 | 3,75 | 10,7 „ |
| 200 | 3,12 | ca. 12 „ |
| 60 | 2,44 | „ 15 „ |
| 20 | 2,22 | „ 17 „ |

(a) Unimol. RG-Konstante nach Abschneiden der Induktionszeit;

(b) Abszissen-Abschnitt bei Extrapolation der Geraden im Diagramm $\log c_{\infty}/c_{\infty} - ct$ gegen die Zeit.

Die mit der Verminderung der Geschwindigkeit der Azokupplung anwachsende Induktionsperiode zeigt, daß nicht mehr länger die Acylwanderung allein RG-bestimmend ist, sondern daß hier die Folgereaktion (Gleichung I), die Azokupplung mit dem β -Naphthol, in die gleiche RG-Größenordnung hineindrückt. Die in Benzol auch bei nur geringem Naphthol-Überschuß unendlich schnelle Azokupplung des Benzol-diazo-acetats wird in Eisessig also um viele Zehnerpotenzen verlangsamt. Ein solcher Abfall in der Kupplungsgeschwindigkeit steht dem üblichen Lösungsmittel-Einfluß entgegen, nach dem eine elektrophile Kernsubstitution im polaren Solvens

begünstigt sein sollte. Das Ergebnis der Versuche von S. 191 vorwegnehmend sei bemerkt, daß tatsächlich keine echte Verminderung von k_c , der RG-Konstanten der Azokupplung vorliegt, sondern daß eine *Verminderung der Konzentration der kupplungsfähigen Form*, des kovalenten Benzol-diazo-acetats, die bimolekulare Kupplungsreaktion verlangsamt. Das Benzol-diazo-acetat wird in Eisessig im Rahmen eines Gleichgewichtes in eine *nicht mehr kuppelnde Stufe X* übergeführt, die sich weiter unten als das Benzol-diazonium-kation erweist. Die Gleichgewichtskonzentration am Benzol-diazo-acetat muß dabei extrem klein sein, um angesichts des großen Wertes von k_c zu einer meßbaren Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion zu führen.



In dieser, einer Stabilisierung gleichkommenden Überführung des kovalenten Diazo-acetats in die Stufe X (Schema IV) liegt auch die Ursache für die in Abwesenheit einer Kupplungskomponente in Eisessig zu beobachtende Verzögerung des Nitroso-acet-anilid-Zerfalls (Phänomen 1 von S. 184). Die Versuche zur Azokupplung (Tab. 1) haben gelehrt, daß die intramolekulare Acylwanderung des Nitroso-acet-anilids in Benzol und Eisessig gleich schnell ablaufen. Der in Benzol als Lösungsmittel als rasche Folgereaktion zu betrachtende Zerfall des Benzol-diazo-acetats erleidet schon durch kleine Essigsäurezusätze eine starke Verzögerung. Der hier im Vergleich zur Azokupplung viel größere Essigsäureeinfluß auf die Geschwindigkeit der Folgereaktion des Diazo-acetats findet im Verhältnis der RG-Konstanten $k_c:k_b$ eine plausible Erklärung. Die Konstante der Azokupplung k_c ist schon in reinem Benzol um mindestens 4 Zehnerpotenzen größer als k_b , die Konstante der Zerfallsgeschwindigkeit; in Anwesenheit einer Kupplungskomponente kommt ausschließlich die Azokupplung zum Zug²⁾. Eine Verminderung der Konzentration des Benzol-diazo-acetats muß sich folglich auf die RG des Zerfalls viel stärker auswirken als auf die Farbstoffkupplung.

In Fig. 1 findet sich für Nitroso-acet-anilid in Benzol-Eisessig-Gemischen der Abfall in der Konzentration von Nitroso-plus Diazo-Stufe gegen die Zeit aufgetragen. Die Kurve Nr. 7 (reiner Eisessig) wurde mit der azotometrischen Methodik ermittelt, um den Einfluß der Entnitrosierung hier auszuschalten⁶⁾. Die übrigen

⁶⁾ Natürlich wird die Entnitrosierung nicht unterbunden; sie hat lediglich in der Stickstoff-Entwicklung keinen sichtbaren Effekt.

Kurven wurden mit einer Restmethode gewonnen; dabei wurden laufend Proben der Zerfallslösung mit β -Naphthol in Benzol-Pyridin gekuppelt, nach 24 Stunden durch photometrische Messung der Farbstoffmenge die Gesamtkonzentration des zur Zeit der Probe-
nahme noch vorhandenen Nitroso-acet-anilids, Diazo-acetats und der Stufe X ermittelt. Die Kurvenschar zeigt klaren Zusammenhang

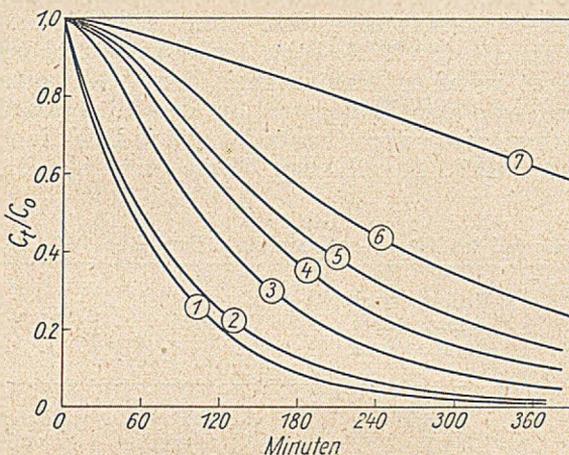


Fig. 1

Zerfall des Nitroso-acet-anilids in Benzol-Eisessig bei 25°

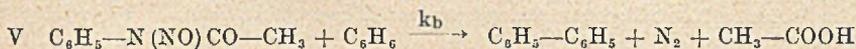
Auf der Ordinate: c = Konzentration von Nitroso- plus Diazo-Stufe. Messung mit photometrischer Restmethode. Je 200 mg Nitroso-acet-anilid werden in 80 ccm Benzol-Eisessig-Gemisch gelöst, das x ccm Eisessig enthält.

| | | |
|-------|---------|-------------------|
| Nr. 1 | $x = 0$ | (+ 2 ccm Pyridin) |
| 2 | 0 | |
| 3 | 0,5 | |
| 4 | 1,0 | |

| | |
|-------|-----------|
| Nr. 5 | $x = 2,0$ |
| 6 | 10,0 |
| 7 | 80 |

von Verzögerung des Zerfalls und Auftreten der Induktionszeit. Die dem Schema IV entsprechende Interpretation setzt die Abnahme der Zerfalls-RG bei steigender Essigsäure-Konzentration mit einer zunehmend stärkeren Begünstigung der Stufe X im Gleichgewicht in Beziehung.

Beachtlich ist, daß schon die Zerfalls-RG in reinem Benzol (Kurve 2 der Fig. 1) mit einer Halbwertszeit von 58 Min. merklich kleiner ist als die unmittelbar über die Azokupplung gemessene Halbwertszeit der Acylwanderung von 53,5 Min. Für die kleine Verzögerung in Benzol muß die geringe, beim Zerfall auftretende, dem Nitroso-acet-anilid äquivalente Essigsäuremenge (Schema V)



verantwortlich gemacht werden. Für die Überführung des Benzoldiazo-acetats in die Stufe X ist offensichtlich die freie Essigsäure erforderlich, da mit deren Neutralisation durch Pyridin (Kurve 1 der Fig. 1) der Effekt erlischt. Die kleinen Unterschiede zwischen den azotometrisch aus dem Zerfall und photometrisch aus der Azokupplung ermittelten R_G-Konstanten der Acylwanderung wurden schon in der I. Mitt.²⁾ dieser Reihe dem Hemmungseffekt der entstehenden Essigsäure zugeschrieben, ohne daß damals Klarheit über dessen Natur bestand. Die beim Zerfall in Benzol entstehende Essigsäure führt zu einer Abhängigkeit der R_G-Konstanten der Acylwanderung von der Konzentration des Nitroso-acet-anilids, also zu einer Abweichung vom Gesetz der ersten Reaktionsordnung, wie die Tab. 3 zeigt⁷⁾. Zuverlässige Werte für die R_G der Acyl-

Tab. 3
Zerfall des Nitroso-acet-anilids in Benzol bei 25°

| [Nitrosokörper] = Endkonz. an Essigsäure in mMol | Halbwertszeit des Zerfalls resp. der Kupplung | Zusatz | Meßmethodik |
|---|---|--------------|-----------------|
| 1,2 | 53,5 Min. | β-Naphtol | photometrisch |
| 15 | 54,5 .. | 2,5% Pyridin | phot. Restmeth. |
| 15 | 58 .. | ohne | .. |
| 61 | 63 .. | .. | azotometrisch |
| 183 | 68 .. | .. | .. |

wanderung dürfte man wohl nur mit der direkten photometrischen Verfolgung der Azokupplung erhalten.

Die Klärung des Hemmungseffektes durch Carbonsäuren und der Nachweis, daß es sich bei der Stufe X um das *ionisierte Benzoldiazonium-acetat* handelt, wurden mit folgender Versuchsmethodik erzielt. Wenn man eine benzolische Zerfallslösung von Nitroso-acet-anilid in eine β-Naphtol-Lösung eingießt, dann kuppelt der winzige Anteil, der gerade als Benzoldiazo-acetat vorliegt, momentan aus; die weitere Azokupplung folgt dem Tempo der Acylwanderung des noch vorhandenen Nitrosokörpers²⁾. In Eisessig erweist sich die Konzentration des auf der Diazostufe vorliegenden Materials als um viele Zehnerpotenzen größer! Pipettiert man in regelmäßigen Zeitabständen Proben der Eisessig-Zerfallslösung in Lösungen von β-Naphtol in Benzol-Pyridin ein, dann unterliegt das ganze auf der Diazoniumsalzstufe vorliegende Material, das mit der Neutralisation der Essigsäure seine Stabilität und Kupplungsträgheit verliert, der praktisch momentanen Kupplung mit dem β-Naphtol; für die

⁷⁾ Einige Kontrollmessungen wurden von Herrn cand. chem. H. Reimlinger durchgeführt.

weitere Zunahme der Konzentration des Azofarbstoffs ist dann wieder die langsame Umlagerung des nicht umgesetzten Nitroso-acet-anilids in den Diazo-ester R.G.-bestimmend. Da man die Konzentration des Azofarbstoffs nicht momentan in der Sekunde des Einpipettierens der Zerfallslösung messen kann, ermittelt man photometrisch die Konzentration nach der zweiten, dritten usf. bis zur zehnten Minute, extrapoliert dann rückwärts auf den Wert der „Momentankupplung“ im Augenblick des Eingießens in die Naphtol-lösung. Jede einzelne Kupplungslösung wird dann nach Ablauf von 24 Stunden, also nach Abschluß der Acylwanderung, noch einmal photometriert. Während die Momentankupplung die Konzentration

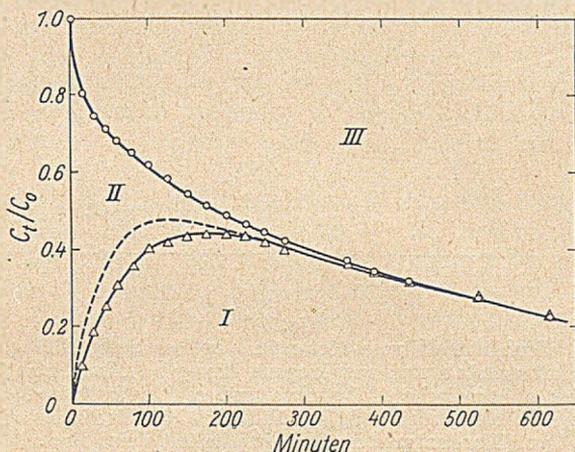


Fig. 2. Erläuterungen im Text

desionisierten Diazonium-acetats zur Zeit t zu messen gestattet, ist die Differenz von „Endkupplung“ und Momentankupplung ein Maß für die zur Zeit t noch vorhandene Menge an Nitroso-acet-anilid. In Fig. 2 gibt die Kurve, die durch die als Kreise gekennzeichneten Meßpunkte führt, die zeitliche Verminderung der Konzentration von Nitroso- plus Diazostufe wieder. Die Dreiecke sind die Meßpunkte der Momentankupplung; der zugehörige Kurvenzug zeigt, daß die Konzentration an Diazonium-acetat langsam zunimmt, durch ein Maximum geht und langsam wieder abfällt. Die Ordinatenanteile im Feld I der Fig. 1 entsprechen also den Konzentrationen des Diazonium-acetats, die des Feldes II dem Nitroso-acet-anilid; der Sektor III des Diagramms schließlich ist den Zerfalls- und Entnitrosierungsprodukten zuzuordnen. Der anfänglich starke Abfall des oberen Kurvenzuges ist der Entnitrosierung zuzuschreiben. Mit dem Zusammenfließen der beiden Kurvenäste sind Acylwanderung und Entnitrosierung abge-

geschlossen; von diesem Zeitpunkt an zerfällt lediglich die Stufe X, das Diazonium-acetat, in langsamer, unimolekularer Reaktion.

Die Leitfähigkeitsuntersuchung⁸⁾ der Zerfallslösung des Nitroso-acet-anilids in Eisessig lehrt, daß die Stufe X des Formelschemas IV ein Elektrolyt ist. In Fig. 3 sind die Ergebnisse der Momentankupp-

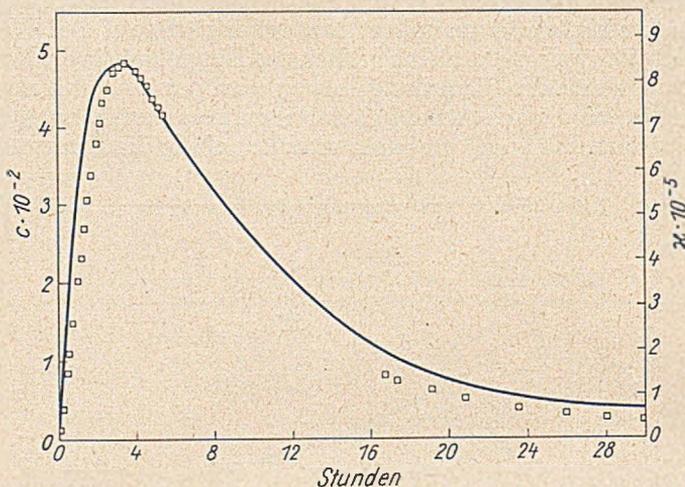


Fig. 3

Zerfall des Nitroso-acet-anilids in Eisessig bei 25°

Linker Ordinatenmaßstab und ausgezogene Kurve = Konzentration des Diazonium-acetats; quadratische Meßpunkte und rechte Ordinate = spezif. Leitfähigkeit. Die Maßstäbe wurden so gewählt, daß am Maximum die Ordinaten von Konzentration und Leitfähigkeit gleich sind.

lung zusammen mit den Meßwerten der spezif. Leitfähigkeit wiedergegeben. Die Übereinstimmung in der zeitlichen Lage des Maximums läßt keinen Zweifel daran, daß es die Stufe X, die stabilisierte Form

aus Benzol-diazo-acetat, ist, die den elektrischen Strom leitet. Die Absolutwerte der Äquivalent-Leitfähigkeit und deren Abhängigkeit von der Konzentration charakterisieren einen schwachen Elektrolyten mit starker Ionenassoziation. Das Durchschreiten eines Minimums (Tab. 4) ist typisch für den Übergang vom Tripelionengebiet über das der nicht mehr leitenden Ionenpaare in das Gebiet der wieder leitenden Einfachionen⁹⁾.

Tab. 4
Äquivalent-Leitfähigkeit
des Benzol-diazonium-acetats

| $c \cdot 10^3$ | Λ |
|----------------|-----------|
| 48,3 | 1,74 |
| 42,6 | 1,73 |
| 5,5 | 1,28 |
| 3,9 | 1,10 |
| 1,1 | 1,99 |
| 0,5 | 3,32 |

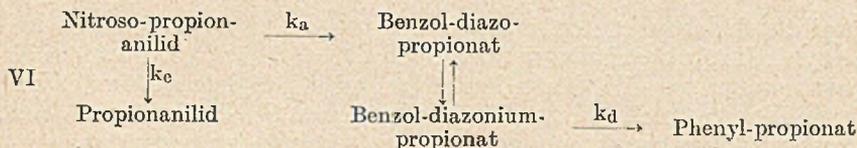
⁸⁾ Herrn Prof. G. Kortüm und Herrn cand. chem. H. Wilski sei für die Durchführung der Messung bestens gedankt.

⁹⁾ G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 1. Aufl. (1948), S. 200.

Für die Gleichsetzung der Elektrolyt-Stufe X mit dem ionisierten Benzol-diazonium-acetat¹⁰⁾ spricht auch der präparative Befund. Das Schicksal der Stufe X in Eisessig ist das gleiche wie das des Benzol-diazonium-acetats, das man aus dem salzartigen Chlorid durch Zugabe von Alkaliacetat bereitet. In beiden Fällen wird unter Stickstoff-Austritt Phenylacetat gebildet in einer glatten, ohne Verfärbung der Lösung vor sich gehenden Reaktion.

Auf schmalerer experimenteller Basis wurde schon früher²⁾ der durch Carbonsäure ausgelöste Hemmungseffekt zu deuten versucht. Neben der Ionendissoziation, die uns thermodynamisch unwahrscheinlich erschien, diskutierten wir andere Möglichkeiten, die jetzt experimentell auszuschließen sind. Es wurde seinerzeit nicht beachtet, daß in Benzol-Eisessig-Mischungen von geringem Essigsäuregehalt zwar eine Ionendissoziation unmöglich ist, eine Ionisation unter Bildung von solvatisierten Assoziaten aber sehr wohl erfolgen kann. Für die Ionisation bedeutsamer als eine hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist dessen Eignung zur Ionensolvatation.

Wenn die auf den beiden erwähnten Wegen bereiteten Präparate von Benzol-diazonium-acetat wirklich identisch sind, dann sollten auch die RG-Konstanten ihres Zerfalls in Eisessig übereinstimmen. Bei der Nachprüfung tritt allerdings eine neue Komplikation auf, weshalb der Vergleich zunächst für das System Benzol-diazonium-propionat in Propionsäure geführt sei. Der Zerfall des Nitroso-propion-anilids in Propionsäure wurde ganz analog durch Messung der Momentan- und Endkupplungswerte verfolgt. In diesem Fall liegt folgendes Reaktionsschema vor:



Wie die Fig. 4 zeigt, wird das Maximum der Diazonium-Stufe schon nach 75 Min. bei 25° passiert; nach etwa 2 Stunden haben sich „Nitroso-Kurve“ und „Diazo-Kurve“ vereinigt, d. h. Entnitrosierung und Acylwanderung sind abgeschlossen. Von diesem Zeitpunkt an folgt das Verschwinden des kupplungsfähigen Materials streng dem unimolekularen RG-Gesetz mit einer Halbwertszeit von 528 Min. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen überein mit der zu 516 Min. gefundenen HZ des aus Benzol-diazonium-chlorid und Kalium-propionat in Propionsäure erhaltenen Präparats von Benzol-diazonium-propionat.

¹⁰⁾ Mit -diazo- seien die kovalenten Typen, mit -diazonium- die ionisierten, salzartigen Verbindungen gekennzeichnet.

Um sicher zu gehen, daß das Formelschema VI die Reaktion vollständig beschreibt, habe ich mich um eine rechnerische Erfassung des Systems bemüht. Der für die direkte Azokupplung des Nitroso-propion-anilids mit β -Naphthol in Propionsäure gemessene k -Wert (HZ 14,5 min) entspricht wieder der Summe $k_a + k_e$. Wenn wir für k_a den Meßwert in reinem Benzol zugrunde legen (HZ 17,0 min),

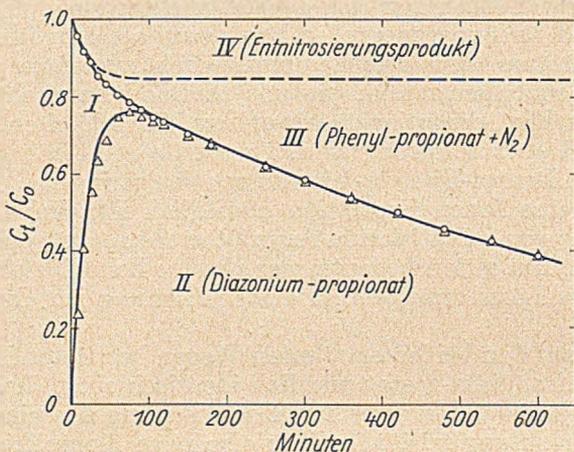


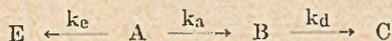
Fig. 4

Zerfall des Nitroso-propion-anilids in Propionsäure bei 25°

Meßpunkte: Kreise = Endkupplung, Dreiecke = Momentankupplung. Die ausgezogenen Kurven wurden berechnet mit folgenden k -Werten: $k_a = 67,5$, $k_e = 12,5$, $k_d = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

ergibt sich daraus ein Entnitrosierungsanteil von 15%. Die genauere graphische Approximation führt zu $k_a:k_e = 84,5:15,5$. Damit sind jetzt, wenn man die Einstellung des Ionisationsgleichgewichtes als unendlich schnell betrachtet, sämtliche RG-Konstanten des Systems VI bekannt und unabhängig voneinander bestimmt.

Die Integration der Differentialgleichung des Systems



mit 3 unimolekularen Stufen wird im Anhang durchgeführt. Es ergibt sich für

$$[\text{Diazonium-propionat}] = \frac{k_a}{k_a + k_e - k_d} [e^{-k_d t} - e^{-(k_a + k_e) t}]$$

$$[\text{Nitroso-propion-anilid}] = e^{-(k_a + k_e) t}$$

Die ausgezogenen Kurven der Fig. 4 geben den aus den RG-Konstanten nach vorstehenden Gleichungen errechneten zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von Nitroso- plus Diazo-Stufe sowie der

Diazo-Stufe allein wieder. Die Meßpunkte fügen sich so ausgezeichnet den berechneten Kurven, daß kein Zweifel an der *vollständigen Erfassung des Reaktionssystems* möglich ist.

