



JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 573 · HEFT 3

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Inhalt

Rolf Huisgen, Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester II. Acylwanderung und Acylablösung bei Nitroso-acyl-aniliden (Mit 2 Figuren im Text)	163
Rolf Huisgen und Herbert Nakaten, Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester III. Die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Alkohol (Mit 1 Figur im Text)	181
Georg Wittig und Paul Raff, Über Komplexbildung mit Triphenylbor (III. Mitt.) (Mit 2 Figuren im Text)	195
Alfred Bertho, Kurchi-Alkaloide, VIII. Mitt. Über Conessin und Apoconessin. Über Conkurehin (Mit 1 Figur im Text)	210
Emil Buchta und Wilhelm Kallert, Die Dehydrierung von α -Aryl- β -dihydroaryl-äthanen	220
Emil Buchta und Helmut Bayer, Die Reduktion von β -Keto-carbonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid	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 sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegelaufen, 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. — Photomechanische Wiedergabe nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages.


**JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE**

573. Band

(Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester II

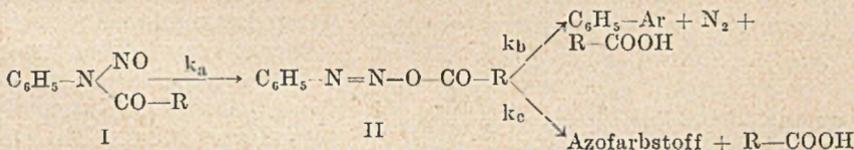
Acylwanderung und Acylablösung bei Nitroso-acyl-aniliden

Von *Rolf Huisgen*

(Mit 2 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 18. Juni 1951)

Löst man Nitroso-acyl-anilide (I) im organischen Solvens, dann tritt spontane Isomerisierung zum Benzol-diazo-ester (II) auf, der alsdann unter Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Zerfallsreaktionen anheimfällt; aromatische Lösungsmittel (Ar-H) werden dabei im Zuge einer Radikalreaktion phenyliert.



In der ersten Mitteilung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß entgegen früheren Anschauungen nicht ein Zerfall in freie Radikale, sondern die Acylwanderung vom Amid-Stickstoff an den Sauerstoff der Nitrosogruppe die geschwindigkeitsbestimmende Stufe ist, der sich dann der Zerfall des Diazoesters als schnelle Reaktion anschließt ($k_a \ll k_b$). Die vom Lösungsmittel weitgehend unabhängige $\text{RG}^2)$ der Acylwanderung ließ sich durch Abfangen des Diazoesters mit β -Naphthol in der unmeßbar raschen Azokupplung colorimetrisch verfolgen. Im System Nitrosoacetanilid—Pyridin wurde seinerzeit für die Stickstoff-Entwicklung der Zerfallslösung sowie für die in Anwesenheit von β -Naphthol ganz das Feld beherrschende Kuppelungsreaktion ($k_c \gg k_b$) genau die gleiche Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung ermittelt, was eine gemeinsame, vorgelegerte, unimolekulare Reaktion als langsamste Stufe sicherstellt.

¹⁾ R. Huisgen und G. Horeld, A. 562, 137 (1949).

²⁾ RG = Reaktionsgeschwindigkeit.

Jüngst schloß sich auch D. L. F. De Tar³⁾ dieser Auffassung des Reaktionsschemas an, ohne dies allerdings mit neuem experimentellen Material zu belegen.

Da der Zerfall des Benzol-diazo-acetats mehr als 100-mal schneller ist als seine Bildung aus Nitroso-acet-anilid, war an eine Isolierung dieser Diazoester, die zu den reaktionsfreudigsten Stoffen der organischen Chemie zählen, natürlich gar nicht zu denken. Angesichts der Unmöglichkeit, die Zwischenstufe des obigen Reaktionsschemas

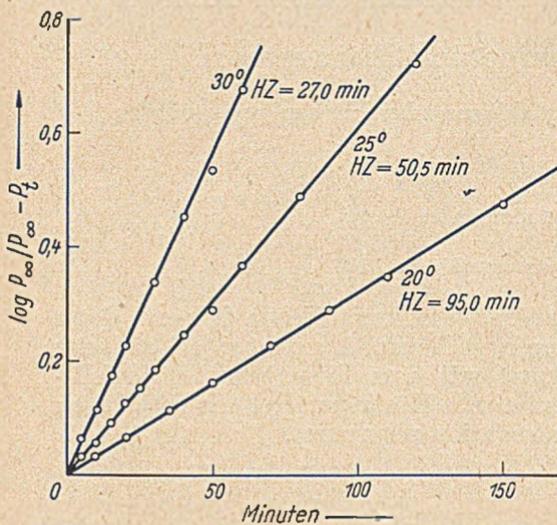


Fig. 1

Bildung von Benzoldiazoniumpikrat aus Nitrosoacetanilid und Pikrinsäure in Benzol. (Auf der Ordinate $P =$ Pikratgewicht)

zu fassen, wurde in der ersten Mitteilung neben der Acylwanderung als RG-bestimmender Stufe eine zweite, wenn auch von vornherein wenig wahrscheinliche Möglichkeit diskutiert: Stereoisomerisierung eines *trans*- zu einem *cis*-Diazoester mit vorgelagertem, raschem Tautomerie-Gleichgewicht zwischen Nitroso-acylanilid und *trans*-Diazoester. Vorwegnehmend sei nämlich bemerkt, daß die innermolekulare Acylwanderung zum Diazoester der *trans*-Reihe⁴⁾ in bezug auf die N=N-Doppelbindung führt. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen gestatten nun

die Entscheidung, lassen keinen Zweifel mehr daran, daß die mit der RG-Messung erfaßte Stufe wirklich die Acylwanderung ist. Gibt man zu einer benzolischen Lösung von Pikrinsäure Nitrosoacetanilid, so trübt sich die zunächst klare Lösung nach etwa einer halben Minute; kurz darauf beginnt die Abscheidung gelber Nadeln von Benzoldiazoniumpikrat; nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur ist die Lösung zum Kristallbrei erstarrt. Die Unlöslichkeit des salzartigen Diazoniumpikrats in Benzol sowie seine Stabilität, die eine gefahrlose Handhabung gestattet, ermöglichen eine gravimetrische Verfolgung der Bildungsgeschwindigkeit des

³⁾ Am. Soc. 73, 1446 (1951).

⁴⁾ Den Symbolen *cis* und *trans* entsprechen *syn* und *anti* nach A. Hantzsch; hier sei den normalen Symbolen zur Kennzeichnung geometrischer Isomerer der Vorzug gegeben.

Durch den gleichzeitigen Ablauf einer Konkurrenzreaktion wird also eine Beschleunigung der Acylwanderung vorgetäuscht. Legt man den aus der Azokupplung ermittelten k_a -Wert zugrunde, dann stimmt das aus der Endausbeute an Diazonium-pikrat (Pikratgewicht nach 24 Stunden) ermittelte Verhältnis $k_a:k_c$ recht genau überein mit dem aus der Differenz der k -Werte der Azokupplung und Pikratbildung berechneten Wert.

Folgendes Beispiel möge das erläutern: Beim Versuch mit Nitroso-chloracetanilid verteilt sich der Nitrosokörper gemäß der Ausbeuteangabe der Tab. I im Verhältnis 84,1:15,9 auf die beiden Reaktionswege. Die Differenz der RG-Konstanten (0,0050) legt für das Ausmaß der Simultanreaktionen das Verhältnis $272:50 = 84,5:15,5$ nahe.

Zum richtigen Wert für die RG der Acylwanderung (k_a) gelangt man also durch Verfolgung der Azokupplung unmittelbar, während der für die Pikratbildung gemessene Wert noch der Korrektur nach der Simultanreaktion bedarf. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der letztlich auf beiden Wegen erhaltenen k_a -Werte beweist nicht nur die Übereinstimmung in der RG-bestimmenden Stufe, sondern sichert auch noch einmal den unimolekularen Charakter der Reaktion, da sich die molaren Konzentrationen des Nitroso-acyl-anilids in den beiden Fällen wie 1:300 verhalten.

Eine solche Entnitrosierung von Nitroso-acyl-aminen bietet als Reaktion nichts Neues, läßt sich auch mit anderen Säuren erzielen. Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von Nitroso-acetanilid im organischen Solvens liefert Acetanilid und Benzol-diazonium-chlorid nebeneinander. Ob das Pikryl-nitrit als solches in der Lösung vorliegt oder ob es der Hydrolyse durch Wasserspuren anheimfällt, sei dahingestellt.

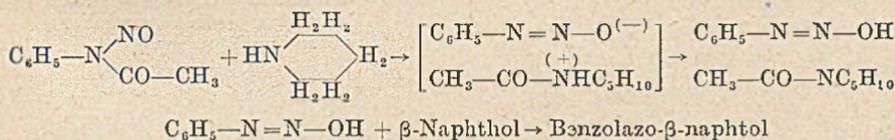
Alle bekannten kovalenten Diazo-verbindungen, gleichgültig welcher Konfiguration, liefern mit Pikrinsäure Benzol-diazonium-pikrat, wovon selbst die der *trans*-Reihe angehörenden reaktions-trägen Diazo-amino-verbindungen keine Ausnahme machen⁵⁾. Es kann daher als sicher gelten, daß auch in unserem Fall mit der Pikratbildung aus Nitroso-acet-anilid die *Geschwindigkeit der erstmaligen Bildung* der Diazogruppierung, also die RG der Acylwanderung, erfaßt wird. Die S. 164 diskutierte zusätzliche Möglichkeit fällt damit weg.

Die allesamt sehr raschen Reaktionen des Benzol-diazo-esters können sehr wohl wieder nach ihrer RG geordnet werden: Die Azokupplung in Anwesenheit phenolischer Komponenten läuft der Phenylierung aromatischer Lösungsmittel oder auch der Oxydation des Alkohols so erfolgreich den Rang ab, daß die RG-Konstante der Kupplung mindestens um den Faktor 10^4 größer sein muß. Die Überführung in Benzol-diazonium-pikrat ist ihrerseits wieder noch

⁵⁾ A. Baeyer und C. Jaeger, B. 8, 893 (1875).

schneller als die Azokupplung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pikrinsäure und β -Naphthol in einer alkoholischen Lösung von Nitroso-acet-anilid wird kein Benzol-azo- β -naphthol gebildet.

Einen schönen weiteren Beweis für die Acylwanderung als RG-bestimmende Stufe bietet ihre Umgehung, die Acyl-ablösung mit Basen. In einer Lösung von Nitroso-acet-anilid und β -Naphthol in Methanol bei 0° erfolgt die Azokupplung im Tempo der Acylwanderung, erfordert zum halben Umsatz rund 25 Stunden. Setzt man jetzt eine molare Menge Piperidin hinzu, dann tritt momentan tiefe Rotfärbung auf; nach wenigen Sekunden beginnt die Kristallisation, ein Erstarren der Lösung zum Kristallbrei des Azofarbstoffs verursachend. Das Piperidin vermag als Base den Acylrest des Nitroso-acet-anilids abzulösen, ermöglicht also einen raschen Übergang in das Benzol-diazotat-ion resp. das Diazohydroxyd, das augenblicklich mit β -Naphthol kuppelt. Das nach dem Schema



als Produkt der jetzt *intermolekularen* Acylwanderung zu erwartende N-Acetyl-piperidin läßt sich aus der Mutterlauge des Farbstoffs isolieren. Daß Piperidin nicht durch seine bloße Anwesenheit katalytisch wirkt, sondern in molarer Menge verbraucht wird, zeigt eine Versuchsreihe, bei der mit unterschüssigen Mengen Piperidin bei 0° lediglich der Base äquimolare Mengen an Azofarbstoff auskristallisieren. Bei dieser Gelegenheit ergab sich auch, daß die Acyl-Ablösung durch Piperidin keineswegs unmeßbar rasch ist, sondern unter den im Versuchsteil angegebenen Konz.-Verhältnissen zum 95-proc. Umsatz bei 0° immerhin 30–40 Minuten erfordert. Die Beschleunigung gegenüber der Bildung des kupplungsfähigen Benzol-diazo-acetats bei der spontanen *intramolekularen* Acylwanderung ist allerdings erheblich, da letztere zum gleichen Mengenumsatz bei 0° über 5 Tage benötigt.

Im sehr verdünnten System ließ sich die Acylablösung mit Piperidin photometrisch im Geschwindigkeitsablauf verfolgen. Jeweils 3,4 mg Nitroso-acet-anilid (0,02 mMol) in 40 ccm Methanol werden in Anwesenheit von β -Naphthol mit 0,50, 1,50 resp. 5,0 mMol Piperidin versetzt. Fig. 2 zeigt, daß sich die Reaktionen wegen des Basenüberschusses als pseudomonomolekular behandeln lassen. Die graphisch ermittelten RG-Konstanten sind nach Tab. 2 einfach proportional der Piperidin-Konzentration. Die Konstanz der durch die Basenkonzentration dividierten Werte liefert den kinetischen Beweis für den *bimolekularen Charakter* der Acylablösung.

Läßt man β -Naphthol als Kupplungskomponente weg, so schließt sich der Acylablösung beim Eintropfen des Piperidins in die Lösung des Nitroso-acet-anilids der Zerfall des Benzol-diazo-hydroxyds unter Stickstoff-Abgabesofort an. Trägt man umgekehrt Nitroso-acet-anilid in eine Lösung von 2 Äquivalenten Piperidin in Alkohol oder Benzol

Tab. 2
RG der Acylablösung
mit Basen in Methanol bei 20°

mMol Base	$k \cdot \text{min}^{-1}$	
	pseudo- mono-	bimole- kular
0,5 Piperidin	0,332	26,8
1,5 »	0,922	24,6
5,0 »	3,45	27,6
0,12 KOH	1,98	412