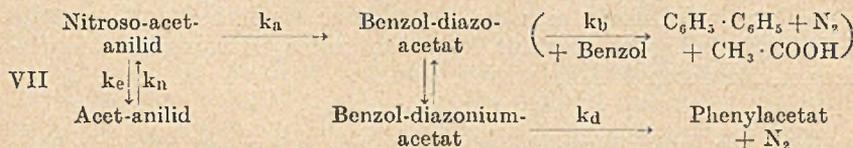
Zur ersten Orientierung in solchen kinetischen Systemen ist die Reaktionszeit bis zur Erreichung des Maximums der Diazonium-Stufe nützlich:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_a + k_e) - \ln k_d}{k_a + k_e - k_d}$$

Auch im System Nitroso-acet-anilid/Eisessig lassen sich die drei RG-Konstanten unabhängig voneinander ermitteln. Unter den Reaktionsbedingungen des Versuchs von Fig. 2 gilt:

$$k_a = 21,4, k_e = 17,7 \text{ und } k_d = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Konzentration an Benzol-diazonium-acetat sollte danach nach 118 Min. ihren Maximalwert erreichen. Gefunden wurde das Maximum (Fig. 2) bei 190 ± 10 Min., also weit außerhalb der Meßfehler; der aus den RG-Konstanten berechnete Kurvenverlauf wurde in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet. Wo die Ursache der Diskrepanz zu suchen ist, dafür gibt die präparative Aufarbeitung der Reaktionslösung einen Hinweis: Aus der Eisessiglösung wird stets viel weniger Acet-anilid isoliert als es der Entnitrosierungs-Geschwindigkeit entsprechen würde. Man kann daraus schließen, daß das Acet-anilid in der Reaktionslösung erneut nitrosiert und auf dem Weg über das Diazonium-acetat in Phenyl-acetat übergeführt wird. Die gefundene „Verspätung“ des Maximums der Diazoniumstufe würde mit einer solchen Nachbildung des Nitroso-acet-anilids hinreichend erklärt. Eine solche *Neu-Nitrosierung* in der Reaktionslösung hat nichts Befremdliches; gewinnt man doch das Nitroso-acet-anilid präparativ durch Nitrosierung des Acet-anilids mit nitrosen Gasen in Eisessig. Das Reaktionssystem ist also etwas komplizierter als im Fall des Propionsäure-Abkömmlings:



Zur Kontrolle wurde in einer neuen Meßreihe die Rück-Nitrosierung durch Zusatz von Harnstoff unterbunden. Der Entnitrosierungsanteil wurde bei dieser Messung graphisch zu 62,2% ermittelt. Aus den Werten $k_a = 21,4$, $k_e = 35,0$ und $k_d = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ berechnet sich t_{\max} zu 95 Min.; zwischen 90 und 105 Min. liegt das experimentell gefundene Maximum. Die Meßpunkte entsprechen ebensogut wie in Fig. 4 den berechneten Kurven. Mit der Beseitigung

der salpetrigen Säure durch Harnstoff wird also die zusätzliche Komplikation der Neu-Nitrosierung ausgeschaltet.

Die Stellung der Stufe des Benzol-diazonium-acetats im Reaktionssystem bedarf noch der Erörterung. Für die Azokupplung wurde im Schema IV diese Stufe in den *Nebenschluß* gelegt, während sie beim Zerfall in Carbonsäuren gemäß VII als reagierende Einheit auftritt. Es existieren sichere Anhaltspunkte dafür, daß die kovalenten Diazoester für die Azokupplung verantwortlich sind. Neben der unmeßbar raschen Kupplung in Benzol oder Petroläther — hier tritt sicher nur die kovalente Form auf — ist hier die Kupplungsträgheit des Benzol-diazonium-chlorids zu erwähnen, die durch einen winzigen Säurezusatz zur Kupplungsunfähigkeit gesteigert wird. In dem Maß, wie man von der kovalenten Form zu den das Kation begünstigenden Bedingungen übergeht, *sinkt das Kupplungsvermögen*. Anders der Zerfall in Eisessig: Reaktionsprodukt und Zerfallsgeschwindigkeit sind praktisch gleich für Benzol-diazonium-chlorid und -acetat; auch Säurezusatz ist ohne Einfluß. Hier muß also wirklich das Diazonium-kation in die Reaktion eingehen, die sich ja auch den anderen typischen Reaktionen dieses Ions, etwa der Phenolverkochung, formal anschließt.

Der radikalischen Zerfallsweise des Benzol-diazo-acetats in Benzol²⁾ steht also im Eisessig ein Zerfall mit Ionenmechanismus gegenüber. In Benzol-Eisessig-Gemischen werden beide Zerfallsformen nebeneinander auftreten, wie es die erweiterte Gleichung VII zeigt. Die deutliche Zerfallshemmung, die schon kleine Mengen Essigsäure in Benzol auslösen (siehe Fig. 1), läßt darauf schließen, daß die Ionisation des Benzol-diazo-acetats schon unter diesen Bedingungen ein beträchtliches Ausmaß besitzt. Einen Begriff von der Größenordnung des Ionisationsgrades kann man sich unschwer verschaffen, wobei die Zerfallskurve des Nitroso-acet-anilids in Benzol mit 1,25 Volumproc. Essigsäure als Beispiel herausgegriffen sei (Kurve 4 der Fig. 1). Bei rascher Einstellung des Ionisationsgleichgewichtes in VII kann man die Diazo-Stufe als Einheit auffassen, die beiden Zerfallswege zu einer Reaktion erster Ordnung zusammenfassen, für deren RG-Konstante k' gilt:

$$k' = (1 - \alpha) k_b + \alpha \cdot k_d,$$

wobei α der Ionisationsgrad ist. Da in dem genannten, an Essigsäure armen Gemisch keine Entnitrosierung auftritt, kann man den ganzen Zerfall des Nitroso-acet-anilids mit guter Näherung auf das einfache System $A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k'} C$ zurückführen. Daraus ergibt sich für

$$[\text{Nitroso-} + \text{Diazo-Stufe}] = \frac{k_a}{k_a - k'} e^{-k't} - \frac{k'}{k_a - k'} e^{-k_a t}.$$

Da diese Funktion gemessen wurde (Kurve 4, Fig. 1) und k_a bekannt ist, wurde k' durch graphische Interpolation ermittelt. Dazu wurden

die Meßpunkte in die für verschiedene k' -Werte berechnete Kurvenschar eingezeichnet; $k' = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ stellt, wie Fig. 5 zeigt, einen befriedigenden Wert dar.

k_b wurde früher für Benzol bei 25° zu $0,0308 \text{ sec}^{-1}$ ermittelt²⁾. Die Methode war recht grob; der richtige Wert liegt wahrscheinlich höher. In reinem Eisessig bei 25° ist $k_d = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. Da k_d die Konstante einer pseudomonomolekularen Reaktion ist, muß der Wert in der durch Benzol so stark verdünnten Essigsäure erheblich kleiner sein. Aber selbst bei Einsetzung der in den reinen Lösungsmitteln gefundenen RG-Konstanten ergibt sich

$$\alpha = \frac{k_b - k'}{k_b - k_d} = \frac{306}{308} = 0,994.$$

Da alle Vereinfachungen in der Richtung liegen, die zu einer Verminderung

von α führen, kann der so ermittelte Ionisationsgrad als untere Schwelle gelten. Schon 1,25 Volumproc. Essigsäure in Benzol lösen also eine mehr als 99-proc. Ionisation (nicht Dissoziation!) des Benzoldiazoacetats aus.

Eine bisher noch nicht angeschnittene Frage ist die nach der Reversibilität der für die Nitroso-acyl-arylamine typischen Acylwanderung. Handelt es sich beim Übergang des Nitroso-acet-anilids in das Benzol-diazo acetat um eine einseitige Isomerisierung oder liegt eine echte Tautomerie vor? Die Beantwortung ist nicht einfach, da das Benzol-diazo-acetat sehr raschen Zerfalls- und Folge-reaktionen unterliegt, die das evtl. Einspielen eines Gleichgewichtes verhindern würden. Die Vereinigung der Kurvenäste in den Fig. 2 und 4 spricht gegen eine Rückbildung des Nitroso-acet-anilids aus der Diazo-Stufe. Bei einer Gleichgewichtskonzentration am Nitrosokörper müßte sich auch nach langen Reaktionszeiten noch eine Differenz zwischen Momentan- und Endkupplungswert ergeben. Auch aus dem Benzol-diazonium-acetat, das man sich aus dem Chlorid in Eisessig mit Alkali-acetat bereitet, sollte über die kleine Gleichgewichtskonzentration an koval. Diazo-acetat etwas Nitroso-acet-anilid entstehen, wenn diese Umkehrreaktion tatsächlich existiert. Der Nitrosokörper unterliegt in Eisessig zu rund 40% der Entnitrosierung; in Anwesenheit von etwas Harnstoff sollte also aus der Zerfallslösung des Benzol-diazonium-acetats eine kleine Menge Acet-anilid isolierbar sein. Die Fahndung nach diesem Stoff in der

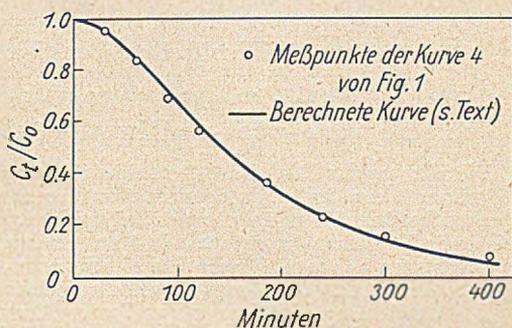


Fig. 5

Zerfallslösung einer größeren Menge des Diazoniumsalzes war erfolglos. Das spricht gegen eine Acylwanderung im Umkehrsinne, also vom Sauerstoff an den Stickstoff, oder einschränkend: Wenn die Umkehrreaktion existiert, dann dürfte sie nicht rasch sein.

Meiner technischen Assistentin, Fräulein L. Krause, spreche ich für eifrige und geschickte Hilfe bei den Messungen meinen Dank aus. Die Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft gefördert.

Beschreibung der Versuche

Messung der Geschwindigkeit der Azokupplung von Nitroso-acet-anilid mit β -Naphthol in Eisessig

Die Bildung des Benzol-azo- β -naphthols wird, wie schon in der vorhergehenden Mitteilung³⁾ erwähnt, mit dem Photometer nach G. Kortüm im Lichte der Quecksilberlinie 546 μ photometrisch verfolgt. Da im Küvettenkasten eine ausreichende Temperaturkonstanz nicht zu erzielen ist, wird die Stammlösung im Thermostaten belassen, für die Konzentrationsmessung jeweils eine Probe rasch abpipettiert und in der 5-mm-Küvette ausgemessen.

Die Gewinnung kinetisch auswertbarer Kurven wurde zunächst durch das Phänomen des Extinktionsrückganges vereitelt. Versetzt man eine Lösung von 2 g β -Naphthol in 100 ccm reinem Eisessig mit 30 mg Nitroso-acet-anilid, dann erreicht die Konzentration des Azofarbstoffs nach 6 Stunden bei 25° mit 28,7 mg ein Maximum, dem sich ein langsames Absinken auf 25,6 mg innerhalb 20 Stunden anschließt. Noch auffallender ist der Effekt bei geringerer Naphthol-Konzentration. Bei der Reaktion von 60 mg Nitroso-acet-anilid mit 50 mg β -Naphthol in 100 ccm Eisessig ist nach 58 Min. mit 13,8 mg Farbstoff das Maximum erreicht; innerhalb 10 Stunden sinkt die Farbstoffmenge auf 3,6 mg ab. Wenn man in einer Lösung von 20 mg Benzol-azo- β -naphthol in 100 ccm Eisessig 50 mg Nitroso-acet-anilid dem Zerfall überläßt, sind nach 20 Stunden nur noch 6,2 mg Farbstoff nachweisbar.

Der präparative Ansatz bestätigt das Defizit an Farbstoff: Aus je 3,2 g Nitroso-acet-anilid und β -Naphthol in 40 ccm stabilem Eisessig können nach Aufarbeitung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd aus benzolischer Lösung nur 1,12 g des Azofarbstoffs vom Schmp. 127—130° neben etwas Acetanilid isoliert werden. Ein in Benzol und Alkohol unlöslicher, blauvioletter Anteil des Reaktionsprodukts schmilzt erst oberhalb 275° und konnte nicht rein erhalten werden.

Die Komplikation der nachträglichen Zerstörung des Azofarbstoffs läßt sich durch Zusatz von Harnstoff befriedigend ausschalten. Die Messungen der Tab. 1 und 2 wurden mit Harnstoffzusatz durchgeführt.

Das bei der Entnitrosierung des Nitroso-acet-anilids entstehende Anhydrid der salpetrigen Säure läßt sich mit Dimethylanilin abfangen. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wird in Benzol aufgenommen, mit verd. Ammoniak und mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen an einer Al_2O_3 -Säule aufgezogen. Das mit Benzol entwickelte Chromatogramm zeigt unter einer dunklen Schmutzschicht eine graugrüne Zone, aus der sich p-Nitroso-dimethylanilin eluieren läßt. Das breite orangefarbene Band, das sich nach unten in der Säule anschließt, enthält das p-Dimethylamino-azo-benzol. Beim Arbeiten in sehr verd. Lösung treten Nebenreaktionen in den Hintergrund, wie die quantitative photometrische Analyse zeigt. Zunächst werden für Eisessiglösungen von p-Nitroso-dimethylanilin und Dimethylamino-azo-benzol Eichkurven angelegt für die Extinktion der Quecksilberlinien 546 und 436 μ . Während der Azokörper die blaue und grüne Linie in vergleichbarem Maße absorbiert, zeigt der p-Nitroso-Körper praktisch keine Grünabsorption (546 μ). 2,60 mg Nitroso-acet-anilid überläßt man in 99 ccm

stabilem Eisessig und 1 ccm Dimethylanilin 24 Stunden bei 25° der Reaktion. Die Absorption der Grünlinie zeigt 1,17 mg Azofarbstoff = 32,7% d. Th. an. Die Absorption bei 436 μ ist stärker als es der Azokörpermenge entspricht um einen Betrag, der auf 1,38 μ g = 58% d. Th. an p-Nitroso-dimethylanilin hinweist.

Nitroso-acet-anilid in Benzol-Eisessig-Gemischen Geschwindigkeit des Zerfalls (Fig. 1)

Die azotometrische Methodik, die eines Einsatzes von ca. 0,8 g Nitrosokörper bedarf, wurde schon früher²⁾ beschrieben. Bei Verwendung dieser Methode werden durch Stickstoffretentionen, auch bei rein unimolekularem Verlauf, Induktionszeiten vorgetäuscht, die man zur Auswertung abschneiden muß. Wenn wirklich, wie in diesen Benzol-Eisessig-Mischungen, Induktionsperioden vorhanden sind, ist man zu deren Nachweis auf die photometrische Restmethode angewiesen, deren Prinzip S. 189 skizziert wurde. Vor der Aufnahme jeder Meßkurve der Fig. 1 bereitet man 12 mit Schliffstopfen versehene 50-ccm-Flaschen vor, die jeweils 40 ccm 4-proc. β -Naphthollösung in Benzol-Pyridin 5:1 enthalten. 200 mg Nitroso-acet-anilid werden in dem auf 25,0° vorgewärmten Lösungsmittelgemisch (Benzol-Eisessig) gelöst, sofort eine 2-ccm-Probe in die erste Kupplungslösung einpipettiert. Nach genau abgelesenen Zerfallszeiten werden 11 weitere 2-ccm-Proben innerhalb von 5 Stunden gezogen und in die β -Naphthollösung zur „Restkupplung“ eingebracht. Unmittelbar nach dem Probeziehen wird die Blindfärbung der Zersetzungslösung bei 546 μ photometrisch ermittelt und auf die Konzentration in der Kupplungslösung umgerechnet. Nach 24 Stunden mißt man die Lichtabsorption der Kupplungslösungen bei der gleichen Wellenlänge; nach Abzug des Blindanteils erhält man die Farbstoffmengen, die den zur Zeit des Kupplungsbeginns vorhandenen Konzentrationen an Nitroso-plus Diazo-Stufe äquivalent sind. Der zeitliche Abfall in der Farbstoff-Konzentration entspricht dem zu messenden Zerfall. Während sich die Meßreihen für Reinebenzol und Benzol mit Pyridin-Zusatz scharf reproduzieren ließen, traten bei den Mischungen mit Eisessig Schwierigkeiten auf. Die Meßreihen der Fig. 1 wurden hintereinander unter genau gleichen Bedingungen gewonnen, können aber, wie Kontrollmessungen zeigten, auch nicht als Präzisionsmessungen gewertet werden. Die Meßreihe 6 wurde nach der in dieser Mischung schon 8-proc. Entnitrosierung korrigiert. Die azotometrisch gewonnene Kurve 7 (reiner Eisessig) ist mit den übrigen nicht streng vergleichbar, da hier das beträchtliche Ausmaß der simultanen Entnitrosierung eine Erhöhung der Zerfallskonstanten vortäuscht. Der wirkliche Zerfall über das Diazonium-acetat ist also noch langsamer. Außer der Entnitrosierung schränken aber noch andere, nicht näher untersuchte Momente die scharfe Reproduzierbarkeit ein.

Nitroso-acet-anilid in Eisessig

Kinetische Verfolgung des Passierens der Diazonium-Stufe

Die oben beschriebene „Restmethode“ gestattet, die Summe des zur Zeit des Kupplungsbeginns vorhandenen Nitroso- und Diazo-Materials quantitativ zu erfassen. Wie S. 190 erwähnt, gelingt es mit einem einfachen Kunstgriff, die beiden Anteile getrennt zu bestimmen. Man bereitet etwa 20 Kupplungslösungen (vgl. oben) vor.

600 mg 96-proc. Nitroso-acet-anilid werden in 60 ccm Leitfähigkeits-Eisessig ($\kappa = 2 \cdot 10^{-8}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ bei 25°, Schmp. 16,5°) bei 25,0° gelöst. Anfangs in 15 Min., später in 30 Min.-Abständen werden der im Thermostaten befindlichen Zerfallslösung 2-ccm-Proben entnommen und jeweils in 40 ccm Kupplungslösung (0,4 g β -Naphthol in Benzol-Pyridin 6:1) einpipettiert. Nach Umschütteln der Kupplungslösung wird jeweils rasch die 5-mm-Küvette gefüllt und bei 546 μ photometriert. Die erste Photometerablesung wird 120 Sek. nach Kupplungsbeginn notiert, dann nach jeder weiteren vollen Min. bis zur zehnten abgelesen.

Die Extinktion nimmt dabei langsam im Tempo der weiteren Umlagerung des Nitrosokörpers zu. Trägt man diese zeitliche Konzentrationszunahme des Farbstoffs graphisch auf (Zeit auf der Abszisse), so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung proportional der zu Beginn der Azokupplung noch vorhandenen Menge Nitroso-acet-anilid ist. Zu Zerfallsbeginn sind diese Geraden somit recht steil, nähern sich nach langen Zerfallszeiten mit dem Verschwinden der Nitroso-Stufe der Waagerechten. Durch lineare Extrapolation auf die Zeit des Kupplungsbeginns erfaßt man die der Diazonium-Stufe äquivalente Farbstoffmenge. Die erneute Messung der Kupplungslösungen nach 24 Stunden führt zum oben besprochenen Summenwert. Für jeden Meßpunkt der Fig. 2 und 4 bedarf es also einer eigenen Kupplungslösung.

Der Leitfähigkeitsbestimmung dient eine 25° warme Lösung von 1,0 g Nitroso-acet-anilid in 50 cem reinem Eisessig in einer Zelle mit blanken Platinelektroden, an die ein Wechselstrom von 2600 Hz angelegt wird. Es fällt auf, daß mit dem Einbringen des Nitrosokörpers die Eigenleitfähigkeit des Eisessigs um den Faktor 100 erhöht wird. Die Vermutung, daß es sich um als Verunreinigung eingeschleppte Spuren anorganischer Salze handelt, wird durch Meßwerte nach praktischem Abschluß des Zerfalls widerlegt; nach 65 Stunden war die spez. Leitfähigkeit auf $0,98 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, d.i. ein Drittel des Anfangswertes abgesunken und zeigte noch weiter fallende Tendenz. Möglicherweise kommt schon dem Nitroso-acet-anilid in Eisessig sehr schwacher Elektrolyt-Charakter zu. Im Zuge des Übergangs in die Diazonium-Stufe steigt die in Abständen von 10 Min. gemessene spez. Leitfähigkeit, wie Fig. 3 zeigt; nach 200 Min. ist mit $\kappa = 84,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ das Maximum erreicht. Der Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit des Benzoldiazonium-acetats (Tab. 4) wurden die Meßwerte des absteigenden Astes der Leitfähigkeitskurve zugrunde gelegt.

Die kinetische Verfolgung des Passierens der Diazostufe im System Nitroso-propion-anilid in Propionsäure wurde in prinzipiell gleicher Weise vorgenommen.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Benzol-diazonium-salzen in Eisessig

Sie wurde von H. A. Pray¹¹⁾ und von C. A. Waring und J. R. Abrams¹²⁾ azotometrisch gemessen. Da sich wegen der Farblosigkeit der Zerfallslösungen eine Blindkorrektur erübrigt, wurde hier der photometrischen Restmethode der Vorzug gegeben. Wenn es sich wirklich um einen Zerfall des Diazonium-kations handelt, sollte die RG unabhängig vom Anion sein, was auch in erster Näherung stimmt. Es ergab sich jedoch ein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Unterschied in den Zerfallskonstanten des Benzol-diazonium-chlorids und -acetats im Sinne eines für das Chlorid um rund 10% höheren Wertes. Da als Diazonium-acetat die Kombination Diazoniumchlorid-Eisessig-Alkaliacetat eingesetzt wurde, war an einen

Tab. 5
Zerfall von Benzol-diazonium-acetat in Eisessig

| t in °C | k · 10 ⁵ sec ⁻¹ |
|---------|---------------------------------------|
| 25 | 3,03 |
| 30 | 6,49 |
| 35 | 13,7 |
| 40 | 28,8 |
| 45 | 59,2 |

Salzfehler zu denken; dagegen sprach allerdings die Unabhängigkeit der Zerfallskonstante von der Konzentration des Alkaliacetats. Eine Erklärungsmöglichkeit für den etwas höheren Wert beim Chlorid liegt vielleicht in der Beteiligung der beim Zerfall entstehenden Salzsäure; eine geringfügige Reaktion vom Sandmeyer-Typ könnte in simultanem Ablauf für die Steigerung verantwortlich sein. Aus den Werten der Tab. 5 errechnet sich die Aktivierungsenergie des Diazonium-acetatzersfalls zu 27,9 kcal, während die Messungen von Pray¹¹⁾ am Benzol-

¹¹⁾ J. Phys. Chem. **30**, 1417 (1926).

¹²⁾ Am. **63**, 2757 (1941).

diazonium-chlorid 26,2 kcal ergaben. Die von Pray für Eisessig und Propionsäure erhaltenen RG-Konstanten sind praktisch gleich. Für das System Diazoniumchlorid-Kaliumpropionat-Propionsäure erhielt ich in 3 Messungen bei 25° die k -Werte 2,27, 2,24 und $2,15 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. Der Zerfall ist also um rund $\frac{1}{3}$ langsamer als im Essigsäuresystem.

Reaktion des Benzol-azo- β -naphthols mit nitrosen Gasen (H. G. Gentner)

500 mg feingepulvertes Benzol-azo- β -naphthol werden in 20 cem Äther suspendiert und bei 0° mit nitrosen Gasen behandelt. Im Laufe von 15 Min. geht der Azofarbstoff in Lösung; schon vorher beginnt die Ausscheidung von kristallinem Benzol-diazonium-nitrat. Nach 20 Min. schüttelt man das Diazoniumsalz im Scheidetrichter in 30 cem Eiswasser ein, läßt die wäßrige Phase in eine Lösung von 0,5 g β -Naphthol in 25 cem 2n-Natronlauge einfließen. Der gebildete Azofarbstoff wird abgesaugt und getrocknet: 238 mg vom Schmp. 121—125°, nach Umlösen aus Methanol in Schmp. und Misch-Schmp. mit Benzol-azo- β -naphthol identisch.