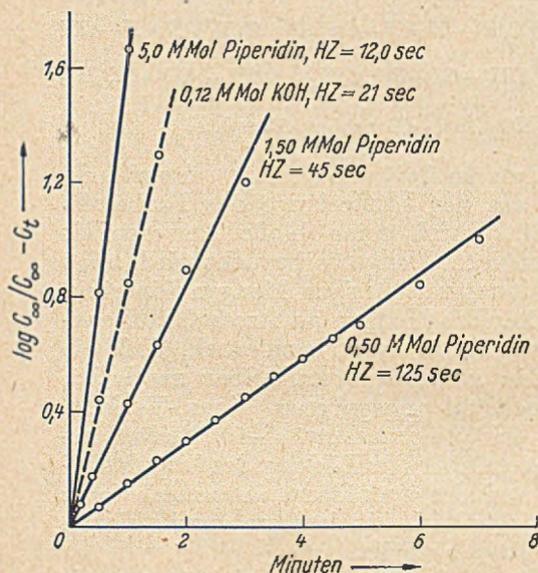
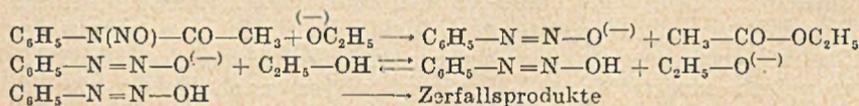


Fig. 2
Nitroso-acet-anilid und Piperidin in Methanol
bei 20°



⁶⁾ Ein Beispiel für einen analogen Reaktionsablauf mit Phenylhydrazin wurde schon von R. Willstätter und A. Stoll, B. 42, 4877 (1909) konstatiert; mit p-Toluidin: H. v. Pechmann und L. Frobenius, B. 27, 651 (1894).

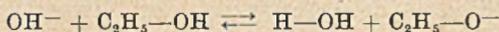
ein, erfolgt glatt die Vereinigung des Diazo-hydroxyds mit der Base zum Benzol-diazo-piperidid⁶⁾.

Die Reaktion mit Basen bietet übrigens die Möglichkeit eines hübschen Demonstrationsversuches: Trockenes, kristallisiertes Nitroso-acet-anilid explodiert bei Berührung mit einem Tropfen Piperidin an einem Glasstab unter Ausstoßung einer erstickend wirkenden Rauchwolke.

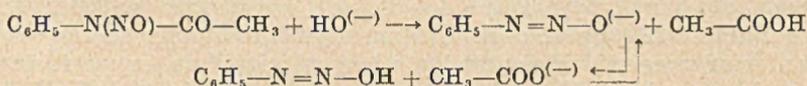
Viel rascher noch als mit Piperidin erfolgt die Acylablösung mit Natriumalkoholat in Alkohol, wobei in Anwesenheit von β -Naphthol der Kupplungsprozeß in wenigen Sekunden abgeschlossen ist. Hier ist die Wirkung der Base eine *katalytische*; mit einem Bruchteil der äquimolaren Menge läßt sich das gesamte gelöste Nitroso-acet-anilid in die kupplungsfähige Form überführen. Folgendes Reaktionsschema, das durch die Bestimmung des gebildeten Essigesters gesichert ist, wird diesem katalytischen Effekt gerecht:

Das auf der ersten Stufe die Acylablösung durchführende Alkoholat-ion wird also auf der zweiten zurückgebildet und vermag in die nächste Reaktionsfolge einzugehen.

Etwas komplizierter ist das Schema der Acylablösung mit alkoholischer Kalilauge. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Nitroso-acet-anilid ist größer als bei Verwendung von Piperidin, wie Tab. 2 zeigt. Auch hier schießt die Reaktion weit über einen molaren Umsatz einer unterschüssigen Basenmenge hinaus, kommt aber schon vor dem Verbrauch des ganzen Nitroso-acet-anilids zum Stillstand. In der alkoholischen Kalilauge liegt das Gleichgewicht weitgehend

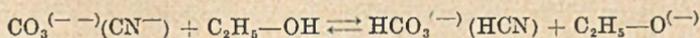


auf der linken Seite. Da aber das Äthylat-ion eine viel stärkere Base ist als das Hydroxylion, kommt ihm auch eine größere nucleophile Aktivität gegenüber dem Acylrest des Nitroso-acet-anilids zu. In Konkurrenz zu der durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^{(-)}$ katalysierten Acylablösung tritt aber jetzt die basen-verbrauchende Reaktion mit $\text{OH}^{(-)}$:



Durch den sofortigen Zerfall, resp. die Farbstoffkupplung bei Anwesenheit von Naphthol wird das Protonenübertragungs-Gleichgewicht laufend gestört, die starke Base $\text{OH}^{(-)}$ letztlich durch den Übergang in die schwache Base $\text{CH}_3\text{-COO}^{(-)}$ entwertet. Durch quantitative Bestimmungen von Essigester und Azofarbstoff wurde die Konkurrenz der katalytischen mit der molaren Basenumsatz erfordernden Acylablösung experimentell gesichert. In einer 0,04-n alkoholischen Kalilauge sind die beiden Reaktionstypen im Verhältnis 5:1 am Gesamtumsatz beteiligt.

Selbst Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid⁷⁾ in alkoholischer Suspension vermögen als nucleophile Katalysatoren den Übergang des Acylrestes des Nitroso-acet-anilids auf das Lösungsmittel auszulösen. Nach kurzem Schütteln bei 0° erhält man in Anwesenheit von β -Naphthol eine quantitative Ausbeute am Azofarbstoff. In diesen Fällen treten die Spuren von Alkoholat-ion in Reaktion, die an der Oberfläche der Kristalle durch Wechselwirkung des Anions mit dem Lösungsmittel entstehen:

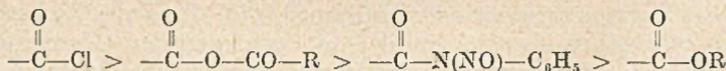


Die Isolierung des Essigesters aus der Reaktionslösung beweist auch hier wieder die Vermittler-Rolle des Alkoholat-Ions.

⁷⁾ Die Versuche mit Natriumalkoholat, Kalium-carbonat, -acetat und -cyanid wurden von Herrn Dipl. chem. H. Nakaten durchgeführt.

Eine Abschätzung der Acceptor-Aktivität der Carbonylgruppe im Nitroso-acet-anilid ermöglichen folgende ergänzenden Versuche: Wasser als Base löst weder in Methanol noch in Aceton eine Beschleunigung der Azokupplung von Nitroso-acet-anilid mit β -Naphthol aus. Auch die in Pyridin gemessene Kupplungsgeschwindigkeit ist die der intramolekularen Acylwanderung. Trimethylamin löst in Methanol einen mäßigen Beschleunigungseffekt in der colorimetrisch verfolgten Farbstoffkupplung aus, nicht aber in Benzol; die Wirksamkeit der tertiären Base führt also wohl wieder über das im Säure-Basen-Gleichgewicht befindliche Alkoholat-ion. Anilin vermag auch in Benzol den Acetylrest des Nitroso-acet-anilids zu übernehmen, allerdings in recht langsamer Reaktion verglichen mit den stärkeren aliphatischen Aminbasen. Selbst Kaliumacetat in Äthanol führt noch zu einer intermolekularen Acylablösung, die jedoch auch bei Verwendung eines 15-fachen Überschusses an Acetat-ion die Geschwindigkeit der intramolekularen Isomerisierung in der Konkurrenz nur wenig überschreitet. Die Isolierung des Essigsäure-äthylesters sowie das Fehlen jeglicher Beschleunigung der Farbstoff-Kupplung im System Pyridin-Eisessig zeigen, daß auch hier wieder das Acetat-ion nicht unmittelbar, sondern über das in winziger Konzentration im Gleichgewicht befindliche Äthylat-ion in Reaktion tritt.