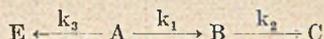
Die ätherische Lösung wird nach mehrfachem Waschen mit Wasser eingengt auf ein Volumen von 4 cem. Nach kurzem Stehen kristallisieren 213 mg gelber Drusen aus vom Schmp. 180—186°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol erhält man blaßgelbe Tafeln vom Schmp. 193—195° = 1,6-Dinitro-2-naphthol.

| | | | |
|--|--------------|--------|---------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ (234,07) | Ber. C 51,27 | H 2,58 | N 11,97 |
| | Gef. » 51,39 | » 2,76 | » 11,94 |

1-Nitroso-2-naphthol liefert unter den gleichen Bedingungen ebenfalls 1,6-Dinitro-2-naphthol.

Anhang

Die Differentialgleichung des Systems



Bei diesem System aus 3 Reaktionsstufen erster Ordnung handelt es sich um die Kombination eines Paares von Simultanreaktionen mit einem einfachen System von Folgereaktionen. Wenn man zunächst das Simultansystem betrachtet, gilt

$$d\text{E}/dt = k_3\text{A} \text{ und } d\text{B}/dt = k_1\text{A},$$

folglich

$$d\text{B}/d\text{E} = k_1/k_3 = (\text{B})_t/(\text{E})_t.$$

Für die Kombination mit dem Folgesystem behält das Verteilungsprinzip auf die Simultanwege seine Gültigkeit:

$$(\text{B} + \text{C})_t/(\text{E})_t = k_1/k_3.$$

Durch schrittweisen Ersatz gelangt man zu

$$\begin{aligned} d\text{B}/dt &= k_1\text{A} - k_2\text{B} = k_1 - (k_1 + k_2 + k_3)\text{B} - (k_1 + k_3)\text{C} \\ d^2\text{B}/dt^2 &= -(k_1 + k_2 + k_3) d\text{B}/dt - (k_1 + k_3) d\text{C}/dt \\ &= -(k_1 + k_2 + k_3) d\text{B}/dt - (k_1 + k_3) k_2\text{B} \end{aligned}$$

Die Lösung dieser homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung führt mit der Anfangsbedingung $\text{A} = 1$ und $\text{B} = \text{E} = \text{C} = 0$ zu

$$\text{B} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 - k_2} [e^{-k_2 t} - e^{-(k_1 + k_3) t}]$$

und

$$\text{A} = e^{-(k_1 + k_3) t}.$$

(Mitteilungen aus dem Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt/M.*)

(Eingelaufen am 29. Oktober 1951)

Über den Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktivität II.

Über die Ursachen der „sterischen Hinderung“ bei tertiären Aminen

Von *Leopold Horner* und *Karl Scherf*

In Fortsetzung unserer Versuche über die Umsetzung von tertiären Aminen mit Dibenzoylperoxyd (PO) haben wir die relative Stellung der Substituenten zur funktionellen Gruppe weiter variiert. Wir haben in diesem Zusammenhang Ergebnisse erhalten, welche uns einen aufschlußreichen Einblick in das Wesen der „sterischen Hinderung“ gestatten. Es zeigt sich nämlich, daß die relative Stellung sowie die Natur der Substituenten einen merklichen Einfluß auf die Umsetzung von PO mit der funktionellen Gruppe haben. Die Versuchsbedingungen (je 0,01 Mol der Reaktionspartner in 50 ccm Chloroform bei 20° unter Kohlendioxyd) sowie das Analysenverfahren wurden beibehalten (Standardbedingungen).

1. Tetramethyl-o-phenylendiamin (I), o-Amino-dimethylanilin (II), Tetramethyl-m-phenylendiamin (III)¹⁾, m-Amino-dimethylanilin (IV)

Die Verbindungen I und II stehen in ihrem reaktiven Verhalten den p-Derivaten in keiner Weise nach. Bei I wurden nach 5 Min. nur noch 4,8% unzersetztes PO gefunden. Bei II war eine Titration infolge der tiefen Farbe der Reaktionslösung nicht möglich; doch dürfte der Umsatz in der gleichen Größenordnung wie bei I liegen, da auf Zusatz von Stärkelösung in der wäßrigen Phase keine Farbvertiefung mehr eintrat. In beiden Fällen gilt: $\tau < 5$ Min. Eine Verzögerung der Reaktion durch die Wechselwirkung der o-ständigen Gruppen, die Modellbetrachtungen erwarten lassen, wird demnach unter diesen Versuchsbedingungen kinetisch nicht sichtbar. Bemerkenswert sind die nach PO-Zugabe sofort auftretenden tiefen Färbungen (I: tiefrot, II: tiefviolett, nach 2 Std. blau). Für die Färbungen dürfte wohl Merichinonbildung verantwortlich sein.

Die m-Derivate III und IV setzen sich ebenfalls augenblicklich mit PO um. Bei III ist bereits nach 5 Min. kein PO mehr nachweisbar. Die Reaktionslösung ist schwarzbraun gefärbt, auch bei IV liegt die Menge des unzersetzten PO bereits nach 5 Min. unter 5% (Reaktionslösung schwarzbraun). Ursache der Reaktionsbeschleunigung

*) Herrn Prof. Dr. G. Ehrhart und Herrn Dr. E. Fischer von den Farbwerken Höchst haben wir für die Unterstützung dieser Arbeiten zu danken.

¹⁾ v. Auwers, B. 71, 610 (1938); Pinnow, Wagner, B. 30, 3111 (1897).

gung bei III und IV ist wohl die Abspaltung eines Protons aus der o- bzw. p-Stellung zur funktionellen Gruppe aus dem Aminium-Kation und der Übergang in ein C-Radikal, das wohl sofort mit dem Benzoxyl-Radikal, evtl. auch mit intaktem PO weiter reagieren kann.

2. o-Dimethylamino-phenol (V)²⁾, m-Dimethylamino-phenol (VI), N-Dimethyl-o-anisidin (VII)

Während VI wie die entsprechenden m-Phenylen-derivate III und IV praktisch momentan mit PO reagiert, nimmt die PO-Zersetzung in Gegenwart von V und besonders von VII einen verlangsamten Verlauf. Die Tab. 1 gibt hierüber Aufschluß.

Tab. 1

| t min | % unzers. PO | |
|--------------|--------------------------|--------|
| | V | VII |
| 5 | 23,0 | |
| 10 | 6,0 | 92,5 |
| 25 | 1,0 | 73,6 |
| 40 | | 62,7 |
| 60 | | 51,0 |
| 80 | | 42,6 |
| 120 | | 30,4 |
| τ | < 5 min | 62 min |
| Lösungsfarbe | rotviolett, später braun | braun |

Aus Beobachtungen von Hertel³⁾ und auch aus eigenen Messungen geht hervor, daß die gegenseitige Beeinflussung o-ständiger Substituenten durch innere Feldwirkungen etwa der p-ständiger entspricht. Da N-Dimethyl-p-anisidin eine beschleunigte Peroxyd-zersetzung verursacht ($\tau < 5'$), muß beim o-Derivat ein sterischer Effekt vorliegen. Die Methoxyl-gruppe wirkt also auf die Dimethylamino-Gruppe so stark abschirmend, daß nicht einmal die Zersetzungsgeschwindigkeit des freien Dimethylanilins ($\tau = 13'$) erreicht wird.

Wenn es erlaubt ist, die Ergebnisse, welche beim Studium atropisomerer Biphenyl-Derivate aufgefunden wurden, auf o-substituierte Dimethylaniline zu übertragen, so sollte folgende Reihenfolge für die sterische Abschirmung der Dimethylamino-Gruppe verantwortlich sein: $\text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{OCH}_3 > \text{F}$. Es wäre demnach zu erwarten, daß alle Dimethylanilin-Derivate mit den links von OCH_3 stehenden Substituenten einen verlangsamten Zerfall des PO auslösen sollten. Dieses ist auch in der Tat der Fall,

²⁾ Pinnow, B. 32, 1405 (1899).

³⁾ Hertel und Lührmann, Ztschr. Elektrochem. 45, 405 (1939).

wenn auch, wie anschließend gezeigt wird, andere Ursachen als ausschließlich räumliche Abschirmung von maßgebender Bedeutung sind. Ein direkter Vergleich erscheint nur zwischen dem o-Toluidin- ($\tau = 5h$) und o-Anisidin-derivat ($\tau = 62'$) erlaubt.

3. o-Nitro-dimethylanilin (VIII)⁴), m-Nitro-dimethylanilin (IX)⁵)

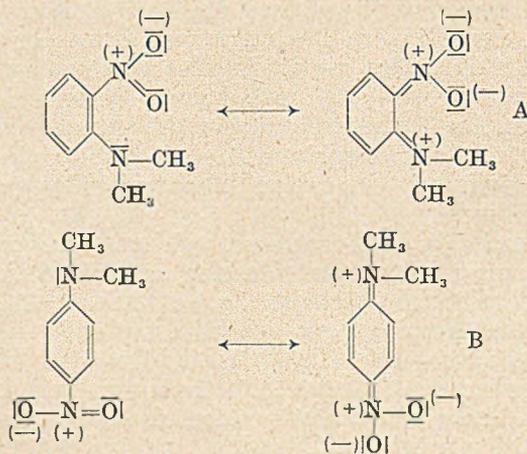
VIII zeigt wie das p-Derivat selbst nach 14 Tagen noch keine Reaktion mit PO. Für die m-Verbindung IX findet man die in Tab. 2 niedergelegten Werte.

| t | 10 min | 60 min | 120 min | 1 d | 7 d | 14 d |
|--------------|--------|--------|---------|------|------|------|
| % unzers. PO | 97,1 | 96,8 | 98,1 | 92,3 | 64,5 | 45,2 |

$\tau = 12 d$

Der Vergleich der 3 Nitro-dimethylaniline läßt einen Rückschluß auf die Wirksamkeit von 3 verschiedenen Effekten zu:

- eines polaren Feldeffektes, der eine Funktion des Abstandes von Nitro- und Dimethylamino-Gruppe ist und z. B. allein bestimmend für das Verhalten des m-Derivates sein dürfte;
- eines Resonanzeffektes, der auf den „Schienen“ einer 1,2-(o-Derivat) bzw. 1,4-(p-Derivat)-Konjugation durch Elektronenverschiebung zu den polaren Strukturen A bzw. B führt;
- eines Abschirmeffektes, der allerdings gerade beim o-Nitro-Produkt neben den beiden anderen Wirkungen bedeutungslos ist.



⁴) Weissenberger, M. **33**, 826 (1912).

⁵) Ullmann, A. **327**, 112 (1903).

Die Existenz eines Resonanzeffektes ist zwingend, da sonst die völlige Resistenz von PO gegen das 1,4-Produkt nur schwer zu deuten wäre. Auch eine direkte sterische Beeinflussung, die beim o-Derivat in einer gegenseitigen Verdrängung von Substituent und funktioneller Gruppe aus der Ringebene bestehen könnte, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hertel auszuschließen³). Ein derartiger Effekt ginge auch auf Kosten der Resonanz und könnte wieder zu einer nachweisbaren Wechselwirkung zwischen VIII und PO führen, die jedoch nicht zu beobachten ist. Auch das sonstige chemische Verhalten von VIII steht mit einer wesentlichen Beteiligung der Grenzstruktur gut in Einklang⁴). So spricht dafür z. B. das Unvermögen von VIII zu kuppeln und mit salpetriger Säure einen Nitrosokörper zu bilden.

4. o-Chlor-(X)⁶), o-Brom-(XI)⁷), o-Jod-(XII)⁸)-dimethylanilin, m-Chlor-(XIII), m-Brom-(XIV), m-Jod-(XV)-dimethylanilin

Die im vorigen Absatz gezogenen Schlußfolgerungen werden durch das Verhalten der o-, m- und p-Halogenderivate des Dimethylanilins aufs beste bestätigt. Die Resultate der Umsetzung von o- und m-Halogenderivaten mit PO sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3

| t | % unzers. PO | | | | | |
|-------------------|--------------|-------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| | X | XI | XII | XIII | XIV | XV |
| 10 min | 97,3 | 95,5 | 97,5 | 95,8 | 90,1 | 92,5 |
| 25 min | | | | 88,8 | 81,3 | |
| 40 min | | | | 82,5 | 75,5 | |
| 60 min | 97,0 | 90,5 | 97,5 | 76,6 | 68,3 | 69,8 |
| 80 min | | | | | 63,6 | |
| 120 min | 96,2 | 87,5 | | 62,7 | 55,4 | 54,4 |
| 4 h | | | | 46,9 | 33,7 | 32,3 |
| 1 d | 89,6 | 69,4 | 92,7 | | | |
| 7 d | 65,7 | 41,3 | 60,2 | | | |
| 14 d | 44,0 | 26,6 | 35,4 | | | |
| τ | 12 d | 5 d | 9 d | 212 min | 140 min | 138 min |
| Lösungs- farbe | braun | violett, nach 7 d braun | braun | braun | braun | braun |

Bei XIII läßt sich durch Zugabe des PO unter Standardbedingungen die hellviolette Stufe des Aminiumbenzoats besonders

⁶) van Duin, Rec. trav. chim. 51, 879 (1932).

⁷) Gilman, Banner, Am. Soc. 62, 344 (1940).

⁸) Baeyer, B. 33, 2761 (1905).

deutlich sichtbar machen. Erst nach einiger Zeit schlägt die Farbe nach Braun um.

Wenn man die in der 1. Mitteilung niedergelegten Werte für die p-Halogenderivate in die Betrachtung einschließt, so ergibt sich eine zunehmende Beeinflussung der Dimethylamino-Gruppe in der Reihenfolge: $p < m < o$, d. h., in der Reihenfolge abnehmender Entfernung des Substituenten von der funktionellen Gruppe (Tab. 4).

Tab. 4
Halbierungszeiten τ
in Abhängigkeit von Art und Stellung des Halogens

| | o | m | p |
|----|------|------|-----|
| Cl | 12 d | 212' | 29' |
| Br | 5 d | 140' | 17' |
| J | 9 d | 138' | 41' |

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß der Feldeffekt in erster Linie die Geschwindigkeit des PO-Zerfalls bestimmt (Horizontalbeziehung der Tab. 4), da Resonanzwechselwirkungen zwischen Halogen und funktioneller Gruppe nicht wesentlich ins Gewicht fallen werden. Schwieriger ist ein Zusammenhang in der Vertikalen der Tab. 4 zu erkennen, da hierbei im wesentlichen 2 sich überlagernde Effekte wirksam sind*).

Gegen eine wesentliche Beteiligung einer räumlichen Wechselwirkung zwischen Substituent und funktioneller Gruppe spricht vor allem der kinetische Unterschied zwischen XI und XII, da Jod mit der größeren Raumbanspruchung die Dimethylamino-Gruppe sicher mehr aus der Resonanzebene herauszwingt als das kleinere Brom. Resonanzschwächung der Dimethylamino-Gruppe bedeutet aber Zunahme der Basizität, d. h., Beschleunigung des PO-Zerfalls. Dem widerspricht aber das Verhalten von XI und XII. Daraus geht hervor, daß Feldeffekt, Resonanzschwächung und Abschirmung in Abhängigkeit von der Individualität des Halogens jeweils ein anderes kinetisches Bruttoergebnis liefern.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Adams und Mitarbeiter⁹⁾, welche in sehr systematischer Weise dem Zusammen-

*) Nachstehende Tabelle aus W. A. Waters, The Chemistry of Free Radicals, zeigt, daß Dipolmoment und Polarisationsvermögen der C-Halogenbindung invers verlaufen:

| Bindung | Bindungsabstand | Dipolmoment | Polarisationsvermögen |
|---------|-----------------|-------------|-----------------------------------|
| C—Cl | 1,76 Å | 1,5 D | $2,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ |
| C—Br | 1,88 Å | 1,4 D | $3,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ |
| C—J | 2,05 Å | 1,2 D | $5,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ |

⁹⁾ XIII. Mitt. Am. Soc. 72, 4606 (1950).

hang zwischen Rotationsbehinderung und Individualität o-ständiger Substituenten nachgespürt haben. Sie kommen in ihren letzten Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß ebenso wichtig wie die Raumerfüllung der polare Charakter der Substituenten ist. Sie stellen nämlich fest, daß in Abhängigkeit von der Polarität der Substituenten die Neigung zum „Durchschwingen“ der tertiären Aminogruppe — gemessen an der Racemisierungstendenz — zunimmt. Die Autoren vermuten, daß durch wachsenden „double bond character“ der C-N-Bindung sowohl die Basizität der funktionellen Gruppe verringert als auch das Bestreben zur Ausrichtung der Gesamtmolekel in eine gemeinsame Ebene ausgeprägter wird. Auch in den Ergebnissen von Adams kommt die Überlegenheit des kleineren, aber polareren Chlors gegenüber dem größeren, aber weniger polaren Brom deutlich zum Ausdruck.

5. N-Dimethyl-o-toluidin (XVI)¹⁰, N-Dimethyl-m-toluidin (XVII)¹¹

Die Ergebnisse sind in Tab. 5 niedergelegt. Zum Vergleich sind die Werte für das Dimethyl-p-toluidin nochmals aufgeführt.

Tab. 5

| t | % unzers. PO | | |
|--------------|--------------|----------|---------------------|
| | XVI | XVII | Dimethyl-p-toluidin |
| 10 min | 93,0 | 57,2 | 34,6 |
| 25 min | 88,9 | 43,5 | 27,2 |
| 40 min | | 38,2 | 22,0 |
| 60 min | 80,6 | 32,4 | 20,7 |
| 80 min | | 30,1 | 15,5 |
| 120 min | 68,0 | 25,9 | 10,4 |
| 4 h | 55,6 | | |
| 6 h | 47,9 | | |
| 28 h | 27,8 | | |
| τ | 5 h | 15 min | 5 min |
| Lösungsfarbe | braun | rotbraun | dunkelrot |
| p_k | 5,42 | 4,86 | 5,29 |

Da die Methylgruppe in der von uns angegebenen Reihe bei den elektronenliefernden Substituenten steht, sollte ihr Einbau in die o-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe eine Aktivierung (wie beim p-Derivat) bewirken. Den beobachteten Abfall der Zersetzungsgeschwindigkeit beim o-Derivat führen wir auf eine räumliche Abschirmung der Aktivstelle am tertiären Amin durch die o-ständige CH_3 -Gruppe zurück trotz einer realen Aktivierung des einsamen

¹⁰) Reinhardt, Stadel, B. 16, 29 (1883).

¹¹) van Romburgh, Rec. trav. chim. 3, 414 (1884).

Elektronenpaares infolge der bathochromen Eigenschaften der Methylgruppe. Daß diese Aktivierung objektiv vorhanden ist, aber aus Gründen der Abschirmung nicht wirksam werden kann*), spiegelt sich z. B. in der Basizität wider, die im o-Derivat ihr Maximum hat. Bei Abwesenheit eines sterischen Effektes aber verlaufen Basizität und Reaktionsgeschwindigkeit parallel, wie ein Vergleich der pK -Werte¹²⁾ mit den Halbierungszeiten τ beim m- und p-Isomeren zeigt.

6. 2,4-Dinitro-dimethylanilin (XVIII)¹³⁾, 2,4,6-Trinitro-dimethylanilin (XIX)¹⁴⁾

Beide Verbindungen reagieren mit PO nicht, was nach dem Verhalten des p-Nitro-dimethylanilins zu erwarten war. Durch den negativen Ausgang der Umsetzung insbesondere mit XIX war bewiesen, daß trotz einer eventuellen Entkopplung der Dimethylamino-Gruppe durch Herausdrehen aus der Resonanzebene die einsamen Elektronen an der funktionellen Gruppe noch so weitgehend durch polare Effekte blockiert sind, daß eine Reaktion ausbleibt.

7. 2,4-Dichlor-dimethylanilin (XX), 3,4,5-Trichlor-dimethylanilin (XXI), 2,4,6-Trichlor-dimethylanilin (XXII), 2,4,6-Tribrom-dimethylanilin (XXIII)¹⁵⁾

Tab. 6 zeigt die Ergebnisse.

Tab 6.

| t | % unzers. PO | | | |
|--------------|--------------|-------|---------|---------|
| | XX | XXI | XXII | XXIII |
| 10 min | 98,5 | 97,3 | 98,4 | 95,9 |
| 60 min | 98,5 | 96,3 | 98,2 | |
| 120 min | | 93,6 | | 96,7 |
| 25 h | | 65,3 | | |
| 3 d | 87,9 | 42,0 | 95,1 | |
| 7 d | | 25,5 | | |
| 17 d | 35,2 | | | |
| τ | 13 d | 2 d | | |
| Lösungsfarbe | braun | braun | farblos | farblos |

Bei XX dominieren wieder die polaren und sterischen Einflüsse des o-ständigen Halogens, die sich bei den Modellen XXII und

*) Die Untersuchungen von Adams haben den Beweis erbracht, daß eine einzige Methylgruppe zur bleibenden Verdrängung eines mit umfangreichen Substituenten bestückten Stickstoffs nicht ausreicht. Daraus läßt sich für das o-Methylderivat ableiten, daß wohl die Rotation gehemmt, aber nicht blockiert ist.

¹²⁾ Davies und Addis, Chem. Soc. 1937, 1622.

¹³⁾ Ayling, Gorvin, Hinkel, Chem. Soc. 1942, 756.

¹⁴⁾ van Romburgh, Rec. trav. chim. 2, 107 (1883).

¹⁵⁾ Clarke, Gillespie, Weisshaus, Am. Soc. 55, 4576 (1933).

XXIII so wirksam durchsetzen, daß jegliche PO-Zersetzung unterbleibt. Der Umfang der polaren Wechselwirkung zwischen Halogen und funktioneller Gruppe läßt sich — unbeeinflußt von sterischen Effekten — in XXI einwandfrei erkennen*).

8. N-Dimethyl-vic-m-xylylidin (XXIV), Dimethylmesidin (XXV)¹⁶⁾, p-Amino-N-dimethyl-duridin (XXVI)

Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7

| t | % unzers. PO | | |
|--------------|--------------|-----------|----------|
| | XXIV | XXV | XXVI |
| 10 min | 98,5 | 96,5 | |
| 25 min | | 93,3 | 73,7 |
| 40 min | | | 68,7 |
| 60 min | 91,6 | 88,0 | 56,2 |
| 80 min | | | 59,6 (?) |
| 120 min | 82,5 | 83,0 | 47,2 |
| 1 d | 54,3 | 76,0 | 15,1 |
| 3 d | 46,5 | | |
| 7 d | 37,0 | 71,9 | |
| 14 d | 26,5 | 66,0 | |
| - | 2 d | | 83 min |
| Lösungsfarbe | braun | braungelb | |

Bei XXVI war die Erkennung des Endpunktes erschwert. Die Lösung färbt sich nach PO-Zugabe innerhalb von 2 Min. stark dunkelrot, ist nach 10 Min. rotbraun mit etwas Grünstich, der nach 20 Min. noch satter geworden ist. Nach 1 Std. hat sich die Lösung nach tiefschwarzbraun verändert und wird schließlich über blauschwarz beständig violett. In dieser Hinsicht sowie in der Zersetzungsbeschleunigung besteht also ein deutlicher Unterschied zu den Wursterschen Salzen.