Die Nitroso-acyl-anilide gehören zu den energiereichen Acyl-Verbindungen, die als Acylierungsmittel dienen können. Die Carbonylverbindungen lassen sich bekanntlich in eine Reihe fallender elektrophiler Aktivität⁸⁾ einordnen, an deren Anfang die Aldehydgruppe steht, während das Carboxylat-ion —COO^- als am stärksten mesomerie-stabilisierter Typ das Endglied stellt. Die Nitroso-acyl-anilide dürften einen Platz zwischen den Säurechloriden und den Estern einnehmen:

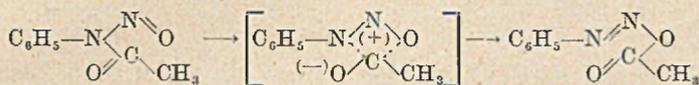


Der elektrophile Charakter ist geringer als bei Säurechloriden und -anhydriden, die mit Pyridin oder Alkoholen schon in Reaktion treten, aber erheblich größer als der der Ester oder Amide. Am besten stimmt die Reaktionsfähigkeit mit der der Säure-azide überein, die auch Amine, nicht aber Alkohole zu acylieren vermögen.

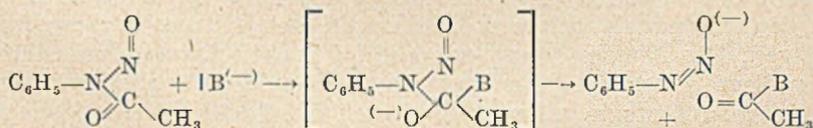
Trägt man Nitroso-acet-anilid in überschüssige alkoholisch-wäßrige Natronlauge ein, dann wird nach der Acylablösung die S. 169 beschriebene Alkoholyse durch den Überschuß an Hydroxylionen, damit dann auch die Zersetzung über das Benzol-diazo-hydroxyd unterdrückt. Die Lösung enthält das normale Diazotat,

⁸⁾ Siehe z. B. C. K. Ingold, Chem. Rev. 15, 225 (1934).

wie schon E. Bamberger⁹⁾ mit Hilfe der Kupplungsfähigkeit gegenüber β -Naphthol zeigen konnte. Es ist dabei, wie wir fanden, nicht notwendig, mit 50-proc. Kalilauge zu arbeiten; schon in 2n-Natronlauge wird das Diazotat-ion ausreichend stabilisiert. Wenn wir die später noch zu diskutierende Konfigurations-Zuordnung von A. Hantzsch¹⁰⁾ als bindend betrachten, erhebt sich die Frage, wie der Übergang in das *cis*-Diazotat⁴⁾ bei der *Acylablösung* vereinbar ist mit der Bildung des *trans*-Diazoesters bei der *intramolekularen Acylwanderung*. Die letztere muß im Rahmen einer streng unimolekularen Reaktion gedeutet werden mit einem Abrollen über eine Vierring-Stufe¹¹⁾, wobei zwangsläufig die Lösung des Acylrestes vom Stickstoff zu einem *trans*-konfigurierten Diazoester führt:



Es erscheint nun plausibel, daß bei der intermolekularen Acylablösung eine andere Konstellation des Nitroso-acet-anilids der herantretenden Base einen besseren Zugang zum Acylrest vermittelt. Wenn in der nachstehenden Konstellation im Primärraddukt der Base die Acylbindung vom Stickstoff gelöst wird, dann führt die mit der Ausbildung der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung verbundene Festlegung der Konfiguration zum *cis*-Diazotat:



Es ist also ein und dasselbe Moment, die räumliche Anordnung des Carbonyl-additions-komplexes, das bei der *intramolekularen Acylwanderung* zur *trans*-Diazo-, beim *intermolekularen* Typ dagegen zur *cis*-Diazo-Konfiguration führt.

Dieses Zusammenspiel der intra- und intermolekularen Acylwanderung und ihres räumlichen Ablaufs wirft neues Licht auf eine Reihe von Experimenten¹²⁾, die in der klassischen Auseinandersetzung zwischen A. Hantzsch und E. Bamberger um die Diazo-Isomerie eine Rolle spielten. Darnach liefert die Benzoylierung

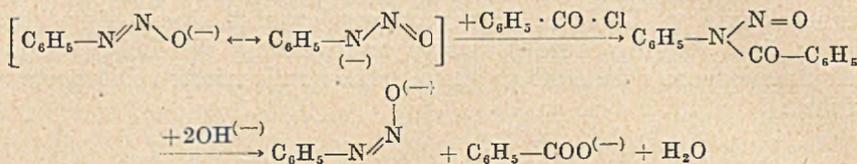
⁹⁾ B. 27, 914 (1894).

¹⁰⁾ B. 27, 651 (1894).

¹¹⁾ Der Mechanismus der Acylwanderung wird in einer nachfolgenden Mitteilung näher behandelt.

¹²⁾ E. Bamberger, B. 30, 211 (1897); J. pr. Ch. 55, 496 (1897); A. Hantzsch, B. 30, 621 (1897); 32, 1717 (1899).

des *iso*-Diazotats in wäßrig-alkalischem Medium nur in mäßiger Ausbeute Nitroso-benz-anilid — diese Acylierung von Diazotaten führte erstmalig in die Klasse der Nitroso-acyl-anilide — der Rest des Diazotats in der Lösung war aber nicht unverändert, sondern fand sich in der *normalen* Form, also der *cis*-Konfiguration, vor. Dieser Konfigurationswechsel findet in einer vorübergehenden Acylierung mit nachfolgender Acyblösung durch die Hydroxylionen des Lösungsmittels eine einfache Deutung:



Des weiteren wird jetzt klar, warum die klassische Diazotat-acylierung nach H. v. Pechmann und L. Frobenius¹³⁾ zwar glatt die Synthese des Nitroso-benz-p-toluids aus p-Toluol-diazotat mit Benzoylchlorid in wäßrigem Alkali, weniger glatt die Synthese des analogen Nitroso-benz-anilids gestattet, Nitroso-acetat-anilid bei der Acetylierung aber nur in Spurenausbeute liefert. Diese Folge, die eigene Versuche bestätigen, scheint zunächst merkwürdig, weil die spontane Acylwanderung beim Nitroso-benz-anilid etwa 20-mal schneller als bei der Acetyl-Verbindung abläuft, die Benzoyl-Verbindung also den instabileren Typ darstellt. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Löslichkeiten der Nitroso-acyl-Verbindungen. Das Nitroso-benz-p-toluidid ist praktisch wasserunlöslich, unterliegt daher nur sehr langsam der Acyblösung im wäßrig-alkalischen Medium, während das noch beträchtlich wasserlösliche Nitroso-acet-anilid wohl rascher wieder zum n-Diazotat verseift wird als es selbst gebildet wird.

Im Zusammenhang mit Messungen der Geschwindigkeit der intramolekularen Acylwanderung von Nitroso-acyl-aniliden interessierte auch die Abhängigkeit der R_G der Acyblösung mit Basen von der Natur des Acylrestes. Schon die präparativen Versuche deuteten auf einen erheblichen Einfluß des Acylrestes hin. Während im System Nitroso-acet-anilid + Piperidin + β-Naphthol in Methanol bei 0° der Azofarbstoff nach etwa 5–10 Sekunden auszukristallisieren beginnt, erfolgt die Farbstoff-Kristallisation bei Verwendung von Nitroso-form-anilid schon während des Eingießens der methanolischen Piperidinlösung. Die kinetische Messung ergab bei Variation des Acylrestes Unterschiede in der Ablösungsgeschwindigkeit in der Größe von mehr als 3 Zehnerpotenzen.

¹³⁾ B. 27, 651 (1894).

Jeweils 0,02 mMol Nitroso-acyl-anilid wurden nebst einem Überschuß β -Naphthol in 40 ccm Methanol gelöst, die auf Zugabe von 0,50 mMol Piperidin einsetzende Acylablösung über die Farbstoff-Kupplung bei 20° photometrisch verfolgt. Tab. 3 bietet die Ergebnisse.

Tab. 3
Acylablösung mit Piperidin in Methanol bei 20,0°

	Halb- wertszeit in sec.	$k \cdot \text{min}^{-1}$ beob.	$k_a^{20^\circ}$	Δk	$k_{bl} \cdot \text{min}^{-1}$
Nitroso-form- anilid	1,1	37,7	0,000429	37,7	75400
» -acet- »	126	0,332	0,00696	0,325	650
» -propion- »	165	0,252	0,0223	0,230	460
» -n-butyr- »	201	0,206	0,0199	0,186	372
» -isobuty- »	189	0,220	0,128	0,092	184
» -chloracet- »	ca. 0,8	52	0,0272	52	104000

Da neben der Acylablösung stets noch die spontane Acylwanderung einherläuft, entspricht der aus der Azokupplung ermittelte k -Wert (erste k -Spalte der Tab. 3) der Summe beider Reaktionstypen. Die später in anderem Zusammenhang noch zu diskutierenden RG-Konstanten der intramol. Acylwanderung, $k_a^{20^\circ}$, finden sich in der zweiten k -Spalte. Die dritte k -Spalte der Tabelle enthält als Differenz der beiden vorhergehenden die wirklichen Konstanten der Acylablösung, die wegen des Basenüberschusses pseudo-monomolekulare RG-Konstanten sind und sich in der vierten k -Spalte als Konstanten der bimolekularen Acylablösung umgerechnet finden. Es ist sofort zu sehen, daß keinerlei einfache Beziehung zwischen der innermolekularen Wanderungstendenz und der Ablösbarkeit eines Acylrestes mit Basen besteht. Wenn man vom Fall des Chloressigsäure-Derivats absieht, würde sich sogar ein gegensinniger Gang der Konstanten ergeben.

Die RG der Acylablösung sollte ebenso von dem ungesättigten Charakter der Carbonylgruppe diktiert werden wie die der alkalischen Esterverseifung, der Hydrolyse von Säure-chloriden, der Reaktion von Estern mit Aminen sowie zahlreicher anderer Reaktionen, bei denen die Carbonylgruppe ihre Additionsfähigkeit entfaltet. Bei all diesen Reaktionen ist a priori eine gleichartige Abhängigkeit der RG von der Natur des Acylrestes zu erwarten. In Tab. 4 werden die RG-Konstanten der Reaktion von Nitroso-acylaminen mit Piperidin verglichen mit denen der alkalischen Esterverseifung¹⁴⁾ und der Ammonolyse der Ester¹⁵⁾. Um den Vergleich

¹⁴⁾ Nach einer Tab. von H. Olsson, Z. ph. Ch. **133**, 242 (1928); der Wert für den Chloressigester wurde ergänzt nach A. Skrabal und M. Rückert, Mh. **50**, 369 (1928).

¹⁵⁾ M. Gordon, J. G. Miller und A. R. Day. Am. Soc. **70**, 1946 (1948).

zu erleichtern, wurden alle k-Werte des Essigsäure-Abkömmlings willkürlich mit 100 gleichgesetzt.

Tab. 4

Acylrest der	RG-Konstanten der		
	Acylablösung aus Nitroso- acylaminen	Alkal. Ver- seifung von R—COOC ₂ H ₅	Reaktion von R—COOCH ₃ mit Ammoniak
Acetessigsäure	11 600	21 300	30 800
Essigsäure	≡ 100	≡ 100	≡ 100
Propionsäure	71	89	56
n-Buttersäure	57	53	—
iso-Buttersäure	28	49	- 17
Chloressigsäure	16 000	76 000	—

Die völlig gleichsinnige Beeinflussung der RG durch die Natur des Acylrestes läßt an der Übereinstimmung des Reaktionsmechanismus keinen Zweifel. In allen Fällen ist wohl die Bildung des Adduktes aus Carbonylverbindung und Basenmolekel geschwindigkeitsbestimmend. Da die Acylablösung aus Nitroso-acylaminen über die Azokupplung der Diazostufe indirekt gemessen wurde, liegt hier ein zusätzlicher untrüglicher Beweis für die Richtigkeit der Deutung der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe.

Maßgebend für die RG-Folge der Tab. 4 ist bekanntlich der unterschiedliche ungesättigte Charakter, der Elektronenmangel an der Carbonylgruppe. Der große Sprung zwischen dem Formyl- und dem Acetylrest geht auf eine Stabilisierung des letzteren durch einen Hyperkonjugations-effekt zurück und entspricht einem gleichsinnigen Sprung im Additionsvermögen zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd. Die Abnahme der RG beim Übergang von Acetyl- zu Propionyl-, n-Butyryl- und iso-Butyryl- pflegt mit der elektronenabstoßenden Wirkung des Alkylrestes gedeutet zu werden, die bei Kettenverzweigung natürlich besonders wirksam sein muß¹⁶). W. Hückel¹⁷) betont auch die Bedeutung des sterischen Faktors in dieser Acylfolge. Der außerordentliche Anstieg der RG-Konstanten beim Rest der Chloressigsäure rührt von dem starken induktiven Effekt der Chlor-Kohlenstoff-Bindung her, der den Elektronenmangel am Carbonylkohlenstoff, damit dessen Additionsbereitschaft gegenüber nucleophilen Agentien steigert. Auch hier bietet der Einfluß der Chlorsubstitution auf die Reaktivität des Acetaldehyds die Analogie.

Die für die kinetischen Messungen erforderlichen Apparate vordanke ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Fräulein L. Krause sei für fleißige Hilfe bei den Messungen gedankt.

¹⁶) D. P. Evans, J. J. Gordon und H. B. Watson, Soc. 1938, 1440. Siehe auch H. J. Lucas und A. Y. Jameson, Am. Soc. 46, 2475 (1924).

¹⁷) Theor. Grundlagen der org. Chemie II, 433; 3. Aufl. Leipzig 1941.