Der Zersetzungsverlauf des PO zeigt erwartungsgemäß, daß die sterische Abschirmung in XXIV noch vollständiger als beim N-Dimethyl-o-toluidin ist. Der Einbau einer weiteren Methylgruppe in die p-Stellung von XXIV zum Dimethylmesidin XXV zeigt wenigstens in den ersten 2 Std. einen fast identischen Zersetzungsverlauf wie XXIV.

Wirksamer erweist sich die Aminogruppe in p-Stellung. Die 4 zu den beiden Aminogruppen o-ständigen CH₃-Gruppen bewirken

*) Wir halten es für möglich, daß der Antagonismus zwischen Laktofavin und dessen entsprechendem 6,7-Dichlorderivat auf ein ähnliches Phänomen zurückgeht. Der Beweis für diese Anschauung kann aber mit unserer Peroxyd-Methode nicht erbracht werden, da weder Lumilaktofavin noch das analoge Chlorderivat mit PO reagiert.

¹⁶⁾ Emerson, Neumann, Mounders, Am. Soc. 63, 972 (1941).

eine im Vergleich zum p-Amino-dimethylanilin mächtige Hemmung der PO-Zersetzung — obgleich, worauf schon hingewiesen wurde, die Methylgruppen einen Anstieg der Basizität erzeugen. Wichtig ist hierbei die Frage nach der Ursache der Basizitäts-Steigerung. Es können hierfür folgende Effekte verantwortlich gemacht werden:

- a) eine polare Wechselwirkung mit den schwach als Elektronendonatoren wirksamen Methylgruppen unter Erhaltung der Resonanz zwischen Kern- und Aminstickstoff;
- b) eine Entkopplung der Dimethylamino-Gruppe unter dem Einfluß nachbarständiger Atome oder Atomgruppen.

Gerade die Verbindung XXVI scheint eine Entscheidung zwischen a), bzw. b) zu erlauben, und zwar zugunsten von b). Es zeigt sich nämlich, daß XXVI die Fähigkeit verloren hat, in ein Merichinon überzugehen, eine Tendenz, welche an und für sich durch die Methylgruppen auf Grund ihrer Donatorqualitäten noch begünstigt sein sollte. Aber eine wesentliche Voraussetzung zur Merichinonbildung ist offensichtlich nicht erfüllt, nämlich — die Einstellung sämtlicher beteiligter Strukturelemente in eine gemeinsame Resonanzebene. Auch an Stuart-Modellen läßt sich leicht zeigen, daß die Dimethylamino-Gruppe in XXVI ihre freie Drehbarkeit eingebüßt hat. Dies bedeutet aber: Störung der Resonanzbeziehung zwischen Kern und einsamem Elektronenpaar am Stickstoff und somit Zunahme der Basizität. Diese wirkt sich aber bei unserer kinetischen Methode im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung aus.

Aus unseren Messungen geht überzeugend hervor, daß sich bei den einzelnen Modellen die erörterten 3 Effekte in einer unserer Methode in quantitativer Hinsicht nicht zugänglichen Weise überlagern. Es ist aber ersichtlich, daß im Gegensatz zur klassischen Begründung der „sterischen Hinderung“ die Vorstellung der räumlichen Abschirmung sehr wesentlich zugunsten der Wirkung von Polarisations- und Resonanzvorgängen zurückzutreten hat.

Präparatives

⌈ *m*-Chlordimethylanilin¹⁷⁾ (XIII). Es empfiehlt sich, das alkalisch gemachte Reaktionsgemisch mit Wasserdampf zu behandeln, mit welchem die Base leicht flüchtig ist; man erhält sie so in besonders reiner Form. Diese ältere Vorschrift ist einer neueren von Hodgson und Wignall (Chem. Soc. 1927, 1144) unbedingt vorzuziehen.

m-Bromdimethylanilin (XIV). Das als Ausgangsprodukt verwandte *m*-Bromnitrobenzol wurde in Essigester katalytisch mit Raney-Nickel zu *m*-Bromanilin reduziert. Die Methylierung erfolgte nach Vorländer und Siebert, (B. 52, 288 (1919)).

¹⁷⁾ vom Baur und Staedel, B. 16, 32 (1883).

m-Joddimethylanilin¹⁸). Auch hier erfolgte die Reduktion des *m*-Jodnitrobenzols auf katalytischem Wege.

2,4-Dichlordimethylanilin (XX). Die nach älteren Vorschriften (Krell, B. 5, 878) erfolgende Darstellung durch Chlorieren von Dimethylanilin liefert kein einheitliches Produkt (vgl. C. 28 I, 2310).

In reiner Form und guter Ausbeute wurde die Verbindung durch Methylierung von 2,4-Dichloranilin mit Dimethylsulfat gewonnen: 32 g 2,4-Dichloranilin (1 Mol) werden bei 140—150° in 50 g Dimethylsulfat (2 Mol) eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird mit NaOH alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Das schwere Öl wird abgetrennt, mit KOH getrocknet und destilliert; Sdp. 239°.

3,4,5-Trichlordimethylanilin (XXI). Diese bisher nicht beschriebene Verbindung wurde durch Methylieren von 3,4,5-Trichloranilin mit Dimethylsulfat dargestellt: 24 g 3,4,5-Trichloranilin werden bei 140° in 32 g Dimethylsulfat eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird etwa 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird alkalisch gemacht und die ausgeschiedene rote Masse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet. Das Produkt wird destilliert, Sdp. 296° unter geringer Zersetzung. Das bereits fast farblose, erstarrende Destillat liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther lange, farblose Nadeln vom Schmp. 112°.

| | | |
|---------------|-------------|--------|
| $C_8H_8NCl_3$ | Ber. C 42,8 | H 3,59 |
| | Gef. » 42,6 | » 3,58 |

*2,4,6-Trichlordimethylanilin*¹⁹) (XXII). Die Darstellung erfolgt am besten durch Methylierung von 1 Mol *N*-Methyl-2,4,6-trichloranilin (Hentschel, B. 30, 2647) mit 1 Mol Dimethylsulfat. Man hält das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei 140°. Anschließend wird alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Sdp. 247°. Ausbeute 90%.

N-Dimethyl-*vic*-*m*-xylylidin²⁰) (XXIV) (bearb. von W. Kracht). Das bei der Methylierung des *vic*-*m*-Xylylidins erhaltene Basengemisch wurde mittels Essigsäureanhydrid getrennt.

p-Amino-*N*-dimethylduridin (XXVI) (bearb. von E. Spietschka). Die Verbindung wurde durch katalytische Hydrierung von Nitro-dimethylaminodurolo hergestellt (B. 42, 4160; A. 216, 203; Chem. Soc. 1937, 10; 1939, 981).

6,5 g Nitro-dimethylaminodurolo werden in 50 ccm Essigester mit Raney-Nickel hydriert. Nach beendeter Reduktion wird der Essigester abdestilliert, der ölige Rückstand in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure ausgezogen und dieser Säureauszug mit Ammoniak versetzt. Hierbei scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das der Vakuumdestillation unterworfen wird. Bei 165—170°/20 destilliert die Base über. Beim Abkühlen kristallisiert sie in langen weißen Nadeln. Schmp. 30—35°. Ausbeute 5,5 g.

¹⁸) Baeyer, B. 38, 2761 (1905). Sdp. 17 mm 153°.

¹⁹) Fries, A. 346, 147 (1906).

²⁰) Windaus und Fischer, B. 33, 351 (1900); Bamberger und Rudolf, B. 39, 4291 (1906).

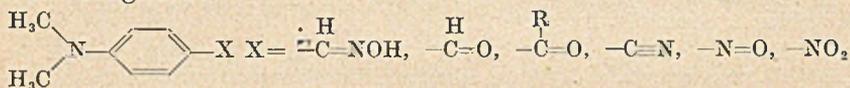
Über den Einfluß der Substituenten auf die chemische Reaktivität III.

Versuche zum „elektroduktilen“ Charakter ungesättigter Systeme

Von Leopold Horner und Karl Scherf

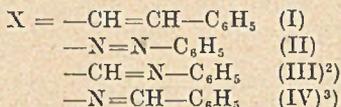
Eine Frage von besonderem Gewicht ist das Verhalten solcher Dimethyl-anilin-Derivate, welche in p-Stellung ein Doppelbindungssystem enthalten. Es war zu erwarten, daß man mit der „Peroxyd-methode“¹⁾ bekannte Tatsachen erneut stützen, Hypothesen auf ihren Wahrheitsgehalt prüfen und vielleicht zu neuen Einblicken in das Wesen einer ungesättigten Bindung gelangen konnte. Bereits in der ersten Abhandlung¹⁾ haben wir in dem Bemühen, auf der Grundlage unserer Methode eine „Reaktivitätsreihe“ aufzustellen, Modelle untersucht, deren Substituenten durch die Anwesenheit einsamer Elektronenpaare ausgezeichnet waren [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{SCH}_3$]. Verbindungen mit derartigen Elektronendoublets sind aber „ungesättigt“; stellen diese doch einen bevorzugten Angriff chemischer Agenzien dar.

Es sind aber auch schon Modelle mit solchen Substituenten untersucht worden, deren verknüpfendes Atom Partner einer echten π -Bindung ist:



Es handelt sich hierbei jedoch durchweg um solche π -Elektronensysteme, deren Polarität eindeutig vorgegeben ist, da das mit dem Kern verknüpfende Atom in der polaren Form immer zum Träger einer Elektronenlücke wird. In diesem Zusammenhang war es natürlich interessant, das Verhalten solcher π -Systeme zu studieren, welche noch über die Freiheit der Zuordnung verfügen, z. B. solche Modelle, in welchen X die olefinische Doppelbindung, Azo- bzw. Azomethinbrücke usw. darstellt. Von hier aus war vielleicht auch ein Beitrag zum Problem der „chemischen Leitung durch Doppelbindungssysteme“ zu erwarten.

Wir haben deshalb folgende Verbindungen mit ungesättigten Substituenten X in p-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe dargestellt und nach unserer Methode untersucht (Tab. 1):



¹⁾ Horner und Scherf, A. 573, 35 (1951).

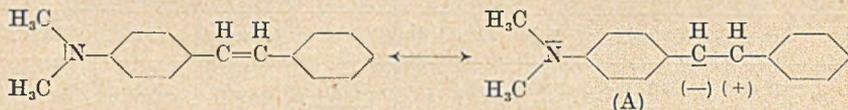
²⁾ Sachs, Lewin, B. 35, 3573 (1902).

³⁾ Calm, B. 17, 2940 (1884).

Tab. 1

| t min | % unzers. PO | | | |
|--------------|--------------|----------|-------------|-------------|
| | I | II | III | IV |
| 10 | 7,0 | 41,4 | 4,5 | 3,0 |
| 25 | 2,1 | 28,3 | 2,8 | 1,2 |
| 40 | | 23,8 | | |
| 60 | | 17,9 | | |
| 80 | | 15,5 | | |
| 120 | | 11,3 | | |
| τ | $\ll 5$ min | 5 min | $\ll 5$ min | $\ll 5$ min |
| Lösungsfarbe | gelbbraun | rotbraun | rotbraun | dunkelbraun |

Es zeigt sich, daß alle jene Modelle, an deren Doppelbindungssystem Kohlenstoff beteiligt ist, abnorm schnell reagieren. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß die Elektronen in diesen Systemen ähnlich reaktiv und beweglich sind wie in den N-Alkylderivaten des p-Phenylendiamins, die bekanntermaßen außerordentlich leicht ihre Elektronen abgeben und über die tiefgefärbten Merichinone in die entsprechenden Chinonimine umgewandelt werden können. Man kann daraus ableiten, daß Doppelbindungssysteme „elektroduktile“^(*) Eigenschaften besitzen und sehr wirksame Elektronenspender darstellen, die wohl bevorzugt auch aus der polarisierten Grenzform A heraus reagieren können.



Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von I steht im Gegensatz zu den Befunden von Hertel und Lührmann, welche die Styrylgruppe in der Reaktivitätsreihe der Substituenten zwischen Wasserstoff und Halogen einordnen, also eine in I gegenüber Dimethylanilin verminderte Reaktionsfähigkeit der Dimethylamino-Gruppe feststellen. An diesem Beispiel wird der grundlegende Unterschied der Peroxydmethode gegenüber den Methoden Hertels (Reaktion mit Trinitroanisol, Methyljodid usw.) offenkundig. Während bei Hertel lediglich Bindungen am Stickstoff geknüpft bzw. gelöst werden, wird bei der Peroxydmethode ein Elektron vom Stickstoff weggenommen; die so entstandene Elektronenlücke wird nun den Bindungsverhältnissen im Molekül entsprechend mehr oder weniger aufgefüllt. Während also Hertels Methoden ein Maß für die „aktuelle“ Elektronendichte am Stickstoff sind, gibt unsere

^{*}) Dieser Begriff ist von W. Schmitt und R. Purrmann bereits früher für ein ähnliches Phänomen verwendet worden. Z. f. Naturf. 3b, 411 (1948).

Methode auch ein Maß für die „potentielle“ Elektronendichte im Molekül†).

Im Vergleich zum Stilbenderivat I und den Azomethinen (III) und (IV) hält die Azogruppierung ihre π -Elektronen fester gebunden, zeigt demnach eine geringere Neigung zur Ausbildung einer A analogen polaren Struktur. Die Tab. 1 zeigt weiter, daß in den Azomethinen (III) und (IV) Benzal- und Iminfunktion ohne Schwächung der Donatoreigenschaften vertauscht werden können.

An Hand einiger Vertreter wurde zunächst orientierend der Einfluß polarer Substituenten in der p-Stellung auf die PO-Zersetzung untersucht. Folgende Modelle wurden dargestellt und kinetisch vermessen:

Tab. 2

| t | % unzers. PO | | | | | | |
|-------------------|----------------|---------------|-------|---------------|--------|---------|--------|
| | V | VI*) | VII*) | IX*) | X | XI | XII |
| 10 min | 85,6 | 98,0 | 85,0 | 42,2 | 80,6 | 98,6 | 84,0 |
| 25 min | | | | | 61,8 | | 66,9 |
| 30 min | 71,4 | | | | | | |
| 40 min | | | | 45,6 | 50,0 | | 54,6 |
| 60 min | 53,8 | 94,6 | 72,0 | | 37,6 | 98,0 | 44,7 |
| 80 min | 45,6 | | 77,1 | | 31,0 | | 36,5 |
| 120 min | 31,6 | 92,6 | | 52,2 | 20,3 | | 27,2 |
| 1 d | | 82,0 | 79,5 | 40,0 | | 76,2 | |
| 7 d | | 44,0 | | | | 42,3 | |
| 14 d | | 16,0 | | | | 28,0 | |
| τ | 68 min | 6 d | > 1 d | | 40 min | 5 d | 48 min |
| Lösungs- farbe | dunkel- rot | rot- braun | gelb | rot- braun | rot | rotgelb | rot |

Am Beispiel von V soll die Veränderung der Reaktivität der Dimethylamino-Gruppe durch den Einbau einer negativierenden, d. h. elektronenanziehenden Gruppe jenseits des Doppelbindungssystems erläutert und dann in sinngemäß abgewandelter Form auf die Modelle VI, VII, X, XI, XII und XIII übertragen werden.

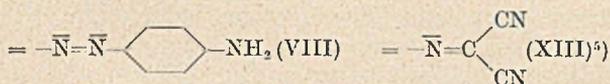
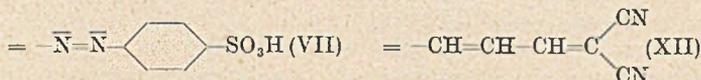
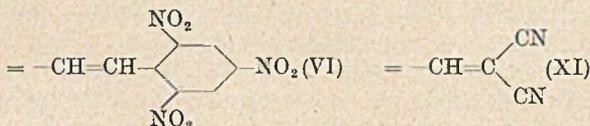
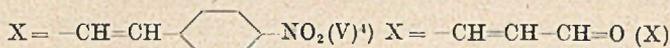
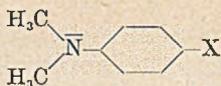
Die kinetische Analyse von V ergibt im Vergleich zum nicht substituierten Derivat (I) eine deutliche Verlangsamung. Daraus

†) Dieser Unterschied dürfte wohl auch dafür verantwortlich sein, daß Ergebnisse der Spektrometrie nicht ohne weiteres mit unseren Befunden verglichen werden können. Vgl. E. Hertel und H. Lührmann, Z. phys. Chem. B. 44, 261 (1939).

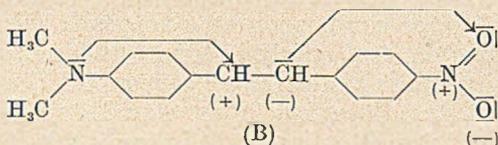
*) Da die Substanz nicht vollständig gelöst war, können die angegebenen Werte keine Genauigkeit beanspruchen.

Bei VIII war infolge der tiefen Färbung ein Endpunkt der Titration nicht zu erkennen. Eine nach 60 min durchgeführte Benzoesäurebestimmung ergab 21,0% unzers. PO.

Auch bei XIII war keine Endpunkterkennung möglich; durch Benzoesäurebestimmung wurden jedoch nach 60 min noch 95,5% unzers. PO gefunden.



geht überzeugend hervor, daß eine Beeinflussung der funktionellen Gruppe durch die elektronenanziehende Nitrogruppe über das Doppelbindungssystem möglich ist. Damit kann aber durch Anwendung einer einfachen chemischen Methode als bewiesen gelten, daß das alte Bild der „Leitung chemischer Einflüsse“ durch ein Doppelbindungssystem zu Recht besteht. In der modernen Elektronensprache bedeutet dies aber nichts anderes, als daß die Nitrogruppe die „Elektroproduktivität“ des π -Elektronensystems einschränkt etwa durch Übergang in die Grenzformel (B), in welcher die Pfeile den von der Nitrogruppe ausgehenden „Zug“ andeuten sollen.



Um zu erfahren, ob ein äußeres Feld einen wesentlichen Anteil an der Reaktivitätsminderung hat, haben wir I in Gegenwart äquimolarer Mengen an Nitromethan, bzw. Malodinitril mit PO umgesetzt. Der Peroxydzerfall war nur ganz unwesentlich verlangsamt. Daraus geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß für den Beschleunigungsabfall von V ausschließlich die innere Feldwirkung

⁴) Pfeiffer, B. 48, 1796 (1915).

⁵) Sachs, B. 33 963 (1900).

verantwortlich gemacht werden muß. Eine ausführliche Abhandlung über den Einfluß von Zusatzkomponenten mit negativierendem Rest auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird demnächst erscheinen.

Daß im Molekül des 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilbens (V) bereits eine starke Polarisierung vorliegt, ergibt sich aus der Größe des Dipolmoments (7,05 D für V; 2,45 D für I). Die zusätzliche Polarisierung des Doppelbindungssystems konnte Hertel⁶⁾ auch durch Vergleich des experimentell gefundenen Dipolmomentes mit dem durch vektorielle Addition der Gruppenmomente berechneten Moment wahrscheinlich machen; es ergibt sich nämlich ein Inkrement:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{add}} = 2,5 \text{ D.}$$

Beim trinitrierten Stilbenderivat (VI) führt die Ladungsverschiebung bereits zu einer weitgehenden Inaktivierung gegen PO. Auch die Sulfonsäure-Gruppierung blockiert im Helianthin (VII) recht wirksam die funktionelle Gruppe.

Ein Vergleich des p-Dimethylamino-Zimtaldehyds (X) mit dem p-Dimethylamino-benzaldehyd ($\tau > 1d$) zeigt durch die Einschaltung einer Doppelbindung zwischen Aldehydgruppe und Kern eine wesentliche Aktivitätssteigerung, welche wahrscheinlich durch die erhöhte „Elektroproduktivität“ der als Ganzes wirksamen Elektronenwolke des konjugierten Systems der Seitenkette zustande kommt. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß trotz verschiedenen kinetischen Verhaltens die elektrische Ladungsverschiebung bei beiden Verbindungen in der gleichen Größenordnung liegt (p-Dimethylamino-benzaldehyd 5,6 D; X 5,4 D)⁷⁾.

Recht aufschlußreich ist der Vergleich von p-Dimethylamino-benzal-malondinitril (XI) mit p-Dimethylamino-cinnamal-malondinitril (XII). Durch eine Doppelbindung hindurch entfalten sich noch die Akzeptorqualitäten der beiden Cyangruppen in voller Stärke, während durch Einbau einer zweiten Doppelbindung die Wechselwirkung der beiden negativen Gruppen mit der Dimethylamino-Gruppe kaum noch spürbar wird. Diese „Pufferwirkung“ einer zweiten konjugierten Doppelbindung, die uns bereits beim p-Dimethylamino-zimtaldehyd begegnet ist, ist vielleicht so zu deuten, daß aus Energiegründen eine Doppelbindung in der Seitenkette noch eine Resonanzstabilisierung mit dem Kern bzw. der p-ständigen tertiären Aminogruppe sucht, während ein konjugiertes System in der Seitenkette dieses Ausgleichs kaum mehr bedarf. Wie bei den beiden Aldehyden bleibt trotz „kinetischer Verschiedenheit“ der beiden Malon-dinitril-Derivate das Dipolmoment praktisch unverändert, wie Hertel⁸⁾ zeigen konnte [XI 8,4 D; XII 9,35 D]. Der anomale Charakter der Doppelbindung

⁶⁾ Hertel und Schlinzel, Z. physik. Chem. B. 48, 302 (1941).

⁷⁾ Weizmann, Trans. Faraday Soc. 36, 329 (1940).

⁸⁾ Hertel und Hoffmann, Z. physik. Chem. B. 50, 382 (1941).

in XI kommt, wie Bauer und Seyfarth⁹⁾ zuerst feststellten, auch in ihrer Unfähigkeit, Br₂ bzw. N₂O₃ anzulagern, zum Ausdruck. Wir fanden, daß auch katalytisch erregter Wasserstoff trotz Variation von Lösungsmitteln und Katalysator nicht addiert wird.

Die ungewöhnlich starke elektronenabziehende Wirkung der Cyangruppe zeigt sich auch in XIII. Während Azomethine (III) und (IV) sehr starke Elektronendonatoren sind, ist in XIII diese Eigenschaft praktisch erloschen.

Ein entgegengesetzter Effekt war durch Einbau einer Gruppe mit Donatoreigenschaften in die p-Stellung des zweiten aromatischen Kernes zu erwarten und ist auch gefunden worden (vgl. die Beispiele VIII und IX).