Beschreibung der Versuche

Kinetische Verfolgung der Pikratbildung

Die Eigenschaften des Benzol-diazonium-pikrats wurden schon früher¹⁾ beschrieben. Zur gravimetrischen Verfolgung seiner Bildungsgeschwindigkeit aus den Nitroso-acyl-aniliden wurden jeweils 0,9 g reiner Pikrinsäure in 18 cem trockenem Benzol gelöst und in 25 cem-Erlenmeyerkolben im Thermostaten auf die auf 0,01° genau eingestellte Fixtemperatur gebracht. Um ein Temperaturgefälle zwischen Lösung und Bad zu vermeiden, müssen die Kölbchen möglichst tief in die Thermostatenflüssigkeit eingesenkt werden. Zur Stichtzeit des Versuchsbeginns wird das Kölbchen herausgenommen, 0,600 g trockenes Nitroso-acyl-anilid rasch gelöst, der Kölbchenrand mit 0,5 cem Benzol nachgespült, dann sofort wieder in den Thermostaten eingebracht. Nach 1—2 Minuten beginnt spontan die Kristallabscheidung. 3 Minuten vor der Stichtzeit des Meßpunktes wird durch vorsichtiges Schütteln des Kölbchens im Thermostaten jegliche Übersättigung gelöst, zur Stichtzeit der Kolbeninhalt auf ein gewogenes, mit Benzol angefeuchtetes Filter gegossen. Die Filtrierzeit von 30 Sekunden braucht nicht berücksichtigt werden, da sie ungefähr kompensiert wird durch die zu Versuchsbeginn beim Lösen des Nitroso-acyl-anilids eintretende Abkühlung. Der rein gelbe Niederschlag des Pikrats wird mehrfach mit trockenem Benzol ausgewaschen, das Filtrat in einem Meßzylinder gesammelt. Nach mehrstündigem Trocknen an der Luft wird Pikrat plus Filter gewogen. Die gefundenen Gewichte bedürfen noch einer Korrektur nach der Löslichkeit des Diazonium-pikrats in Benzol, die bei 25° 0,3 mg/cem beträgt. Für 20 cem Filtrat wird Vollsättigung für die restlichen 20—30 cem der Waschflüssigkeit Halbsättigung angenommen. Zur Berücksichtigung kleiner Pikratmengen, die schwer von der Kolbenwand zu entfernen sind, wird allen Gewichten 3 mg aufgerechnet. Die Korrekturen sind gering, betragen etwa 8 mg als Aufschlag pro Messung. Die Filtrate werden verworfen; jedes Kölbchen liefert also nur einen Meßpunkt.

Zur Erläuterung sei ein Zahlenbeispiel beschrieben, die Messung mit Nitroso-acet-anilid in Benzol bei 30° (Tab. 5).

Tab. 5

Nr.	Rk.-dauer in Min.	mg Pikrat		$G_{\infty} - G_t$	$G_{\infty} / G_{\infty} - G_t$
		gef.	korrig.		
1	5	125,8	134	917	1,15
2	10	237,3	245	806	1,30
3	15	337,7	346	705	1,49
4	20	419,4	427	624	1,69
5	30	562,8	570	481	2,18
6	40	672,1	680	370	2,84
7	50	735,5	743	308	3,41
8	60	819,8	828	223	4,71
9	180	1015,2	1023	28	37,5
10	24 Std.	1042,9	1051		

Als G_{∞} = Pikratgewicht nach vollst. Rk.ablauf wird das nach 24 Stunden erhaltene Gewicht eingesetzt. Auftragung des Quotienten der letzten Spalte auf einfach-logar. Papier liefert eine Gerade, die auf eine Halbwertszeit von 27,0 Min. schließen läßt. Zu Beginn des Versuches wird der aktive Gehalt des Nitroso-acet-anilid-präparates bestimmt. Dazu läßt man je 600 mg des Präparates und β -Naphthol in 5 cem kaltem Methanol 24 Stunden stehen, saugt den Azofarbstoff ab. Es werden 842 mg erhalten, was auf 92,9 % aktiven Gehalt schließen läßt. Aus 600 mg dieses Präparates sind also theoretisch 1130 mg Benzol-diazonium-pikrat zu erwarten. Gefunden 1051 mg = 93,0 % d. Th., wie es Tab. 1 angibt.

Nitroso-acet-anilid und Piperidin

1. Farbstoffausbeute in Gegenwart von β -Naphthol und Isolierung des Acetyl-piperidins

7,68 g eines 95-proc. Präparats von Nitroso-acet-anilid werden zusammen mit 7,30 g β -Naphthol bei 0° in 70 cem Methanol gelöst. Auf einmal wird die molare Menge Piperidin, das sind 4,50 cem, gelöst in 20 cem Methanol, zugesetzt. Aus der sofort tiefroten Lösung beginnt nach 6 Sek. die Kristallisation des Farbstoffs. Nach 30 Min. Stehen bei 0° wird der Farbstoff scharf abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet: 10,70 g Benzol-azo- β -naphthol vom Schmp. 129—131° = 93% d. Th., ber. auf aktives Nitroso-acet-anilid. Die Acyblablösung ist eine exotherme Reaktion, die scharfes Kühlen erforderlich macht. Bei einem Versuch in geringerer Lösungsmittelmenge ohne Kühlung wurde ein Teil des Materials aus dem Kolben herausgeschleudert.

Die methanolische Mutterlauge des Farbstoffs wird auf dem Wasserbad so weit wie möglich eingedampft, der Rückstand in 15 cem Benzol aufgenommen. Die Lösung wird mit 2n-Natronlauge, Wasser, 2n-Salzsäure und wieder Wasser ausgeschüttelt, die wäßrigen Extrakte zieht man noch jeweils 2-mal mit frischem Benzol aus, um ins Wasser gegangene Anteile des Acetyl-piperidins zu gewinnen. Die gesammelten Benzollösungen werden über Calciumchlorid getrocknet, vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand destilliert. Nach kurzem Vorlauf gehen bei 220—223°/720 mm 2,40 g N-Acetyl-piperidin über = 44% d. Th. Seine Konstitution wird außer durch Geruchs- und Siedepunktvergleich mit einem aus Acetanhydrid und Piperidin bereiteten Präparat durch die Acetylbestimmung gesichert.

$C_7H_{13}ON$ (127,18) Acetyl- Ber. 33,9 · Gef. 32,3

Eine höhere Ausbeute ist bei dieser Art der Aufarbeitung wegen des Verteilungsgleichgewichts zwischen benzolischer und wäßriger Phase nicht zu erwarten.

2. Reaktion mit Unterschuß Piperidin in Gegenwart von β -Naphthol

Jeweils 1,00 g Nitroso-acet-anilid (95-proc.) werden zusammen mit 0,92 g β -Naphthol bei 0° in 15 cem Methanol gelöst, mit der bei den Einzelversuchen angegebenen Piperidin-menge versetzt. Der gebildete Farbstoff wird zu den Stichtzeiten rasch abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen, das in vorgekühlter Saugflasche aufgefangene Filtrat weiter bei 0° stehengelassen, bei der nächsten Stichtzeit wieder abgesaugt usf. Wegen der ständigen Zunahme des Lösungsvolumens durch die Waschflüssigkeit entspricht die Farbstoffausbeute nicht voll dem Piperidin-Einsatz. Man gewinnt mit diesen Messungen einen Anhaltspunkt über die Geschwindigkeit der Acyblablösung bei 0°. Die bei dieser Temp. durch Spontan-Isomerisierung des Nitroso-acet-anilids und Kupplung des Diazo-acetats gebildeten Farbstoffanteile sind zu vernachlässigen.

a) Zusatz von 0,10 cem Piperidin = 17,3% des Einsatzes an Nitroso-acet-anilid. Am luftgetrockneten Farbstoff werden nach folgenden Reaktionszeiten folgende Mengen erhalten:

Nach 6 Minuten	140 mg = 10,0%
» 26 »	76 mg = 5,5%, zus. 15,5% d. Th.

des Einsatzes an Nitroso-acet-anilid.

b) Zusatz von 0,30 cem Piperidin = 52% der dem Nitrosokörper-Einsatz molaren Menge. Farbstoff-ausbeute:

Nach 2 Minuten	510 mg = 36,6%
» 12 »	85 mg = 6,1%
» 42 »	45 mg = 3,3%, zus. 46,0% d. Th.,

bezogen auf Nitroso-acet-anilid oder 89% d. Th., bezogen auf das zur Acyblablösung verwendete Piperidin.

c) Zusatz von 0,60 ccm Piperidin = 105%.