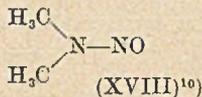
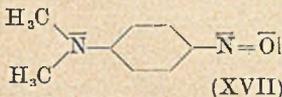
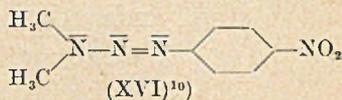
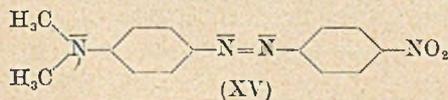
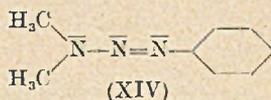
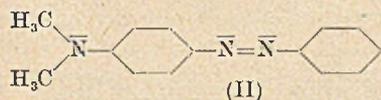
Eine alte Regel der organischen Chemie ordnet dem aromatischen System eine „leitende“ Funktion zu und gibt an, daß durch direkte Verknüpfung der Substituenten in 1,4 bzw. 1,2 die so vereinfachte Verbindung das Verhalten des aromatischen Körpers widerspiegeln. Diese Faustregel läßt sich durch die Modelle II und XIV sowie (XV) und (XVI) leicht überprüfen (Tab. 3).

Tab. 3

XV

| t min | 10 | 25 | 40 | 60 | 80 | 120 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| % unzers. PO | 68,9 | 67,5 | 58,0 | 38,0 | 32,7 | 30,0 |

Lösungsfarbe tiefrot $\tau = 45$ min



Im Gegensatz zu II reagiert XIV nur langsam mit PO. Die Umsatzgeschwindigkeit mit PO läßt sich allerdings nicht exakt bestimmen, da das Triazen (XIV) in essigsaurer Lösung mit Jodionen unter Bildung von Jodbenzol reagiert. Diese Reaktivitätsminderung wiederholt sich beim nitrierten Triazen (XVI). Dieses zeigt mit

⁹⁾ B. 63, 2691 (1930).

¹⁰⁾ Elks, Hey, Soc. 1943, 441.

Eisessig und Jodwasserstoffsäure in der Kälte keine störende Reaktion und verhält sich PO gegenüber selbst nach 14-tägiger Einwirkung völlig indifferent. Die Reaktionslösung behält ihre gelbe Farbe unverändert bei.

In diesem Zusammenhang interessiert auch die völlige Beständigkeit von Nitroso-dimethylamin (XVIII) gegen PO, während das aromatische Analoge, das Nitroso-dimethylanilin (XVII) immerhin mittelschnell reagiert ($\tau = 2$ Stunden). Es geht aus diesem Verhalten hervor, daß das einsame Elektronenpaar der Dimethylamino-Gruppe durch unmittelbare Verknüpfung mit der Azo- bzw. Nitrosogruppe mehr oder weniger vollständig in die Resonanz des ungesättigten Systems einbezogen ist. Dem zwischen funktioneller Gruppe und Substituent eingeschlossenen aromatischen Kern kommt also nur ein resonanzdämpfender Einfluß zu.

Präparatives.

p-Dimethylaminostilben¹¹⁾. Das Präparat kristallisiert man vorteilhaft aus wenig Dioxan um; man erhält große gelbliche Blättchen. Man kann auch mit etwa dem gleichen Volumen Methanol fällen.

2,4,6-Trinitro-*p*-dimethylaminostilben. Die Verbindung ist erwähnt bei Dimroth (Angew. Chem. 59, 176 (1947)). Man kondensiert $\frac{1}{100}$ Mol Trinitrotoluol mit $\frac{1}{100}$ Mol *p*-Dimethylaminobenzaldehyd unter Zusatz von 10 Tropfen Piperidin. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad extrahiert man das Kondensationsprodukt mit Benzol, aus welchem es in dunkelroten Kristallen mit grünem Oberflächenglanz erhalten wird. Schmp. 230°.

Über die Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf aromatische Aldehyde und Ketone

I. Mitteilung über Reaktionen mit P₄S₁₀

Von Bruno Böttcher und Fritz Bauer

(Aus dem Privatlaboratorium von B. Böttcher, Kronach)

[Eingelaufen am 17. Oktober 1951]

In einer Veröffentlichung von A. Lüttringhaus, H. B. König und B. Böttcher¹⁾ über „Trithione“ wurde über die Beobachtung des einen von uns berichtet, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Diphosphorpentasulfid und Schwefel auf Zimtsäureäthylester 5-Thion-3-phenyl-1,2-dithiol (Allylbenzol-trithion) entsteht. Hierbei ist die Reaktionstemperatur, die zu diesem Endprodukt führt,

¹¹⁾ F. und L. Sachs, B. 38, 515 (1905).

¹⁾ A. 560, 201 (1948).

erheblich niedriger, als sie bei den sonst üblichen Synthesen der 5-Thion-1,2-dithiole bzw. der 5-Oxo-1,2-dithiole zu sein pflegt. Das Diphosphorpentasulfid spielt bei dem Reaktionsablauf offenbar eine besondere Rolle, die noch einer Aufklärung bedarf.

Von dieser Beobachtung ausgehend wurde zunächst versucht, Diphosphorpentasulfid auf Anethol einwirken zu lassen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind zur Zeit noch unübersichtlich. Es konnte mit einer einigermaßen befriedigenden Ausbeute nur die Entstehung des bekannten Methanethols²⁾ festgestellt werden.

Es schien nun zweckmäßig, die Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf aromatische Aldehyde und Ketone zu untersuchen, wobei in der Literatur nur ein Fall eines ähnlichen Versuches festgestellt werden konnte.

Nach einer Arbeit von Gattermann und Schulze³⁾ ließen diese Diphosphorpentasulfid auf Benzophenon einwirken und erhielten dabei in unreinem Zustand das schwer isolierbare Thiobenzophenon. Es war nach diesem Befund zu vermuten, daß bei der Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf Aldehyde und Ketone als primäre Produkte die entsprechenden Thioaldehyde bzw. Thioketone entstehen würden.

Über diese Körperklasse liegen bereits ausführliche Arbeiten älterer Autoren vor.

Klingler⁴⁾ ließ anscheinend als erster Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd einwirken und fand dabei einen polymeren Thiobenzaldehyd (C₇H₆S)_x. Diese Untersuchungen von Klingler haben später Baumann und Fromm⁵⁾ kritisch nachgearbeitet und durch eigene Arbeiten ergänzt. Sie arbeiteten bei ihren Versuchen mit Schwefelwasserstoff meistens in einer alkoholischen Lösung, die als Kondensationsmittel Salzsäure enthielt. Sie konnten außer dem bereits erwähnten polymeren Thiobenzaldehyd noch zwei weitere Modifikationen isolieren, von denen die eine bei 167°, die andere bei 225—226° schmilzt. Nach Molekulargewichtsbestimmungen von Baumann und Fromm haben beide Modifikationen ein trimeres Molekül. In einer späteren Arbeit berichteten Baumann und Fromm über Thioderivate des Anisaldehydes. Sie fanden auch hier analoge Verhältnisse wie beim Benzaldehyd.

Ist in diesen beiden Fällen der einfache Thioaldehyd nicht bekannt, so gelingt es, das Acetophenon mit Schwefelwasserstoff in Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff in ein blaues Öl zu

²⁾ Wilson, Backer und J. Enderby, Chem. Soc. 1940, 1094.

³⁾ Ber. 29, 2944 (1896).

⁴⁾ Ber. 9, 1895, 15, 861 (1876).

⁵⁾ Ber. 24, 1435 und f (1891).

überführen⁶⁾, das wegen seiner Unbeständigkeit nicht rein isolierbar und wahrscheinlich das monomere Thioketon ist.

Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde nun prinzipiell festgestellt, daß bei der Einwirkung von Diphosphor-pentasulfid auf aromatische Aldehyde und Ketone die Reaktions-temperatur für das Entstehen der festgestellten und identifizierten Endprodukte von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Deshalb wurden die Versuche in drei Temperaturstufen durch-geführt:

1. im Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff (gegen 46°),
2. im Lösungsmittel Xylol (gegen 140°) und
3. ohne Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 160—170°.

Die unter diesen verschiedenen Versuchsbedingungen entstehenden Körper sind teilweise nicht identisch.

Neben kristallisierten Endprodukten entstehen beim Reaktions-ablauf in jedem Fall in den gebräuchlichen organischen Lösungs-mitteln unlösliche Körper, die zweifelsohne Phosphor enthalten. Die Ausbeute an diesen amorphen, z. T. viskosen Körpern ist je nach Wahl des Ausgangsmaterials und der Temperatur sehr ver-schieden und schwankt zwischen 30—70%. Aus diesen Reaktions-produkten konnten auf verschiedenen Wegen kristallisierte phos-phorhaltige Verbindungen isoliert werden, über deren Konstitutions-aufklärung wir noch arbeiten.

Als wichtigstes Ergebnis konnte festgestellt werden, daß bei der Einwirkung von Diphosphor-pentasulfid auf aromatische Aldehyde als kristallisierende Endprodukte Stilbene und auf halbaromatische Ketone Thiophene entstehen. Diesen beiden Endprodukten entsprechend verläuft die Reaktion bei Aldehyden ohne, bei Keton unter starker Ent-bindung von Schwefelwasserstoff. In manchen Fällen war eine exotherme Reaktion festzustellen.

Es sei noch vermerkt, daß außerdem noch die Einwirkung von Diphosphor-pentasulfid auf aromatische Aldehyde und Ketone (ohne Lösungsmittel) in Ge-genwart von Schwefel untersucht wurde. Die Versuchsergebnisse sind im wesentlichen dieselben wie ohne Schwefel. Lediglich gewisse Zwischenprodukte (Trithioaldehyde oder Ketone) konnten nicht isoliert werden. Auch waren die Ausbeuten an Stilbenen oder Thiophenen schlechter.

Die erste Reaktionsstufe bei der Einwirkung von Diphosphor-pentasulfid auf aromatische Aldehyde scheint der entsprechende Thioaldehyd zu sein. Diese Vermutung gründet sich auf die Tat-sache, daß das Lösungsmittel sich während der Reaktion rot bis violett färbt. Diese Farbe verschwindet aber bei längerer Reak-tionsdauer.

⁶⁾ Baumann und Fromm, Ber. 28, 897 (1895).

Bei der Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf Aldehyde in Schwefelkohlenstoff konnte als einziges kristallisiertes Reaktionsprodukt der entsprechende Trithioaldehyd gefunden werden.

Bei höherer Reaktionstemperatur mit Xylol als Lösungsmittel ist beim Benzaldehyd aus den kristallisierenden Reaktionsprodukten neben geringen Mengen Trithiobenzaldehyd im wesentlichen nur Stilben und Schwefel isolierbar. Beim Anisaldehyd entsteht das 4,4'-Dimethoxystilben. Der Übergang von Trithiobenzaldehyd in Stilben ist bekannt⁷⁾.

Wird ohne Lösungsmittel gearbeitet, tritt beim Benzaldehyd bei etwa 150° eine ziemlich heftige exotherme Reaktion ein. Im kristallisierenden Reaktionsgemisch wird kein Trithiobenzaldehyd mehr, sondern neben harzigen Rückständen nur Stilben und Schwefel gefunden.

Beim Anisaldehyd ist der Reaktionsverlauf ohne Lösungsmittel komplizierter. Auch hier tritt eine exotherme Reaktion ein. Das kristallisierende Reaktionsprodukt besteht im wesentlichen aus 4,4'-Dimethoxystilben. Durch sehr weitgehende Trennung des Reaktionsgemisches durch Umkristallisieren konnte außerdem noch Anissäure und ein noch nicht identifizierter Körper vom Schmp. 204° isoliert werden. Weiterhin wurde ein Körper gefunden, der in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist und sich nur in Methanol leicht löst. Er ist phosphorhaltig und aus Methanol umkristallisierbar. Er kommt zunächst in hellroten Kristallen aus dem Lösungsmittel, die sich aber an der Luft bald dunkelrot färben. Die Konstitution dieses Körpers ist bisher nicht aufgeklärt.

Im Gegensatz zu p-Methoxybenzaldehyd verläuft die Reaktion beim o-Methoxybenzaldehyd anders. Es konnte lediglich ein amorpher, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Körper isoliert werden. Offenbar gibt die o-ständige Methoxygruppe Veranlassung zu umfangreichen Vernetzungen. Aus Zimt-aldehyd konnte in sehr schlechter Ausbeute bei der Einwirkung von Diphosphorpentasulfid in Xylol ein kristallisierter gelber Körper gewonnen werden, der nach dem Schmelzpunkt höchstwahrscheinlich 1,6-Diphenyl-hexatrien ist.

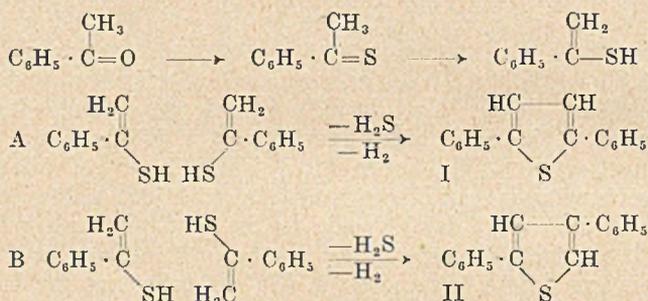
Wie bereits erwähnt, ist der Reaktionsablauf bei der Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf halbaromatische Ketone grundsätzlich verschieden von der gleichen Reaktion bei aromatischen Aldehyden.

Zunächst war anzunehmen, daß analog der Stilbenbildung bei den aromatischen Aldehyden in diesem Fall in der Kette substituierte

⁷⁾ Baumann und Fromm, Ber. 24, 1456, 3309 (1891).

Stilbene entstehen würden. Dies ist aber nicht der Fall; aus den Reaktionsprodukten konnte kein Stilben isoliert werden.

Aus Acetophenon wird bei Einwirkung von Diphosphorpentasulfid in Xylol eine Substanz $C_{16}H_{12}S$ isoliert, die mit 2,5-Diphenylthiophen (I) identisch ist und die von Baumann und Fromm⁸⁾ aus Zimtsäure und Schwefel erhalten wurde. Bei der Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf Acetophenon ohne Lösungsmittel, also bei höherer Temperatur, entsteht das isomere 2,4-Diphenylthiophen (II), das Baumann und Fromm in der gleichen Arbeit beschreiben. Auch in diesem Fall dürfte wohl als erste Reaktionsstufe ein Thioketon entstehen. Dieses kann sich zu einem ungesättigten Mercaptan enolisieren. Zwei Moleküle dieser ungesättigten Mercaptane lagern sich nun unter Wasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Verlust zusammen, wobei allerdings ungeklärt bleibt, wo die beiden Wasserstoffatome bleiben.



Diese im Molekül vorliegende Möglichkeit zur Bildung einer SH-Gruppe scheint ausschlaggebend für den weiteren Reaktionsverlauf zu sein, der sich grundlegend von dem sich bei den Aldehyden vollziehenden unterscheidet. Unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung, die bei den Aldehyden nie beobachtet werden konnte, tritt Thiophenbildung ein, und zwar kann diese je nach den Reaktionsbedingungen sich nach A oder B bevorzugt vollziehen.

Genau so ist der Reaktionsverlauf beim p-Methoxy-acetophenon. Es entsteht ein 4,4'-Dimethoxyphenyl-thiophen, das wahrscheinlich der Formel I entspricht.

Auch die Einwirkung von Diphosphorpentasulfid auf p-Methoxypropiofenon in Xylol wurde untersucht, und zwar aus folgendem Grunde:

Wie der eine von uns bereits mitgeteilt hat⁹⁾, entsteht bei der Einwirkung von Schwefel auf Anethol unter bestimmten Reaktions-

⁸⁾ Ber. 28, 892 (1895).

⁹⁾ B. Böttcher und A. Lüttringhaus, A. 557, 91—92 (1945).

Das erkaltete Reaktionsprodukt scheidet Kristalle ab. Die Kristalle (39,0 g) werden von einer rotbraunen, öligen Flüssigkeit getrennt (118,5 g). Diese wird i. V. fraktioniert. Eine Fraktion (52,8 g) Sdp. 58—62°/8, Sdp. 179—181°/760 erweist sich als unveränderter Benzaldehyd. Der Destillationsrückstand erstarrt kristallinisch. Mit Aceton extrahiert können nach dem Verdampfen des Acetons 10 g eines kristallisierenden Körpers gewonnen werden. Diese Kristalle werden mit der ersten Kristallisation vereinigt. Sie sind stark schwefelhaltig und können nur durch oftmaliges Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (1 : 1) und Methanol unter Zusatz von Aktivkohle vom hartnäckig anhaftenden Schwefel befreit werden. Schmp. 125°.

| | | |
|----------------------|--------------|--------|
| $C_{11}H_{12}$ (180) | Ber. C 93,25 | H 6,72 |
| | Gef. » 93,12 | » 6,85 |

Nach Analyse und Schmp. Stilben. Literatur Schmp. 124°.

II. Anisaldehyd und P_4S_{10}

a) *In CS₂*. 50 g Anisaldehyd werden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst mit 25 g P_4S_{10} ca. 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Man erhält nach dem Erkalten 36,0 g Rohkristallisat; viermal aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 180°.

| | |
|----------------------------|--------------|
| $C_{21}H_{24}O_3S_3$ (456) | Ber. S 21,08 |
| | Gef. » 20,36 |

Nach Analyse und Schmp. Trithioanisaldehyd. Literatur Schmp. 183°.

b) *In Xylol*. 100 g Anisaldehyd werden in 600 ccm Xylol gelöst und unter Zusatz von 50 g P_4S_{10} im Luftbad unter Rühren 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Es entweichen nur Spuren von H_2S .

Die Xylollösung scheidet nach dem Erkalten weiße Kristalle ab (19,6 g). Bei successivem Verdampfen des Xylols i. V. scheiden sich weitere Kristallfraktionen ab, die sich zum größten Teil als Schwefel erweisen. Die erste Kristallisation wurde i. V. sublimiert und anschließend zweimal aus Benzol umkristallisiert. Weiße Kristallnadeln, Schmp. 215°.

| | | |
|-------------------------|--------------|--------|
| $C_{16}H_{16}O_2$ (240) | Ber. C 79,96 | H 6,72 |
| | Gef. » 80,15 | » 6,96 |

Nach Analyse und Schmp. 4,4'-Dimethoxy-stilben. Literatur Schmp. 214—215°.

Die letzte Xylolmutterlauge wird i. V. vollkommen vom Xylol befreit. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der sich leicht in Benzol löst. Die Benzollösung gibt mit einer 15-proc. $HgCl_2$ -Lösung in Methanol die Fällung eines Hg-Salzes (34,0 g).

c) *Ohne Lösungsmittel*. 200 g Anisaldehyd werden mit 50 g P_4S_{10} vermischt und in Luftbad unter Rühren erhitzt. Bei etwa 140° tritt Reaktion ein, die Temperatur steigt rasch auf 180°.

Nach Abklingen der Reaktion wird unter Rühren 3 Stunden auf 160—170° erhitzt.

Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt kristallin. Es wird wiederholt mit Aceton extrahiert; im Reaktionsgefäß verbleibt eine amorphe, dunkelrotbraune Masse.

Durch successives Verdampfen des Acetons werden mehrere Kristallfraktionen erhalten, die ein Gemisch von mehreren Substanzen sind (Rohgewicht 43,0 g). Die Trennung dieses Substanzgemisches in seine verschiedenen Bestandteile kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden.

Zunächst wird das Gemisch wiederholt mit heißem Benzol extrahiert, bis die Benzol-lösung praktisch farblos geworden ist. Ungelöst bleibt ein roter Körper. Die Benzol-lösung wird vom Benzol befreit und das zurückbleibende Substanzgemisch kann nach den nun folgenden zwei Methoden in seine Bestandteile zerlegt werden.

Nach der einen Methode wird wiederholt aus Benzol, anfangs unter Zugabe von Aktivkohle, und anschließend aus Essigester umkristallisiert. Eine folgende Vacuum-Sublimation trennt einen leichter sublimierbaren von einem sehr schwer sublimierbaren Körper. Das Sublimat hat den Schmp. 204°. Seine Identifizierung ist noch nicht gelungen.

Der schwer sublimierbare Körper vom Schmp. 214—215° ist 4,4'-Dimethoxystilben.

| | | |
|-------------------------|--------------|--------|
| $C_{16}H_{16}O_2$ (240) | Ber. C 79,96 | H 6,72 |
| | Gef. » 79,70 | » 6,66 |

Aus der Benzolmutterlauge kann durch Verdampfen des Benzols Anissäure isoliert werden; Schmp. 185°.

| | | |
|-------------|--------------|--------|
| $C_8H_8O_3$ | Ber. C 63,13 | H 5,30 |
| | Gef. » 63,17 | » 5,23 |

Ein anderer Weg zur Trennung des Kristallisationsgemisches ist folgender:

Das Gemisch wird mit heißem Essigester in eine leicht- und eine schwerlösliche Fraktion zerlegt. Aus Essigesterlösung kann durch Verdampfen des Essigesters und nachfolgender Vacuum-Sublimation wieder der leicht sublimierbare Körper vom Schmp. 204° isoliert werden. Der schwer sublimierbare geringe Rückstand ist 4,4'-Dimethoxystilben; Schmp. 214—215°. Die in Essigester schwer lösliche Fraktion ist ebenfalls 4,4'-Dimethoxystilben.

In den verschiedenen Essigestermutterlauge n kann Anissäure festgestellt werden.

Der obenerwähnte rote Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich mit Ausnahme von Methanol, in dem er sehr leicht löslich und aus dem er sich in sehr konz. Lösung umkristallisieren läßt. Aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 183—184°. Der Körper ist phosphorhaltig, seine Konstitution ist noch ungeklärt.

III. Acetophenon und P_4S_{10}

a) In CS_2 . 50 g Acetophenon, 25 g P_4S_{10} und 300 ccm CS_2 wurden gemischt und das Gemisch 5 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat eingengt. Als erste Kristallisation erhielt man nichtverbraucht P_4S_{10} . Zuletzt blieb ein öliges Rückstand. Dieser wurde i. V. fraktioniert. Man erhielt dabei nichtumgesetztes Acetophenon und einen Rückstand, der nicht destillierbar war. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton und Methanol schmolz er bei 121—122°.

| | |
|-------------------------|--------------|
| $C_{14}H_{14}S_2$ (408) | Ber. S 23,52 |
| | Gef. » 24,25 |

Nach Analyse und Schmp. Trithioacetophenon. Literatur Schmp. 122°.

b) In Xylol. 50 g Acetophenon werden in 300 ccm Xylol gelöst und mit 25 g P_4S_{10} unter Rühren im Luftbad zum Sieden erhitzt. Es entweicht H_2S . Nach 2-stündigem Kochen wird erkalten lassen und die Xylollösung von einem viscosen Bodensatz abdekantiert.

Der größte Teil des Xylols wird aus der dunkelrotbraunen Lösung i. V. abdestilliert. Beim successiven Einengen scheiden sich hintereinander mehrere

Kristallfraktionen ab (11,3 g), die vereinigt werden. Nacheinander aus Essigester und Methanol umkristallisiert: weiße Nadeln; Schmp. 153—154°.

| | |
|-----------------------|--------------|
| $C_{16}H_{18}S$ (236) | Ber. S 13,58 |
| | Gef. » 13,81 |

Nach Analyse und Schmp. 2,5-Diphenyl-thiophen (I). Literatur Schmp. 152—153°.