Nach 1 Minuten	955 mg = 68,5%
» 4 »	165 mg = 11,8%
» 35 »	55 mg = 3,9%
» 75 »	17 mg = 1,2%, zus. 84,4% d. Th.

Der Fehlbetrag gegen 100% geht nicht nur auf die Löslichkeit des Farbstoffs im Methanol zurück. Macht man nämlich die letzte Mutterlauge mit 2n-Salzsäure eben sauer, dann wieder alkalisch, erhält man noch einmal 155 mg Farbstoff = 11,2% d. Th. Ein Teil des Nitroso-acet-anilids war offensichtlich beim Eingießen des Piperidins in das nicht mehr kupplungsfähige Benzol-diazo-piperidid übergeführt worden, das erst mit Salzsäure gespalten werden muß, um dann beim erneuten Alkalisieren zu kuppeln. Dem bei der Acylablösung entstehenden Benzoldiazohydroxyd steht außer dem β -Naphthol auch das noch nicht in Reaktion getretene Piperidin zur Kupplung zur Verfügung. Das Ausmaß, in dem die Diazoamino-Verbindung gebildet wird, hängt von dem Geschwindigkeitsverhältnis der Kupplung mit Naphthol und der mit Piperidin ab. In Methanol und Äthanol werden hohe Ausbeuten an Azofarbstoff erhalten; in Benzol dagegen scheint das RG-Verhältnis ein anderes zu sein, da hier Benzol-diazo-piperidid auch in Gegenwart von überschüssigem β -Naphthol in größeren Mengen auftritt.

3. Benzol-diazo-piperidid aus Nitroso-acet-anilid

3,00 g eines 96,5-proc. Präparats von Nitroso-acet-anilid werden in kleinen Anteilen bei 0° in eine Mischung von 4 ccm Piperidin und 10 ccm Methanol innerhalb 5 Minuten eingetragen. Nach einer Minute wird die hellorangerote Lösung mit Wasser bis zur Trübung angespritzt, worauf beim Anreiben die Kristallisation des Benzol-diazo-piperidids einsetzt. Die blaßgelbe Kristallisation wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. V. über Schwefelsäure getrocknet: 1,75 g = 57% d. Th. an bei 41–43° schmelzendem, blaßgelbem Benzol-diazo-piperidid. Der Schmp. zeigt keine Depression mit einem aus Benzoldiazoniumchlorid und Piperidin in wäßriger Natriumacetat-Lösung bereiteten Präparat. Die Mutterlauge wird i. V. eingedampft, der Rückstand fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von Piperidin gehen bei 210–217°/712 1,20 g noch gelb gefärbtes Acetyl-piperidin = 55% d. Th. über.

Messung der Geschwindigkeit der Acylablösung

In Gegenwart von β -Naphthol schließt sich der Acylablösung die Azokupplung des Benzol-diazohydroxyds als unmeßbar rasche Folgereaktion an. Die Messung der RG der Acylablösung läuft also auf eine solche der Farbstoffbildung hinaus.

Zur Messung der Farbstoff-Konzentrationen weit geeigneter als die früher angegebene Apparatur¹⁸⁾ erwies sich das lichtelektrische Spektralphotometer nach G. Kortüm¹⁸⁾ in Kombination mit dem Multiflex-Galvanometer MGF2 als Nullinstrument. Für die Bestimmung des Benzol-azo- β -naphthols eignet sich gut

¹⁸⁾ Die chemische Technik 15, 162 (1942).

die Quecksilberlinie 546 m μ (Quecksilberlampe mit Kombination der Schott-Filter CG 1 und BG 20). Nach Anlegung einer Eichkurve mit Lösungen des reinen Farbstoffs werden die Skalenteil-Ablesungen am Photometer unmittelbar in Konzentrationsangaben übertragen. Da die Acylablösungen recht schnell sind, werden die Reaktionen im offenen 20-mm-Trog, der sich in dem von der Thermo-statenflüssigkeit umspülten Küvettenkasten befindet, verfolgt. Jeweils 0,02 mMol des Nitroso-acylamins (zwischen 3 und 4 mg) werden, gelöst in 2 cem Methanol, der im Trog befindlichen Lösung von 150 mg β -Naphthol in 36 cem reinstem Methanol bei 20,0° zugesetzt. Die zunächst vom Tempo der intramolekularen Acylwanderung diktierte langsame Azokupplung wird einige Minuten verfolgt, dann die Lösung von 0,05 cem (0,50 mMol) Piperidin (resp. die in Tab. 2 angegebenen Basenmengen) in 2 cem Methanol eingegossen und kurz mit einem dünnen Glasstab umgerührt. Von diesem Zeitpunkt an werden in Halb- oder Viertelnunutenabständen die Ablesungen der Meßstrommel notiert; nach einer halben Stunde war die Acylwanderung stets abgeschlossen. Die aus der Eichkurve ermittelten Farbstoff-Konzentrationen werden dann in Form von $10 \log c_{\infty} / c_{\infty} - ct$ gegen t aufgetragen, die RG-Konstanten graphisch ermittelt.

Beim Nitroso-form-anilid und dem Nitroso-chloracet-anilid war die Acylablösung so schnell, daß man mit der Meßstrommel der raschen Farbstoffzunahme nicht mehr folgen konnte. Hier wurde zunächst in einem Vorversuch die Endkonzentration des Farbstoffs ermittelt. Nach dem Einfüllen der neuen Reaktionslösung wurde dann vor dem Piperidinzusatz der Graukeil an Hand der Meßstrommel herausgezogen, bis zu einem Betrag, der 90 oder gar 95% der Farbstoff-Endkonzentration entspricht. Nach Zusatz des Piperidins wird die Zeit abgestoppt, in der der Lichtzeiger des Galvanometers die Nullmarke erreicht, bzw. passiert; nach einer Minute konnte in diesen Fällen schon der Endwert abgelesen werden. So konnten auch die sehr raschen Acylablösungen mit einer halben Umsatzzeit in Sekunden-Größenordnung mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden. Die Fehler in den RG-Konstanten der Tabellen 2 und 3 dürften bei Nitroso-form- und -chloracet-anilid mit $\pm 25\%$, bei den übrigen Nitroso-acylaminen mit $\pm 10\%$ zu veranschlagen sein. Die Fig. 2 enthält einige Meßresultate, so daß auf die Wiedergabe von Beispielen hier verzichtet werden kann.