Die Xylollösung hinterläßt nach vollständigem Verdampfen des Xylols i. V. geringe Mengen einer öligen Substanz, die nicht mehr kristallisiert und zunächst noch nicht weiter untersucht wurde.

c) *Ohne Lösungsmittel*. 100 g Acetophenon werden mit 25 g P_4S_{10} unter Rühren im Luftbad 4 Stunden auf 160—175° erhitzt. H_2S -Entwicklung! Nach dem Erkalten scheiden sich aus dem homogenen Reaktionsgemisch Kristalle ab (10,8 + 4,8 g). Die Kristallisation ist außerordentlich schwer von begleitendem Schwefel zu trennen. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 120—121°.

| | | | |
|-----------------------|--------------|--------|---------|
| $C_{16}H_{12}S$ (236) | Ber. C 81,30 | H 5,12 | S 13,58 |
| | Gef. » 80,98 | » 5,24 | » 13,57 |

Nach Analyse und Schmp. 2,4-Diphenyl-thiophen (II). Literatur Schmp. 119—120°.

IV. p-Methoxy-acetophenon und P_4S_{10}

50 g p-Methoxy-acetophenon werden in 300 cem Xylol gelöst und mit 25 g P_4S_{10} unter Rühren im Luftbad zum Sieden erhitzt. Es entweicht H_2S . Nach dreistündigem Sieden wird heiß filtriert. Im Kolben und am Rührer bleibt eine viscosa, zähe Masse hängen, über deren Zusammensetzung später berichtet wird.

Aus der erkaltenen Xylollösung und beim nachfolgenden fraktionierten Einengen des Xylols i. V. scheiden sich gelbbraune Kristalle ab (18,7 g).

Zweimal aus Benzol umkristallisiert: weiße, violett schimmernde Kristallblättchen; Schmp. 207°.

| | | | |
|--------------------------|--------------|--------|---------|
| $C_{18}H_{16}O_2S$ (296) | Ber. C 72,92 | H 5,45 | S 10,83 |
| | Gef. » 72,90 | » 5,60 | » 10,47 |

Nach der Analyse dürfte ein bisher nicht beschriebenes 4,4'-Dimethoxyphenylthiophen (entsprechend Formel I) entstanden sein.

V. p-Methoxy-propiofenon und P_4S_{10}

50 g p-Methoxy-propiofenon werden mit 25 g P_4S_{10} in 300 cem Xylol unter Rühren 2 Stunden zum Sieden erhitzt. H_2S -Entwicklung!

Die Xylollösung scheidet nach dem Erkalten und nach successivem Verdampfen des Xylols i. V. Kristalle ab (12,4 g). Zweimal aus Essigester umkristallisiert: weiße Kristallblättchen; Schmp. 172°.

| | |
|--------------------------|-------------|
| $C_{20}H_{20}O_2S$ (324) | Ber. S 9,89 |
| | Gef. » 9,95 |

Ein Mischschmp. mit dem Thiophen, das bei der Einwirkung von Schwefel auf Anethol bei Temperaturen zwischen 180—220° als Nebenprodukt entsteht⁹⁾, ergibt keine Depression.

In Analogie zu den früheren Befunden bei der Reaktion zwischen Acetophenon und P_4S_{10} in Xylol dürfte das entstandene Thiophenderivat die auf S. 223 angegebene Formel besitzen.

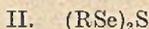
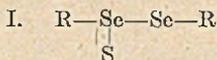
Aromatische Selenenylsulfide

Von Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht

(Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät
der Universität São Paulo, Brasilien)

(Eingelaufen am 25. September 1951)

Als Selenenylsulfide bezeichnen wir Verbindungen der Konstitution R-Se-S-Se-R. Zwei offenbar zu dieser Verbindungsklasse gehörige Substanzen, $(C_2H_5)_2Se_2S$ und $(C_6H_5)_2Se_2S$, sind in der Literatur beschrieben und von den Verfassern „Diäthylschwefeldiselenid“ oder „Diäthylidiselenulfid“¹⁾ und „Diphenylidiselenulfid“²⁾ benannt worden. Die aliphatische Verbindung wurde erhalten mit nur 39,5% der berechneten Ausbeute³⁾ (neben 84,7% Diäthylidiselenid) durch Einwirkung des Selenomercaptans auf Thionylchlorid in Schwefelkohlenstoff, sowie durch Erhitzen von Diäthylidiselenid mit einem Grammatom Schwefel im geschlossenen Rohr auf 200° in einer Ausbeute von 39,4% der Gesamtreaktionsprodukte, neben unverändertem Diselenid (42,6%), Trisulfid (5,2%) und „Diäthylschwefeldiselenid“, $(C_2H_5)_2S_2Se$, (12,8%). Die aromatische Verbindung wurde dargestellt (ohne Angabe der Ausbeute) durch Einwirkung von Schwefeldichlorid auf eine stark gekühlte Lösung von Selenophenol in Schwefelkohlenstoff. Die Verfasser nehmen (auf Grund der klassischen Valenzlehre) die Konstitution I der Verbindungen an⁴⁾; über ihre chemischen Eigenschaften wird jedoch nichts mitgeteilt.



Im Zusammenhang mit unseren Studien der Selenenylverbindungen⁵⁾ haben wir dieser Verbindungsklasse eine eingehendere

¹⁾ G. R. Levi und A. Baroni, Rend. R. Accad. Lincei [6] **9**, 1022 (1929): „solfodiseleniuro dietilico“ und „diselenosolfuro dietilico“. Die Arbeit ist im Chem. Zentralbl. nicht referiert und die Verbindung im Formelregister nicht aufgeführt. In Beilsteins Handbuch, Erg. II, Bd. 1, S. 358, wird die Verbindung als „Diäthylidiselenid-sulfid“ bezeichnet, in den Chem. Abstr. **24**, 306 (1930) wird sie „diethyl thiodiselenide“ genannt.

²⁾ A. Baroni, Rend. R. Accad. Lincei [6] **11**, 579 (1930): „diselenosolfuro difenilico“. Im Referat des C. **1930**, II, 1070 wird die Verbindung als „Diphenylsulfiddiselenid“ bezeichnet, in dem der Chem. Abstr. **24**, 4771 (1930) als „diphenyl thiodiselenido“. Alle diese Namen sind nicht eindeutig, da sie sich auch auf Verbindungen des Typs R · Se · Se · S · R beziehen könnten.

³⁾ Berechnet nach der Umsatzgleichung: $4 C_2H_5SeH + SOCl_2 \rightarrow (C_2H_5)_2Se_2 + (C_2H_5)_2Se_2S$.

⁴⁾ Später hält Baroni, auf Grund von Parachor-Bestimmungen, die unverzweigte Struktur II für wahrscheinlicher, Rend. R. Accad. Lincei [6] **14**, 28 (1931); C. **1932**, I, 43.

⁵⁾ H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. **72**, 866 (1950); A. **568**, 197 (1950). Rheinboldt und M. Perrier, Bl. [5] **17**, 245 und 759 (1950).

Untersuchung gewidmet. Zur Darstellung der Verbindungen gingen wir von Selenenylbromiden, ArSeBr , aus, die wir in geeigneten Lösungsmitteln mit Schwefelwasserstoff oder gewissen Metallsulfiden umsetzten. H. Lecher⁶⁾ hatte bei dem Versuche, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *o*-Nitrobenzolsulfenyl-chlorid in Benzollösung das Trisulfid zu erhalten, beobachtet, daß das Chlorid nicht angegriffen wird. Die Selenenylbromide zeigen in benzolischer Lösung dasselbe indifferente Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff. Gibt man jedoch bei ununterbrochenem Durchleiten von Schwefelwasserstoff nach und nach abs. Alkohol hinzu, so scheiden sich die Selenenylsulfide in hoher Ausbeute aus. Da die Reinigung der Rohprodukte leicht ist, stellt dieses Verfahren eine geeignete Darstellungsmethode der Verbindungen dar. Wie in Benzol findet keine Reaktion der Selenenylbromide mit Schwefelwasserstoff statt in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther, wird jedoch durch Zusatz von Alkohol ebenfalls herbeigeführt. In abs. Methyl- oder Äthylalkohol erfolgt jedoch, selbst bei erhöhter Temperatur, keine Reaktion; ebenso nicht in konz. Salzsäure. In Äther, Äthylacetat, Dioxan, Eisessig, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff setzen sich die Selenenylbromide dagegen mit Schwefelwasserstoff um, so daß diese Lösungsmittel für präparative Zwecke Verwendung finden können.

Selenenyl-chloride und -thiocyanate zeigen dasselbe Verhalten wie die Selenenyl-bromide; Selenenyl-selenocyanate setzen sich dagegen in benzolischer Lösung mit Schwefelwasserstoff direkt zu den Selenenyl-sulfiden um, unter Abscheidung von Selen und Entbindung von Cyanwasserstoff. Die Selenenyl-sulfide bilden sich ferner beim Schütteln von Lösungen der Selenenyl-halide in inerten Lösungsmitteln mit gewissen Metallsulfiden, wie Blei-, Quecksilber-, Silber- und Thallium-I-sulfid. Selenenyl-thiocyanate reagieren in derselben Weise; Selenenyl-selenocyanate setzen sich dagegen mit Metallsulfiden nicht um.

Die Selenenyl-sulfide besitzen im allgemeinen einen tieferen Schmelzpunkt als die entsprechenden Diselenide⁷⁾. Sie schmelzen (mit Ausnahme des 2,4-Dinitrobenzolselenenyl-sulfids) ohne Zer-

⁶⁾ H. Lecher und K. Simon, B. 55, 2431 (1922).

⁷⁾ Das 2-Nitro-4-brombenzolselenenyl-sulfid vom Schmp. 184,7—185,5° scheint auf den ersten Blick eine Ausnahme dieser Regel zu bilden, da als Schmp. des 2,2'-Dinitro-4,4'-dibromdiphenyl-diselenids 178° (aus Benzol-Petroläther) angegeben ist, O. Behaghel und K. Hofmann, B. 72, 709 (1939). Tatsächlich erhält man, auch bei der Spaltung von 2-Nitro-4-bromphenyl-selenocyanat in Methanol mit Ammoniak (an Stelle von Natrium-äthylat), stets ein Rohprodukt des Diselenids (Ausb. 90%), das bei 175—177° schmilzt, dessen Schmp. jedoch nach dreimaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol mit wenig Methanol auf 187,5—188,5° stieg. Glänzende dunkelorange Blättchen.

setzung und sind in der Schmelze und in Lösung recht thermostabil. Thermochromieerscheinungen sind wenig ausgeprägt.

Additionsverbindungen mit Quecksilber-chlorid, -bromid oder -jodid wurden nicht erhalten.

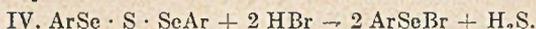
Durch Quecksilber oder Raney-Nickel, weniger leicht durch Kupfer, werden die Verbindungen entschweifelt unter Bildung der Diselenide. Ammoniakalische Silbernitrat-lösung zeigt dieselbe Wirkung.

Halogene werden nicht addiert. Chlor und Brom spalten die Verbindungen quantitativ in Selenenyl-halid und Dischwefel-dihalid:

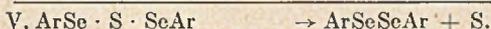
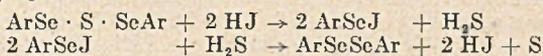


Jod ist ohne Einwirkung. Läßt man auf 2 Mol. des Selenenylsulfids nur 1 Mol. Brom einwirken, so wird nicht etwa der gesamte Schwefel unter Bildung von Schwefelbromür und Erhaltung des Diselenids, wie man unter Voraussetzung der Konstitutionsformel I erwarten könnte, entfernt, sondern die Reaktion verläuft unvollständig nach III. Phosphorpentachlorid wirkt auf die Verbindungen nicht ein; es erfolgt also nicht die dem Verhalten der analogen Zinckeschen Sulfenyloxyde⁸⁾ entsprechende Reaktion: $(\text{ArSe})_2\text{S} + \text{PCl}_5 \rightarrow 2 \text{ ArSeCl} + \text{SPCl}_3$.

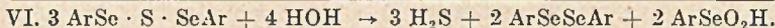
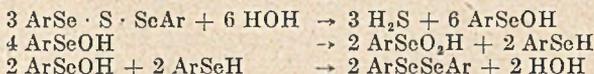
Halogenwasserstoffe zeigen ein individuelles Verhalten. Chlorwasserstoff wirkt in Eisessig nicht auf die Selenenyl-sulfide ein. Durch Bromwasserstoff erfolgt quantitative Spaltung in Selenenyl-bromid und Schwefelwasserstoff:



Jodwasserstoff spaltet quantitativ in Schwefel und Diselenid ohne eine auch nur spurenweise Bildung von Schwefelwasserstoff oder vorübergehendes Auftreten von freiem Jod. Man darf wohl vermuten, daß die Reaktion über die intermediäre Bildung eines Selenenyl-jodids verläuft:



Alkoholisch-wäßrige Kalilauge hydrolysiert quantitativ in Schwefelwasserstoff, Diselenid und Seleninsäure, entsprechend folgendem Reaktionsschema:



⁸⁾ Th. Zincke und Mitarb., A. **391**, 68 (1912); **400**, 12 (1913); **406**, 113 (1914); **416**, 97 (1918); B. **51**, 758 (1918).

Diese Spaltungsreaktionen zeigen, daß es sich bei den Verbindungen um Selenenyl-sulfide handelt und sprechen für deren Konstitutionsformel II.

Es ist bisher nicht gelungen Oxydationsprodukte unter Erhaltung des Gerüsts der Selenenyl-sulfide, z. B. Verbindungen des Typs $\text{ArSe} \cdot \text{SO} \cdot \text{SeAr}$, zu erhalten. Entweder wirken die Oxydationsmittel überhaupt nicht ein, oder es wird der Schwefel als Schwefelsäure herausoxydiert unter Hinterlassung des Diselenids oder es bildet sich neben Schwefelsäure die Seleninsäure.

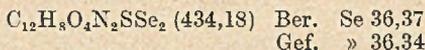
Beschreibung der Versuche

Von den bei den Schmelzintervallen angegebenen zwei Temperaturwerten bezieht sich ersterer auf den „Aufschmelzpunkt“, letzterer auf das Verschwinden der letzten Kristallreste; reine Substanzen tauen und schmelzen innerhalb eines Grades. Die Selenbestimmungen wurden nach der Methode von Fredga⁹⁾ ausgeführt.

I. 2-Nitrobenzolselenenyl-sulfid

1. Darstellung aus Selenenyl-haliden und Schwefelwasserstoff

a) Aus dem Selenenylbromid. Leitet man durch eine Lösung von 2,81 g o-Nitrobenzolselenenyl-bromid¹⁰⁾ in 20 cm³ trockenen Benzols, die sich in einem gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützten und mit einem Tropftrichter versehenen Kolben befindet, bei Raumtemperatur 10 Min. lang einen mäßigen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs hindurch, so macht sich keine Reaktion bemerkbar. Läßt man jedoch darauf, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, langsam unter Umschütteln 50 cm³ abs. Alkohol zutropfen, so wird HBr entbunden und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe des Alkohols leitet man noch etwa 15 Min. lang Schwefelwasserstoff ein, dann wird der Bodenkörper abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge auf ein Drittel, bei etwa 50° i. V., wird noch ein geringer Anteil des Reaktionsproduktes gewonnen. Ausbeute 2,05 g (94,5 % d. Th.); Schmelzintervall 157—161°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Benzol wird die Substanz rein erhalten. Kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 169,5—170,5¹¹⁾.



Wenig löslich, selbst in heißem Methanol, Äthanol, Äther, Aceton und Petroläther; wenig löslich in der Kälte, jedoch gut in der Hitze, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Äthylacetat, Benzol und Dioxan.

Die Verbindung ist sehr thermostabil. Erhitzt man die Schmelze im Capillarröhrchen auf 200° und hält die hellorange, klare Flüssigkeit 5 Min. auf dieser

⁹⁾ J. prakt. Chem. [2] **121**, 57 (1929).

¹⁰⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. **66**, 713 (1933).

¹¹⁾ Das entsprechende Trisulfid schmilzt bei 174,5—176,0°; H. Lecher und K. Simon, B. **55**, 2430 (1922).

Temperatur, so bildet sich beim Abkühlen eine zähflüssige Masse, die erst nach 24 Stunden vollkommen erstarrt ist und nunmehr den unveränderten Schmp. der ursprünglichen Substanz aufweist. Auch Erhitzen in siedendem Xylol (6 Stunden) verändert die Substanz nicht. Eine bei Raumtemperatur gesättigte hell-kanariengelbe Lösung in Xylol nimmt bei 140° einen orangefarbenen Ton an, der beim Abkühlen wieder zu der ursprünglichen Färbung zurückkehrt.

Von siedendem Wasser (4 Stunden) wird die Verbindung nicht verändert. Auch gegen kochende konz. Salzsäure ist das Sulfid vollkommen beständig; Bromwasserstoffsäure entwickelt Schwefelwasserstoff, mit heißer Jodwasserstoffsäure wird dagegen kein Schwefelwasserstoff entbunden, es bildet sich Schwefel neben dem Diselenid. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe, die beim Erhitzen in rot übergeht.

Heißes konz. Ammoniak verändert die Substanz nicht. Ebenso ist 30-proc. Kalilauge in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen färbt sie sich jedoch schnell violett; mit 5-proc. Kalilauge entsteht diese Färbung langsamer und schwächer. Alkoholische Kalilauge (10%) löst in der Kälte sofort mit violetter Farbe, die sich beim Erhitzen stark vertieft. Das Sulfid reagiert in Dioxan mit einer Natriumazid-Jodlösung (Feigelsches Reagens¹²⁾) vom $p_H = 7,6$ unmittelbar unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung, mit dem auf $p_H = 4,8$ gepufferten Reagenz erfolgt die Reaktion ebenfalls, aber etwas langsamer.

Bei Zugabe konz. alkoholischer oder acetonischer Lösungen von Quecksilberchlorid, -bromid oder -jodid zu kalt gesättigten Lösungen des Sulfids in Alkohol, Aceton oder Dioxan erfolgt keine Ausscheidung von Additionsverbindungen, auch nicht nach längerem Erhitzen.

b) Aus dem Selenenylchlorid. Wurde zu einer Lösung von 0,71 g o-Nitrobenzolselenenylchlorid¹³⁾ in trockenem Benzol (10 cm³), durch die man 10 Min. lang ohne bemerkbare Reaktion Schwefelwasserstoff geleitet hatte, allmählich, ohne Unterbrechung des Gasstromes und unter Umschütteln, Äthylalkohol (30 cm³) zugepft, so schied sich ein fester gelber Körper aus. Durch Einengen der Mutterlauge auf den dritten Teil wurde ein weiterer geringer Anteil desselben gewonnen. Gesamtausbeute 0,59 g (90,5%); Schmelzintervall 161—164°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 169—170°. Nach Misch-Schmp. identisch mit der nach a) dargestellten Verbindung.

c) Aus dem Selenenylthiocyanat. Durch Sättigen einer Lösung von 0,26 g o-Nitrobenzolselenenylthiocyanat¹⁴⁾ in 5 cm³ Benzol, zu der man 15 cm³ abs. Alkohol zutropfte, mit Schwefelwasserstoff wurden 0,20 g (92%) Rohprodukt vom Schmelzintervall 159—161° erhalten, das nach Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 169—170° lieferte, die sich mit der nach a) dargestellten Substanz als identisch erwiesen.

d) Aus dem Selenenylselenocyanat. Beim langsamen Einleiten eines trockenen Schwefelwasserstoffstromes in eine Lösung von 0,92 g o-Nitrobenzolselenenylselenocyanat¹⁵⁾ in 30 cm³ Benzol erwärmt sich die Lösung bald schwach unter Ausscheidung von rotem Selen und Entbindung von Cyanwasserstoff. Nach 20 Min. wurde der Schwefelwasserstoffstrom unterbrochen, filtriert und das Selen mit wenig heißem Benzol ausgewaschen. Der nach dem Abdampfen des Benzols erhaltene kristalline orangegelbe Rückstand (0,63 g, 96,5%) lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 169—170°.

¹²⁾ Mikrochem. 15, 1 (1934).

¹³⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. 66, 714 (1933).

¹⁴⁾ H. Rheinboldt und M. Perrier, Bl. [5] 17, 246 (1950).

¹⁵⁾ H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. 72, 866 (1950).

2. Verhalten des Selenenyl-bromids gegen Schwefelwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Versuche wurden mit kaltgesättigten Lösungen von 0,28 g (0,001 Mol.) o-Nitrobenzolselenenyl-bromid ausgeführt, in die bei Raumtemperatur ein langsamer Strom trockenen Schwefelwasserstoffs eingeleitet wurde. Das Reaktionsprodukt wurde jeweils aus Benzol umkristallisiert und durch Misch-Schmp. mit einem analysierten Präparat identifiziert.

In Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, in Methanol oder Äthanol (Suspension) und in konz. Salzsäure (Suspension) erfolgt weder in der Kälte, noch bei der Siedetemperatur irgendeine Umsetzung; das eingesetzte Selenenylbromid wurde unverändert zurückgewonnen.

In abs. Äther erfolgt eine sehr lebhaftere Reaktion, so daß die Lösung ins Sieden gerät. Das Sulfid scheidet sich schnell aus. Ausbeute 0,21 g (97%); Schmp. 167—169°, nach einmaligem Umkristallisieren 169—170°.

In Äthylacetat erfolgt ebenfalls sofortige Ausscheidung des Reaktionsproduktes unter beträchtlicher Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Ausbeute 0,20 g (92,5%); Schmp. 167—169°, nach einmaligem Umkristallisieren 169—170°.

In Dioxan verläuft die Reaktion in gleicher Weise unter erheblicher Erwärmung. Ausbeute 0,21 g (97%); Schmp. 166—169°, nach einmaligem Umkristallisieren 169—170°.

In Eisessig verläuft der Umsatz gemäßigt unter nur schwacher Erwärmung. Das Sulfid fällt jedoch schnell aus. Ausbeute 0,20 g (92,5%); Schmp. 165—168°, nach einmaligem Umkristallisieren 169—170°.

In Chloroform setzt die Reaktion nur langsam ein unter Entbindung von Bromwasserstoff und kaum bemerkbarer Erwärmung. Das Sulfid scheidet sich allmählich aus. Ausbeute 0,19 g (87,8%); Schmp. 166—168°, nach einmaligem Umkristallisieren 169—170°. In Tetrachlorkohlenstoff verläuft die Reaktion entsprechend, jedoch noch etwas langsamer.

Fügt man der Lösung in Schwefelkohlenstoff nur zwei Tropfen Methanol oder Äthanol zu, so setzt die Reaktion unter Entbindung von Bromwasserstoff ein, das Sulfid fällt jedoch nur langsam aus unter kaum nennenswerter Erwärmung. Ausbeute 0,18 g (83%); Schmelzintervall 158—165°, nach zweimaligem Umkristallisieren Schmp. 169—170°.

3. Darstellung des Selenenyl-sulfids aus dem Selenenylbromid und Metallsulfiden

Diese Versuche wurden allgemein so ausgeführt, daß 1,40 g (0,005 Mol.) des Selenenylbromids in 20 cm³ trockenen Benzols mit einem Überschuß des feingepulverten und scharf getrockneten Metallsulfids und einer Anzahl Glasperlen in verschlossener Flasche bei Raumtemperatur (etwa 25°) auf der Maschine geschüttelt wurden. Danach wurde filtriert, das Filtrat zur Trockene verdampft und auf seine Bestandteile untersucht. Der metallsulfidhaltige Bodenkörper wurde mit siedendem Benzol extrahiert und durch Verdampfen des Lösungsmittels der Hauptanteil des gebildeten Selenenyl-sulfids gewonnen, das nach Umkristallisieren aus Benzol durch Misch-Schmp. mit einem authentischen Muster identifiziert wurde.

a) Mit Quecksilbersulfid. Rotes Quecksilbersulfid ergab nach 12 Stunden nicht den geringsten Umsatz, das eingesetzte Selenenyl-bromid wurde aus der Lösung quantitativ zurückgewonnen. Mit käuflichem schwarzem Quecksilber-

sulfid war bei 10-proc. Überschuß nach 24 Stunden noch kein merkbarer Umsatz erfolgt. nach 36 Stunden wurden 0,11 g (10%) rohes Reaktionsprodukt isoliert (Schmp. 163—168°, nach zweimaligem Umkristallisieren Schmp. 168—170°); mit 100-proc. Überschuß wurden nach 30 Stunden 15% des Reaktionsproduktes erhalten. Frisch gefälltes und 48 Stunden bei 105° getrocknetes Quecksilbersulfid gab bei 100-proc. Überschuß nach 12 Stunden 1,05 g (97%) Selenenyl-sulfid (Schmp. 164—168°, nach einmaligem Umkristallisieren 168—170°), von dem 0,03 g aus der Lösung und 1,02 g aus dem Bodensatz isoliert wurden.

b) *Mit Bleisulfid*, frisch gefällt und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wurden bei 100-proc. Überschuß nach 12 Stunden 0,02 g + 1,03 g (97%) Selenenyl-sulfid vom Schmp. 165—168° (nach einmaligem Umkristallisieren 168—170°) erhalten.

c) *Mit Silbersulfid*, frisch gefällt und bei 105° getrocknet, erhielt man bei 100-proc. Überschuß nach 12 Stunden 0,02 g + 1,02 g (96%) Selenenyl-sulfid vom Schmp. 165—168°; nach einmaligem Umkristallisieren Schmp. 168—170°.

d) *Mit Thallium-I-sulfid*, gefällt und bei 120° getrocknet, wurden bei 50-proc. Überschuß nach 8 Stunden 1,08 g (99,8%) Selenenyl-sulfid (Schmp. 165—168°, einmal umkristallisiert 168—170°) isoliert.

e) *Reaktion des Selenenyl-thiocyanats mit Bleisulfid*. Beim Schütteln von 0,26 g o-Nitrobenzolselenenyl-thiocyanat¹⁴⁾ mit 0,24 g Bleisulfid (1:1 Mol.) in 10 cm³ Benzol, zusammen mit Glasperlen (18 Stunden), wurden nach dem üblichen Anarbeiten, neben Bleirhodanid, 0,21 g (96,4%) Selenenyl-sulfid (Schmp. 164—168°) erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 169—170° bildete.

f) *Das Selenenyl-selenocyanat¹⁵⁾ mit Bleisulfid* in derselben Weise 20 Stunden behandelt, wurde quantitativ unverändert zurückgewonnen.

4. Entschwefelung des Selenenyl-sulfids

a) *Mit Quecksilber*. Eine Lösung von 0,43 g des Sulfids in 25 cm³ trockenen Benzols wurde mit überschüssigem Quecksilber und Glaskugeln 6 Stunden bei 23° mechanisch geschüttelt. Darauf wurde filtriert und der Filterrückstand dreimal mit heißem Benzol ausgewaschen. Durch Abdunsten der vereinigten Benzollösungen wurden 0,39 g eines kristallinen kanariengelben Rückstandes erhalten, der bei 208—211° schmolz und nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 210—212° lieferte, die sich durch Misch-Schmp.-Probe als 2-Nitrophenyl-diselenid¹⁶⁾ erwiesen. Ausbeute 98% d. Th. Aus dem quecksilberhaltigen Rückstand wurde das Quecksilbersulfid mit konz. Natriumsulfid-lösung extrahiert und durch Ansäuern der Lösung wieder gefällt: 0,22 g oder 95,5% d. Th.

b) *Mit Kupfer*. Die Entschwefelung durch Kupfer erfolgt viel träger. In der Kälte beobachtet man keine Einwirkung von Kupferpulver („Naturkupfer C⁶⁴“). Selbst nach 6-stündigem Erhitzen in siedendem Benzol (25 cm³) wurde das Ausgangsprodukt (0,43 g) unverändert zurückgewonnen. Nach 6-stündigem Erhitzen in siedendem Xylol (25 cm³) war die Entschwefelung noch unvollständig, es wurde ein Gemenge des Ausgangsproduktes mit Diselenid erhalten,

¹⁴⁾ M. T. Bogert und C. N. Andersen, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **11**, 217 (1925), C. 1925, II, 655; Schmp. 206,2—206,5°. H. Bauer, B. **46**, 96 (1913); Schmp. 209°. M. T. Bogert und A. Stull, Am. Soc. **49**, 2012 (1927); Schmp. 209°. O. Behaghel und W. Müller, B. **68**, 1543 (1935); Schmp. 211°. Behaghel und H. Seibert, B. **66**, 713 (1933); Schmp. 214°. F. Challenger und D. J. James, Chem. Soc. **1936**, 1613; Schmp. 215°.

das zwischen 160° und 205° schmolz. Nach 60-stündigem Erhitzen in siedendem Xylol war die Entschwefelung praktisch vollständig; es wurden 3,90 g (98%) rohes Diselenid vom Schmelzintervall $208\text{--}212^{\circ}$ isoliert, dessen Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol $210\text{--}212^{\circ}$ betrug und im Gemisch mit Diselenid nicht verändert wurde.

c) *Mit Raney-Nickel* erfolgt die quantitative Entschwefelung des Selenenyl-sulfids in Xylol bei der Temperatur des siedenden Wasserbades bereits in einigen Minuten.

d) *Ammoniakalische Silbernitratlösung*, sowohl wäßrige wie alkoholische, entzieht dem in Dioxan gelösten Selenenyl-sulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und restlos den Schwefel. Durch Zugabe von Wasser zu dem Filtrat von dem gebildeten Silbersulfid, das mit heißem Dioxan ausgewaschen worden war, wurde das reine Diselenid ausgefällt, das ohne Umkristallisation scharf bei $212\text{--}214^{\circ}$ schmolz.

5. Spaltung des Selenenyl-sulfids durch Halogene

a) *Durch Chlor*. In eine auf 10° abgekühlte und vor Luftfeuchtigkeit geschützte Suspension des Selenenyl-sulfids (0,87 g) in trockenem Chloroform (20 cm^3) wurde ein mäßiger Strom von trockenem Chlor eingeleitet. Nach 10 Min. wurde die Kühlung unterbrochen und weitere 20 Min. Gas eingeleitet, wobei sich eine schwache Erwärmung bemerkbar machte und die Suspension sich in eine rote Lösung verwandelte. Schließlich wurde 10 Min. im Chlorstrom unter Rückfluß erhitzt. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine rote zähe Masse (1,00 g, ber. 1,08 g) von charakteristischem Geruch nach Schwefelchlorür. Diese wurde mit wenig heißem Petroläther ($50\text{--}70^{\circ}$) ausgezogen, aus dem rote Nadeln (0,89 g, 94%) vom Schmelzintervall $61\text{--}63^{\circ}$ gewonnen wurden, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther scharf bei 64 bis 65° schmolzen und durch Misch-Schmp. als *o*-Nitrobenzolselenenylchlorid¹³⁾ identifiziert wurden. Die Spaltung verläuft demnach entsprechend der Gleichung III.

b) *Durch Brom*. Zu einem Gemisch von 2,17 g (0,005 Mol.) des Selenenyl-sulfids und 25 cm^3 Chloroform wurde unter Umschütteln eine Lösung von 1,30 g (0,008 Mol.) Brom in 5 cm^3 Chloroform zugegeben. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur hatte sich eine klare dunkelrote Lösung gebildet. Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein rotes Öl, das nach dem Abkühlen eine rote salbenartige Masse bildete. Ausbeute 3,40 g, ber. 3,37 g. Diese wurde auf die Glassinterplatte eines Büchner-Trichters verbracht; durch Hindurchsaugen von auf 50° erwärmter trockener Luft ließen sich 0,54 g (96,5% d. Th.) Schwefelbromür abtrennen, während 2,80 g (99,7% d. Th.) eines kristallinen roten Körpers vom Schmelzintervall $62\text{--}65^{\circ}$ zurückblieben, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther rote Nadeln vom Schmp. $64\text{--}65^{\circ}$ lieferte, die durch Misch-Schmp. als *o*-Nitrobenzolselenenyl-bromid¹⁰⁾ identifiziert wurden. Die Spaltung verläuft demnach praktisch quantitativ entsprechend der Reaktionsgleichung III.

c) *Jod* bewirkt keine Spaltung der Verbindung. Nach Erhitzen von 0,22 g (0,0005 Mol.) des Selenenyl-sulfids mit 0,15 g (0,0006 Mol.) Jod in 30 cm^3 Tetra-chlorkohlenstoff während 6 Stunden unter Rückfluß wurde dieses unverändert zurückgewonnen.

d) *Verhalten gegen Phosphorpentachlorid*. Verreibt man das Selenenyl-sulfid (0,22 g) in einem kleinen Achatmörser mit Phosphorpentachlorid (0,11 g), so findet auch nach längerer Dauer keine Reaktion statt. Auch beim Erhitzen des

verriebenen Gemenges in einem kleinen Kölbchen auf dem siedenden Wasserbade findet keine Umsetzung statt. Man gab darauf 5 cm³ Chloroform hinzu und erhitzte 1 Stunde lang unter Rückfluß; nach dem Erkalten wurde das unveränderte Selenenyl-sulfid neben unangegriffenem Phosphorpentachlorid zurückgewonnen.

6. Spaltung des Selenenyl-sulfids durch Halogenwasserstoffe

a) *Chlorwasserstoff* wirkt auf eine Eisessiglösung des Selenenyl-sulfids nicht ein. Beim Durchleiten von trockenem HCl durch eine auf 40—50° erwärmte Lösung des Sulfids (0,22 g) in Eisessig (25 cm³) ließ sich im Verlaufe von 2 Stunden in vorgelegter Bleiacetatlösung keine Bildung von Bleisulfid beobachten, auch nicht beim Erhitzen auf 90° (2 Stunden). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Selenenyl-sulfid unverändert zurück erhalten.

b) *Bromwasserstoff* spaltet in Selenenyl-bromid und Schwefelwasserstoff. Leitet man in eine Lösung des Selenenyl-sulfids (2,17 g) in Eisessig (25 cm³) bei Raumtemperatur langsam 20 Min. lang trockenen HBr ein, so erfolgt keine Reaktion und man beobachtet keine Bildung von Schwefelwasserstoff. Darauf begann man, unter fortwährendem Einleiten des Gases, langsam zu erhitzen, so daß die Lösung nach weiteren 20 Min. zum Sieden kam; erst jetzt setzte unter Rotfärbung der Flüssigkeit eine H₂S-Entbindung ein. Nachdem noch ½ Stunde in die siedende Lösung bis zur Beendigung der H₂S-Entbindung Bromwasserstoff eingeleitet worden war, wurde diese, nach dem Abkühlen, i. V. zur Trockene verdampft. Es hinterblieben 2,80 g (ber. 2,87 g) einer roten Kristallmasse, die bei 62—64° schmolz und nach dem Umkristallisieren aus Benzol rote Nadeln vom Schmp. 64,5—65,5° lieferte, die durch Misch-Schmp. als o-Nitrobenzolselenenyl-bromid¹⁰⁾ identifiziert wurden. Die Reaktion verläuft also praktisch quantitativ nach Gleichung IV.

c) *Jodwasserstoff* spaltet in Schwefel und Diselenid. Beim langsamen Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in eine auf 40—50° erwärmte Lösung des Selenenyl-sulfids (0,44 g) in Eisessig (45 cm³) begann diese nach etwa ½ Stunde sich zunehmend zu trüben. Nach Ablauf einer weiteren halben Stunde wurde, unter fortgesetztem Einleiten des Gases, eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Während der gesamten Operation war keine Bildung von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Nach Zugabe von einigen Tropfen Alkohol zu der milchig trüben Flüssigkeit und gelindem Erwärmen konnte der nunmehr ausgeschiedene Schwefel abfiltriert werden. Das Filtrat hinterließ nach Abdampfen zur Trockene einen dunkelgelben festen Rückstand (0,39 g), der bei 205—210° schmolz und nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 211—212° lieferte, die durch Misch-Schmp. als o,o'-Dinitrodiphenyldiselenid¹⁶⁾ identifiziert wurden. Die Reaktion verläuft demnach quantitativ nach Gleichung V; Diselenid ber. 0,41 g.

7. Alkalische Hydrolyse des Selenenyl-sulfids

Man erhitzte 4,34 g (0,01 Mol.) des Selenenyl-sulfids in einer Lösung von 2,80 g (0,05 Mol.) Kaliumhydroxyd in 100 cm³ verd. Alkohol (1:1) in Stickstoffatmosphäre während 4 Stunden unter Rückfluß. Hierbei hellte sich die anfangs tiefviolette Lösung allmählich auf. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom wurde tropfenweise verd. Schwefelsäure zugegeben und der entwickelte Schwefelwasserstoff in Bleiacetatlösung aufgefangen. Zu dessen quantitativer Überführung wurde die schließlich schwach saure Lösung kurz erwärmt. Ausbeute an Bleisulfid 2,40 g, entsprechend der nach Gleichung VI berechneten Menge (2,392 g).

Der Kolbeninhalt bestand aus einer gelblichen Flüssigkeit (*A*) und einem gelben kristallinen Niederschlag (*B*). Letzterer wurde abgetrennt und mehrmals mit verd. Sodalösung ausgezogen (*AI*). Es hinterblieb ein gelber Rückstand, der bei 200—205° schmolz und nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 210—212° lieferte, die sich durch Misch-Schmp. als *o,o'*-Dinitrodiphenyl-diselenid¹⁶⁾ erwiesen. Ausbeute 2,60 g, entsprechend 97% der nach Gleichung VI berechneten Menge.

Die Sodaäuszüge (*AI*) wurden angesäuert und mit der Lösung *A* vereinigt. Nach dem Einengen i. V. auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens hatte sich ein gelblicher kristalliner Körper (1,45 g) vom Schmelzintervall 170—180° ausgeschieden, der nach dem Umkristallisieren aus salpetersäurehaltigem Wasser bei Gegenwart von Aktivkohle farblose Kristalle vom Schmp. 182—183° lieferte, die als *o*-Nitrobenzolselenensäure¹⁷⁾ identifiziert wurden. Ausbeute 90% der nach Gleichung VI zu erwartenden Menge.

8. Oxydation des Selenenyl-sulfids

a) *Wasserstoffperoxyd* wirkt in Aceton auf das Sulfid nicht ein. In einer Suspension des Sulfids in kaltem Aceton ist mit überschüssigem 30-proc. Wasserstoffperoxyd nach 12 Stunden keine Reaktion eingetreten. Wird das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt, so wird nach dem Abdampfen die unveränderte Substanz zurückgewonnen.

b) *Chromtrioxyd* greift das in Dioxan gelöste Sulfid ebenfalls nicht an. Zu einer auf 80° erwärmten Lösung von 1,3 g (0,0003 Mol.) des Sulfids in 60 cm³ Dioxan gab man eine gesättigte wäßrige Lösung von 0,25 g (0,0025 Mol.) Chromtrioxyd hinzu und hielt das Gemisch während einer halben Stunde auf 60—70°, ohne daß sich eine Reaktion bemerkbar machte. Durch Eingießen in Eiswasser wurde das Sulfid unverändert zurück erhalten.

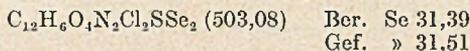
c) *Wasserstoffperoxyd* in Eisessig oxydiert das Sulfid in der Hitze zur Selenensäure. In einem Gemisch des Sulfids (0,44 g) mit Eisessig (25 cm³) und Perhydrol (1 g) findet bei Raumtemperatur auch im Verlauf mehrerer Stunden keine Reaktion statt. Auch bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Wasserbade, unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Lösungsmittels, war nach 1 Stunde keine Reaktion eingetreten. Gab man jedoch zu dem auf die Siedetemperatur des Wasserbades erhitzten Gemisch nochmals Perhydrol (1 g) hinzu, so erfolgte unter Aufbrausen und Entbindung von Schwefeldioxyd sofortige Reaktion, indem die bisher ungelöste Substanz in Lösung ging. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein zähes Öl, das nach mehreren Stunden vollständig zu einer kristallinen gelblichen Masse (0,44 g, Schmelzintervall 173—180°) erstarrt war. Nach Umkristallisieren aus schwach salpetersäurehaltigem Wasser bei Gegenwart von Aktivkohle wurden farblose Kristalle vom Schmp. 182—184° erhalten, die durch Misch-Schmp. als *o*-Nitrobenzol-selenensäure¹⁷⁾ (Ausbeute 93%) identifiziert wurden.

d) *Kaliumpermanganat* in Aceton oder Wasser oxydiert das Sulfid zu Diselenid und Schwefelsäure. Gibt man zu einer kaltesättigten Lösung des Sulfids in Dioxan tropfenweise eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton hinzu, so scheidet sich augenblicklich Mangandioxyd aus. Nach Zusatz eines geringen Überschusses der Permanganatlösung ließ man 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen, dann wurde filtriert und der Filtrückstand mit heißem Dioxan ausgewaschen. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser fielen gelbe Kristalle von *o,o'*-Dinitrodiphenyl-diselenid (Schmp. 212—114°)¹⁶⁾ aus; in der Mutterlauge wurde die Anwesenheit von Sulfation festgestellt. Bei Anwendung einer 10-proc. wäßrigen Kaliumpermanganatlösung verläuft die Reaktion in derselben Weise; ebenso bei Gegenwart von etwas Silbernitrat.

¹⁷⁾ O. Behaghel und H. Seibert, B. 66, 716 (1933).

II. 2-Nitro-4-chlorbenzolselenenyl-sulfid

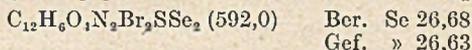
Zu einer Lösung von 6,4 g 2-Nitro-4-chlorbenzolselenenyl-bromid¹⁸⁾ in 25 cm³ trockenem Benzol, durch die während 10 Min. trockener Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet worden war, ohne daß eine Reaktion erfolgte, wurden tropfenweise bei fortgesetztem Einleiten des Gases 25 cm³ abs. Alkohol zugegeben. Hierbei fiel unter beträchtlicher Erwärmung ein dunkelgelber Niederschlag aus. Nachdem noch 10 Min. lang Schwefelwasserstoff unter Umschütteln eingeleitet worden war, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag (4,7 g, 92%; Schmp. 191—192° unscharf) abgetrennt. In der Mutterlauge war kein weiterer Anteil des Reaktionsproduktes enthalten. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Dioxan wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 197—198° erhalten.



Die Substanz ist praktisch unlöslich in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther; sehr wenig löslich in kaltem, besser in heißem Eisessig, Äthylacetat und Benzol; leichter löslich in Dioxan. Die kaltgesättigte kanariengelbe Xylollösung nimmt bei 140° eine schwach orange Färbung an und kehrt beim Abkühlen zu dem ursprünglichen Farbton zurück. Die Verbindung gibt mit 10-proc. alkoholischer Kalilauge in der Kälte langsam eine blaue Lösung, deren Farbe sich beim Erwärmen stark vertieft. Reagiert mit dem üblichen wie mit dem auf $p_{11} = 4,8$ gepufferten Feigl'schen Reagens unter Stickstoffentwicklung, mit letzterem jedoch langsamer und mit beiden langsamer als o-Nitrobenzolselenenyl-sulfid.

III. 2-Nitro-4-brombenzolselenenyl-sulfid

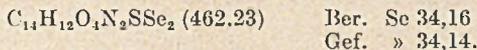
In derselben Weise wie die vorige Verbindung aus 3,60 g 2-Nitro-4-brombenzolselenenyl-bromid¹⁹⁾ erhalten. Das Rohprodukt (2,72 g, 92%) schmolz bei 177—179°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan bildet die Verbindung orangegelbe flache Nadelchen vom Schmp. 184,7—185,5°.



Die Löslichkeiten entsprechen denen der voranstehenden Verbindung, ebenso die Reaktion mit dem Feigl'schen Reagens. Das Sulfid löst sich in 10-proc. alkoholischer Kalilauge mit rötlich-violetter Farbe.

IV. 2-Nitro-4-methylbenzolselenenyl-sulfid

In eine Lösung von o-Nitro-p-methylbenzolselenenyl-bromid²⁰⁾ (3,0 g) in trockenem Benzol (12 cm³) wurde trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet (10 Min.), ohne daß eine Reaktion erfolgte. Gab man darauf, unter fortgesetztem Einleiten des Gases, tropfenweise abs. Alkohol (20 cm³) hinzu, so fiel unter beträchtlicher Erwärmung ein orangegelber Körper aus. Nach 17-stündigem Aufbewahren in verschlossenem Kolben im Eisschrank, wurde der Niederschlag abfiltriert und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen; aus der Mutterlauge ließ sich noch ein geringer Teil des Reaktionsproduktes isolieren. Ausbeute 2,1 g (89%) vom Schmelzintervall 157—160°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Benzol wurden orangegelbe Nadeln vom Schmp. 168—169° erhalten.



¹⁸⁾ H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. **72**, 867 (1950).

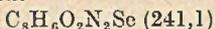
¹⁹⁾ O. Behaghol und K. Hofmann, B. **72**, 709 (1939).

²⁰⁾ H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, Am. Soc. **72**, 868 (1950).

Sehr wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Aceton, Äther und Petroläther; wenig löslich in kaltem, besser in heißem Eisessig und Äthylacetat; wenig löslich in der Kälte, jedoch gut in der Hitze in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Gibt mit kalter 10-proc. alkoholischer Kalilauge langsam eine blaue Lösung, mit heißer Lauge schnell und tieferfarbig. Reagiert in Dioxan mit dem üblichen Feiglschen Reagens unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung, mit dem auf $p_H = 4,8$ gepufferten Reagens langsamer, etwa entsprechend der Verbindung I, jedoch lebhafter als die Sulfide II und III.

V. 2-Nitro-5-methylbenzolselenenyl-sulfid

a) 2-Nitro-5-methylphenyl-selenocyanat. Zu einer durch Zugabe von kristallisiertem Natriumacetat neutralisierten Diazoniumchloridlösung, bereitet aus 45,6 g 2-Nitro-5-methyl-anilin²¹⁾ in 180 cm³ Salzsäure (1:1) bei 0—5°, ließ man unter mechanischem Rühren eine Lösung von 45 g Kaliumselenocyanat in 200 cm³ Eiswasser zutropfen. Das einmal aus Alkohol kristallisierte Reaktionsprodukt (51 g, 70,6%) schmolz bei 135—140°. Durch Umkristallisieren aus Äthylacetat wurden glänzende, orange Blättchen vom Schmp. 144,5—145,2° erhalten.

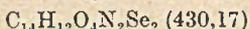


Ber. Se 32,75

Gef. » 32,79.

Löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Benzol, Dioxan; wenig löslich in heißem Petroläther und Äther; löslich in heißem Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Äthylacetat. Kalte 10-proc. alkoholische Kalilauge löst mit tieferer Farbe.

Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung bildet sich das Di-(2-Nitro-5-methylphenyl)-diselenid. In eine Suspension des Selenocyanats (2,4 g) in Methanol (30 cm³) wurde Ammoniak eingeleitet, zuerst bei Raumtemperatur (30 Min.) und dann bei der Siedetemperatur des Wasserbades (30 Min.). Nach dem Abkühlen wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Methanol ausgewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute 1,9 g (88,7%); Schmelzintervall 196—199°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig wurden seidenglänzende, gelbe Nadelchen vom Schmp. 204—205° erhalten.



Ber. Se 36,71

Gef. » 36,78

Praktisch unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther; etwas mehr löslich in heißem Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat; wenig löslich in kaltem und löslich in heißem Benzol, Eisessig und Dioxan. Löst sich in 10-proc. alkoholischer Kalilauge erst beim Erhitzen langsam mit violetter Farbe.

b) 2-Nitro-5-methylbenzolselenenyl-bromid. Erhalten durch langsame Zugabe unter Umschütteln von 64 g (0,4 Mol.) Brom zu einer Lösung von 48,2 g (0,2 Mol.) des Selenocyanats in 100 cm³ trockenem Chloroform. Nach 24-stündigem Stehen bei etwa 22°, unter häufigem Umschütteln, wurde durch Abdampfen einer entnommenen Probe festgestellt, daß noch keine Reaktion stattgefunden hatte. Man erhitzte darauf während 2 Stunden zum lebhaften Sieden unter Rückfluß. Beim Abkühlen fiel ein Teil des gebildeten Bromids aus, den Rest gewann man durch Einengen der Mutterlauge. Das Rohprodukt (45 g, 76,3%) schmolz bei

²¹⁾ Dargestellt in quantitativer Ausbeute aus 3,4-Dinitrotoluol nach der Angabe von L. A. Elson, Ch. St. Gibson und J. D. A. Johnson, Chem. Soc. 1929, 2739. Schmp. des Rohproduktes 104—105°; nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 109—110°. J. Kenner und M. Parkin, Chem. Soc. 1920, 858, geben den Schmp. 109° an.

61—64° und lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (70 bis 90°) orange Nadelchen vom Schmp. 71—72°.

$C_7H_6O_2NBrSe$ (295,0) Ber. Se 26,77
Gef. » 26,78.

Das Selenenylbromid ist löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Benzol und Dioxan, in heißem Äther, Eisessig, Petroläther; wenig löslich in kaltem Methanol und Äthanol, von denen es beim Erhitzen zersetzt wird. Die Substanz gibt mit kalter 10-proc. alkoholischer Kalilauge eine tiefviolette Lösung.

c) *Reaktion des Selenenylbromids mit Schwefelwasserstoff.* In eine Lösung des Selenenyl-bromids (2,95 g) in trockenem Benzol (15 cm³) wurde zuerst etwa 10 Min. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann tropfenweise Äthanol (30 cm³) zugegeben, so daß die Temperatur nur mäßig anstieg, und schließlich noch 15 Min. Schwefelwasserstoff durch das Gemisch geschickt. Der gebildete orangefelbe Niederschlag wurde abgetrennt und durch Einengen der Mutterlauge ein weiterer geringer Anteil des Produktes gewonnen. Das Rohprodukt (2,20 g, 95%) schmolz bei 142—145°. Durch Zusatz von kaltem Methanol zu einer nahezu gesättigten heißen Lösung des Produktes in Chloroform wurde das 2-Nitro-5-methylbenzolselenenyl-sulfid in Form mikroskopischer orangefelber Nadelchen vom Schmp. 153,6—154,6° erhalten.

$C_{11}H_{12}O_4N_2SSe_2$ (462,23) Ber. Se 34,16
Gef. » 34,09.

Sehr wenig löslich, selbst in heißem Methanol, Äthanol, Äther, Aceton und Petroläther, etwas mehr in Eisessig und Äthylacetat; wenig löslich in der Kälte, aber reichlich in der Hitze, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan. Löst sich in kalter 10-proc. alkoholischer Kalilauge mit tiefvioletter Farbe. Reagiert mit dem Feigl'schen Reagens unter Stickstoffentwicklung.

VI. 2,4-Dinitrobenzolselenenyl-sulfid

In eine Lösung von 2,4-Dinitrobenzolselenenyl-bromid²²⁾ (3,3 g) in trockenem Benzol (15 cm³) wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach einiger Zeit tropfenweise abs. Alkohol (25 cm³) zugegeben, wobei sich unter beträchtlicher Erwärmung ein gelber Körper ausschied. Nach 15-stündigem Verbleiben im Eisschrank in verschlossener Flasche wurde der Niederschlag (2,4 g, 90,5%) abgetrennt; aus der Mutterlauge wurden durch Verdunsten i. V. nur 0,3 g unverändertes Selenenyl-bromid erhalten, so daß die in Reaktion getretene Menge des Bromides vollständig in das Sulfid verwandelt worden war (ber. 2,41 g). Das Rohprodukt zersetzt sich oberhalb 220° unter Schwarzfärbung bei 250—260°. Durch Zusatz von Methanol zu einer Lösung in Dioxan wurde die Substanz in Form von orange gefärbten Blättchen erhalten, die beim Erhitzen in der Kapillare bei 220° zu erweichen beginnen, sich von 230° an dunkler färben und bei 255 bis 256° schwarz geworden sind nach Ausstoßung eines offenbar SO₂-haltigen Gases von durchdringendem Geruch. Schmilzt auf dem mikroskopischen Objektträger ebenfalls nicht ohne Zersetzung.

$C_{12}H_6O_8N_4SSe_2$ (524,18) Ber. Se 30,13
Gef. » 30,05

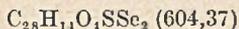
Sehr wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Äthylacetat, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, etwas mehr in Eisessig, Benzol und Toluol; gut löslich in heißem Dioxan und Xylol. Die kalt gesättigte hellgelbe Xylollösung färbt sich bei 140° hellorange, beim Abkühlen kehrt die

²²⁾ O. Behaghel und W. Müller, B. 68, 1544 (1935).

Ausgangsfarbe zurück. Gibt mit kalter 10-proc. alkoholischer Kalilauge eine hellrote Lösung, deren Farbton sich beim Erwärmen sehr stark vertieft. Reagiert mit dem schwach alkalischen Feigl'schen Reagens unter Entwicklung von Stickstoff und Entfärbung, mit dem auf $p_H = 4,8$ gepufferten Reagens jedoch nur sehr langsam.

VII. 1-Anthrachinonselenenyl-sulfid

In ein Gemisch von 1,83 g 1-Anthrachinonselenenyl-bromid²³⁾ und Dioxan (30 cm³) wurde, zunächst bei Raumtemperatur (1 Stunde) und dann bei der Siedetemperatur (4 Stunden) ein mäßiger Strom trockenen Schwefelwasserstoffs eingeleitet, wobei das Bromid sich langsam rötlicher färbte. Nach dem Erkalten wurde der Bodenkörper (1,41 g, 93,3%; Schmp. gegen 320°) abgetrennt und mit wenig kaltem Dioxan gewaschen; das Filtrat enthielt praktisch keine feste Substanz. Nach dem Umkristallisieren aus viel heißem Dioxan wurden glänzende bräunlich-rote Nadelchen erhalten, die in der Kapillare bei 318—319° zu einer zähen, dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Die Schmelze erstarrt nur sehr langsam und zeigt nach dem Erstarren den unveränderten Schmp.



Ber. Se 26,13

Gef. » 26,19.

Praktisch unlöslich in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel, etwas löslicher in heißem Dioxan und besonders in heißem Nitrobenzol. Löst sich in 10-proc. alkoholischer Kalilauge selbst in der Hitze nur langsam mit grünlich-blauer Färbung. Reagiert, mit Dioxan überschichtet, sowohl mit dem schwach alkalischen wie sauren Feigl'schen Reagens unter Stickstoffentwicklung.

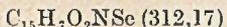
VIII. 2-Anthrachinonselenenyl-sulfid

a) 2-Anthrachinonyl-selenocyanat. Eine Lösung von 20 g 2-Aminoanthrachinon (Schmp. 299—302°) in konz. Schwefelsäure (120 cm³) wurde bei 5—10° mit einer Lösung von Natriumnitrit (7,2 g) in konz. Schwefelsäure (100 cm³) diazotiert. Nach 15-stündigem Aufbewahren im Kühlschrank wurde die Lösung auf 600 g zerstoßenes Eis gegossen, das ausgefällte Diazoniumsulfat sofort abfiltriert und in 1 Liter Eiswasser eingetragen. Die filtrierte Lösung wurde mit kristallisiertem Natriumacetat neutralisiert und dann unter mechanischem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 30 g Kaliumselenocyanat in 100 cm³ Wasser versetzt. Anfangs fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, später wurde die Fällung dunkelgrau. Nach mehrstündigem Verweilen bei Raumtemperatur wurde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgetrennt, gut mit Wasser ausgewaschen, dreimal durch gründliches Verreiben mit einer 10-proc. Natriumcarbonatlösung extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das geruchlose Reaktionsprodukt (23 g, 82%) war grau gefärbt und schmolz zwischen 180—200° unter Hinterlassung geringer dunkler Partikel, die selbst oberhalb 300° sich nicht in der Schmelze lösten. Die Reinigung des Rohproduktes ist schwierig; ein Sublimationsversuch²⁴⁾ verlief resultatlos. Das beste Ergebnis ergab folgendes Verfahren: Man trägt das gepulverte Produkt nach und nach in nahezu siedendes Nitrobenzol ein, erhitzt mehrere Min. zum Sieden, filtriert heiß von einem schwarzen pechartigen Rückstand ab und gibt zu der klaren orangefarbenen Lösung, aus der nach 1 Stunde nichts auskristallisiert, etwa das fünffache Volumen Äthylalkohol hinzu. Hierdurch wird das

²³⁾ O. Behaghel und W. Müller, B. 67, 107 (1934).

²⁴⁾ Entsprechend der Reinigung des rohen 2-Anthrachinonyl-rhodanids, L. Gattermann, A. 393, 149 (1912).

Selenocyanat in Form eines bräunlich-gelben kristallinen Körpers ausgefällt. Ausbeute 9 g (32,2%); Schmelzintervall 203—206°. Nach nochmaliger gleichartiger Umfällung wurde die Substanz in Form bräunlich-gelber Nadelchen vom Schmp. 205,5—206,5° erhalten.

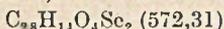


Ber. Sc 25,29

Gef. » 25,20.

Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; sehr wenig löslich in heißem Dioxan, besser in Pyridin und Nitrobenzol bei längerem Erhitzen, jedoch kristallisiert die Substanz aus diesen Lösungen nur sehr langsam aus. Löst sich in 10-proc. alkoholischer Kalilauge mit rotvioletter Farbe, schwierig in der Kälte, aber leicht in der Hitze. Reagiert in siedendem Chloroform nicht mit Brom.

b) *Di-(2-Anthrachinonyl)-diselenid*. Zur Darstellung des Diselenids muß ein vorgereinigtes Selenocyanat (Schmp. 203—206°) verwendet werden. Die Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Suspension des Selenocyanats führt zu keinem brauchbaren Resultat; die Spaltung läßt sich jedoch mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge ausführen. In eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 100 cm³ 90-proc. Alkohol wurden unter Schütteln langsam 10 g feingepulvertes Selenocyanat eingetragen, wobei sich sofort eine rotviolette Lösung bildet und das Selenocyanat langsam verschwindet. Nach Erhitzen unter Rückfluß (2 Stunden) ließ man erkalten, gab 100 cm³ Wasser hinzu und, nach mehreren Stunden, unter Rühren einen Überschuß von 10-proc. angesäuerter Eisen-III-chloridlösung. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit verd. Salzsäure und Wasser ausgewaschen und nach Vortrocknen bei 140° getrocknet. Ausbeute 8,0 g (87,3%); Schmelzintervall 240—250°. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in siedendem Nitrobenzol gelöst und zu der heiß filtrierten Lösung nach teilweisem Abkühlen Äthylalkohol zugegeben, wodurch das Diselenid in Form orangefarbener Nadelchen ausgefällt wird, die bei 255—258° schmelzen. Ausbeute 5,5 g (60%). Zur Analyse wurde die Substanz nochmals in derselben Weise umkristallisiert; Schmp. 259 bis 260⁰²⁵).



Ber. Sc 27,59

Gef. » 27,41.

Das Diselenid ist praktisch unlöslich in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel, es löst sich sehr wenig in siedendem Dioxan, besser in heißem Pyridin und Nitrobenzol, kristallisiert jedoch aus diesen Lösungen sehr langsam aus. Löst sich in 10-proc. alkoholischer Kalilauge auch erst nach langem Kochen mit schwach violetter Färbung.

c) *2-Anthrachinon-selenenyl-bromid*. Zu einer Suspension von 5,7 g des gereinigten Diselenids (Schmp. 255—258°) in 50 cm³ Chloroform wurden unter kräftigem Schütteln allmählich 1,6 g Brom zugegeben, wobei kaum eine Erwärmung bemerkbar ist. Man ließ 15 Stunden bei Raumtemperatur stehen, erhitze dann 1 Stunde zum Sieden und filtrierte die heiße Lösung von einem geringen Rückstand ab. Im Kühlschrank kristallisierten aus der Lösung dunkle Nadelchen aus; durch Einengen der Mutterlauge wurde ein weiterer Anteil des Reaktionsproduktes gewonnen. Ausbeute 6,0 g (82,3%); Schmelzintervall 150—155°. Nach

²⁵ In der Literatur liegen über dieses Diselenid nur zwei amerikanische Patente vor, in denen der Schmp. nicht angegeben ist. E. I. Dupont de Nemours & Co, U.S.P. 1.999.997 (1933), C. 1935, II, 1968; Chem. Abstr. 29, 4023 (1935), erhalten durch Luftoxydation des Reaktionsproduktes von 2-Halogenanthrachinonon mit Natriumselenid, und U.S.P. 1.991.646 (1933), C. 1935, II, 2885; Chem. Abstr. 29, 2177 (1935), erhalten durch Oxydation des durch Erhitzen von 2-Bromanthrachinon mit Selen- und Aluminiumpulver und wäßrig-alkoholischer Natronlauge gebildeten Reaktionsproduktes.

Umkristallisieren aus wenig Chloroform wurde das Bromid in Form seidenglänzender hellbrauner Nadelchen vom Schmp. 159—160° erhalten.

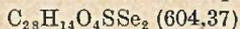


Ber. Se 21,57

Gef. » 21,36.

Leicht löslich in kaltem Chloroform, Eisessig, Äthylacetat, Benzol, Dioxan; weniger löslich in kaltem, aber gut in heißem Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich selbst in heißem Äther und Petroläther. Wird von warmem Aceton, Methanol und Äthanol angegriffen. Löst sich in 10-proc. alkoholischer Kalilauge in der Kälte langsam, aber rasch in der Wärme mit rotvioletter Farbe.

d) *Reaktion des Selenenyl-bromids mit Schwefelwasserstoff.* In eine auf 40° erwärmte Lösung von 3,66 g des Selenenyl-bromids in 50 cm³ Benzol wurde trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ließ man nach 15 Min. 100 cm³ Äthanol zutropfen, so fiel unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dieser abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 3,0 g (99,3%); Schmelzintervall 235—238°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol wurde das 2-Anthrachinonselenenyl-sulfid in Form gelber Kristalle vom Schmp. 241—242° erhalten.



Ber. Se 26,13

Gef. » 26,27.

Praktisch unlöslich in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel. Sehr wenig löslich in heißem Dioxan, besser in heißem Pyridin und Nitrobenzol. Löst sich in heißer alkoholischer Kalilauge mit rotvioletter Farbe. Reagiert unter Dioxan mit dem üblichen wie mit dem auf $p_{\text{H}} = 4,8$ gepufferten Feiglschen Reagens unter Stickstoffentwicklung.

Abgeschlossen am 6. Dezember 1951



Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, Starnberg (Obb.); für den Anzeigenteil: Anton Burger, Weinheim (Bergstraße). — Copyright 1951 by Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim (Bergstraße). — Fotomechanische Wiedergabe nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages. — Printed in Germany. — Satz und Druck: Darmstädter Echo, Verlag und Druckerei, GmbH., Darmstadt

HANS SPANDAU

Teilchengewichts-Bestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode

Ein Beitrag zur Frage der Solvation gelöster organischer Substanzen

(Monographie Nr. 63 zu „Angewandte Chemie“ und
„Chemie — Ingenieur — Technik“)

1951. 86 Seiten mit 14 Abbildungen und 33 Tabellen. Kartoniert DM 12,20

Auf Grund der bisherigen Messungen kann mit ziemlicher Sicherheit behauptet werden, daß die Dialysenmethode zur Teilchengewichtsbestimmung gelöster organischer Substanzen in allen organischen Lösungsmitteln grundsätzlich geeignet ist. Man wird stets die wahren Gewichte der Teilchen erhalten, wie sie sich in den jeweiligen Lösungsmitteln infolge der Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte ausbilden.

WALTER EGGERSGLUSS

Organische Peroxyde

Chromatographie, Reaktionen, Verteilungskoeffizient
mikrogasanalytische Bestimmung und Darstellung

(Monographie Nr. 61 zu „Angewandte Chemie“ und
„Chemie — Ingenieur — Technik“)

1951. 86 Seiten mit 14 Abbildungen und 31 Tabellen. Kartoniert DM 9,60

37 der bekanntesten organischen Peroxyde und ihre Reaktionen mit bekannten Peroxyd-Reagenzien werden untersucht. Es folgen: eine mikrogasanalytische Bestimmungsmethode für sehr geringe Mengen Peroxyde, eine Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der organischen Peroxyde zwischen Wasser und Äther bzw. Petroläther, neue und verbesserte Darstellungsmethoden.

HERMANN STETTER

Enzymatische Analyse

1951. 210 Seiten mit 8 Abbildungen. Ganzleinen DM 17,50

Eine erstmalige zusammenfassende Darstellung aller Nachweis- und Bestimmungsmethoden, bei denen Fermente (losgelöst vom lebenden Organismus) zur eigentlichen analytischen Operation benötigt werden. Ein eigenes Kapitel über die Herstellung von Fermentpräparaten und eine Tabelle der durch enzymatische Analyse erfassbaren Stoffe werden besonders willkommen sein.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

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.

*

In Kürze erscheint:

FROMHERZ-KING

Englische und deutsche chemische Fachausdrücke

Ein Leitfaden der Chemie in englischer und deutscher Sprache

Lizenzausgabe für Deutschland, Österreich und die Schweiz

1952. 2. neubearbeitete Auflage. 376 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 Ausdrucks 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.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

**Haben Sie für 1952 bereits
das „CHEMISCHE ZENTRALBLATT“ bestellt?**

Das „Chemische Zentralblatt“ hat in diesem Jahre mit rd. 8000 Seiten auch umfangmäßig seine alte Höhe wieder erreicht. Für 1952 wird es

**nodumals, um etwa 10%, erweitert,
also auf
rd. 8800 Seiten**

zuzüglich des Sach- und Formelregisters (holzfreies Papier).

So wird Sie das „Chemische Zentralblatt“ trotz der noch ständig anwachsenden chemischen Wellliteratur weiterhin umfassend, vollständig und verlässlich über alle Veröffentlichungen auf dem Gesamtgebiet der Chemie unterrichten.

*

Eine Neuerung:

Das „Chemische Zentralblatt“ wird ab 1952 nicht mehr in Band I und II eingeteilt. Der Gesamtjahrgang wird vielmehr durchpaginiert und erhält nur ein Autoren- und Patentregister.

**Bitte erteilen Sie umgehend Ihren Abonnementsauftrag
für das kommende Jahr!**

*

*Bezugsbedingungen 1952: Jahresbezugspreis DM 320,—,
Sach- und Formelregister DM 96,—.*

Das „CHEMISCHE ZENTRALBLATT“ erscheint im Gemeinschaftsverlag: AKADEMIE-VERLAG, Berlin NW 7 und VERLAG CHEMIE, GMBH., Weinheim/Bergstr. Bestellungen aus dem Währungsgebiet der DM Ost sind an den Akademie-Verlag, aus dem der DM West an den Verlag Chemie zu richten. Bestellungen aus dem Ausland nehmen beide Verlage entgegen.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE

Neues, verbessertes Universal-Kolorimeter, Modell IV



Erhöhte Empfindlichkeit · Doppelskala für Extinktion und Absorption · Eingebauter Stabilisator
Umschaltbar für Zeiger-Instrument und Multiflex-Galvanometer · Neue Interferenzfilter

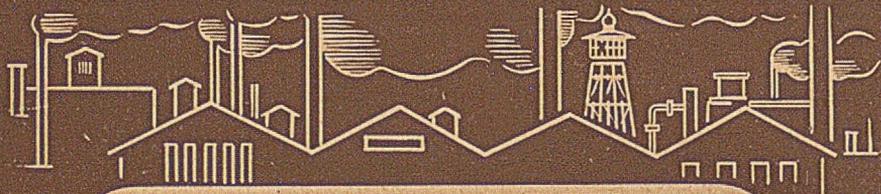
Günstiger Preis: 500 DM

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeter-Broschüre

DR. B. LANGE



BERLIN - ZEHLENDORF, Hermannstraße 14 - 18 · Telefon 8481 22



CHEMIKALIEN
für Pharmazie und Technik
REAGENZIEN
von höchster Reinheit
FIXANAL-SUBSTANZEN
für die Maßanalyse

RIEDEL-DE HAËN A.-G.



SEELZE BEI HANNOVER

PAUL WALDEN

Drei Jahrtausende Chemie

Mit 24 Porträts. Berlin 1944. Ohlwd. DM 8.—

Inhaltsübersicht: Aus den Anfängen der chemischen Technik und Alchemie. — Chemisch-technische Kenntnisse des Abendlandes vom 1. bis zum 16. Jahrh. — Paracelsus. — Deutsche Chemiker und Denker legen im 17. Jahrh. neue Fundamente zu einer wissenschaftlichen Chemie. — Anfänge der analytischen und organischen Chemie. — Alchemie vom 16. bis zum 18. Jahrh. — Die Grundlegung der messenden wissenschaftlichen Chemie um die Wende des 18. Jahrh. — Das 19. und 20. Jahrh. — Die chemische Forscherschule Liebig's.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.
ABT. SORTIMENT UND ANTIQUARIAT

Alle den Anzeigentell betreffenden Anfragen und Zuschriften sind ausschließlich zu richten an:
Verlag Chemie, GmbH., Anzeigenverwaltung, Weinheim/Bergstr.