Acylablösungen am Nitroso-acet-anilid mit verschiedenen alkalischen Reagentien

Essigester-Bestimmung

Bei den Acylablösungen mit Ätzalkalien, Kaliumcarbonat usw. in alkoholischer Lösung tritt das im Gleichgewicht befindliche Alkoholat-ion in wechselndem Ausmaß als eigentliches ablösendes Agens auf. Da der Acetylrest des Nitrosoacet-anilids dabei in Essigsäureäthylester übergeführt wird, galt es, diesen Stoff nachzuweisen und mengenmäßig zu erfassen. Dazu wurde die Reaktionslösung, bei den Versuchen mit β -Naphthol das Filtrat des Farbstoffs, zunächst neutralisiert, dann etwa 80% des Lösungsmittels über eine kleine Widmer-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird noch einmal mit doppeltem Volumen Äthanol versetzt und wieder destilliert. Den vereinigten Destillaten werden aliquote Teile für die einzelnen Bestimmungen entnommen. Die direkte Titration ergibt die als Blindwert zu berücksichtigende Essigsäuremenge des Destillats. Da der Ester im Gemisch mit Alkohol vorliegt, kann die Verseifung nur alkalisch vorgenommen werden. Zur Essigsäurebestimmung diente die Kuhn-Rothsche Methode¹⁹⁾ in der Modifikation nach T. E. S. Friedemann²⁰⁾ (Zusatz von Magnesiumsulfat). Vorversuche ergaben, daß bei der Aufarbeitungsmethode leicht zu kleine Werte erhalten werden.

¹⁹⁾ B. 66, 1274 (1933).

²⁰⁾ J. biol. Ch. 123, 161 (1938).

1. Natriumäthylat in Äthanol

2 g eines 92-pro. Nitrosokörpers (11,2 mMol wirksames Nitroso-acet-anilid) werden in 30 ccm eiskaltem abs. Äthanol gelöst, die Lösung mit 2 g β -Naphthol, dann mit 12 mMol Natriumäthylat in 20 ccm abs. Äthanol versetzt. Die tiefrote Lösung wird nach 2 Minuten Stehen bei 0° durch tropfenweisen Zusatz von Essig neutralisiert, wobei das Benzol-azo- β -naphthol auskristallisiert: 2,74 g vom Schmp. 130—131° (11,0 mMol = 98,5% d. Th.). Die Essigesterbestimmung ergibt 5,2 mMol.

Da nun das sich einstellende Säure-Basen-Gleichgewicht extrem auf der Seite von Naphtholat-ion und Alkohol liegt, erscheint es plausibel, daß sich auch das Naphtholat-anion an der Acyblösung beteiligt; das entstehende Naphthyl-acetat wird bei der Analyse nicht erfaßt. Die Ausbeute am Essigsäure-äthylester zeigt immerhin, daß die Acyblösung durch das Äthylat-ion um Größenordnungen rascher sein muß als die durch das mengenmäßig überwiegende Naphtholat.

Ein gleichartiger Ansatz wurde ohne Naphthol-zusatz durchgeführt; es wurden 6,9 mMol Essigester erhalten. Vor der Aufarbeitung wurde allerdings mehrere Stunden bis zum Abschluß der Zersetzungsreaktion bei 0° stehengelassen, wobei Wasserspuren in Gegenwart des Alkaliüberschusses schon eine Verseifung des Essigesters auslösen könnten.

Bei einem weiteren Versuch in Gegenwart von β -Naphthol aber nur mit der Hälfte der dem Nitroso-acet-anilid äquimolaren Natriumalkoholatmenge war nach 2 Minuten Stehen bei 0° die Acyblösung ebenfalls schon abgeschlossen, wie die praktisch quantitative Ausbeute am Azofarbstoff zeigt. Beim Einsatz von 1,2 mMol Natriumalkoholat auf 11,0 mMol Nitroso-acet-anilid wurden nach 2 Minuten bei 0° 9,7 mMol Azofarbstoff und 3,4 mMol Essigester erhalten. Die Farbstoffausbeute entspricht einem 88-proc. Umsatz; die Essigestermenge bleibt hinter dieser Ausbeute erheblich zurück, beträgt aber schon ein Vielfaches der eingesetzten Alkoholatmenge, so das Schema der katalytischen Acyblösung beweisend. Bei längerer Reaktionsdauer, 30 Min. bei 0°, werden auch schon mit Alkoholatmengen von weniger als 10% d. Th. bezogen auf den Nitrosokörper-Einsatz, mehr als 95-proc. Ausbeuten am Azofarbstoff erzielt.

2. Alkoholische Kalilauge

Während mit stöchiometrischen Mengen eine rasche und quantitative Acyblösung erzielt wird, bleibt die Reaktion mit Unterschluß des alkalischen Reagens unvollständig, überschreitet aber den der eingesetzten KOH-Menge entsprechenden Umsatz erheblich, wie folgende beiden Versuche zeigen mögen.

11,6 mMol aktives Nitroso-acet-anilid werden zusammen mit 2 g β -Naphthol bei 0—5° in 25 ccm abs. Äthanol gelöst und mit 1,1 ccm alkoholischer n-KOH (9,5% des Nitrosokörper-Einsatzes) versetzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren nach kurzer Zeit die hellroten Nadeln des Azofarbstoffs. Nach 10 Min. bei 0° wird abgesaugt: 2,1 g Farbstoff = 69% d. Th. bezogen auf den Nitrosokörper. Die Essigester-Bestimmung ergibt 5,4 mMol = 47% d. Th. Der über die eingesetzte KOH-Menge hinausgehende Umsatz geht also auf Kosten der Acyblösung durch Alkoholat-ion. Bei einem analogen Versuch wurden aus 17,4 mMol Nitroso-acet-anilid 1,23 mMol KOH in Gegenwart von β -Naphthol bei 0° 9,0 mMol Azofarbstoff (52% d. Th.) und 4,1 mMol Essigester (24% vom Nitrosokörper-Einsatz) erhalten.

3. Kaliumcarbonat in Äthanol

In Methyl- oder Äthylalkohol suspendiertes trockenes Kaliumcarbonat vermag den Übergang des Nitroso-acet-anilids in die Diazostufe zu katalysieren. Infolge des exothermen Zerfalls des Benzoldiazohydroxyds kommt die Nitrosokörper-Lösung auf den Carbonatzusatz hin in stürmisches Sieden. In Anwesenheit von β -Naphthol wird praktisch quantitativ der Azofarbstoff erhalten. Um den katalytischen Charakter der Acylablösung darzutun, wurde in dem nachstehend beschriebenen Versuch nur ein Bruchteil der stöchiometrischen Menge verwendet und der Versuch vor dem Abschluß der Reaktion abgebrochen.

11 mMol aktives Nitroso-acet-anilid werden in 45 ccm abs. Äthanol zusammen mit 2 g β -Naphthol gelöst und bei 0° mit 300 mg trockenem Kaliumcarbonat = 2,2 mMol mechanisch gerührt. Nach 30 Min. wird abgesaugt, der Azofarbstoff durch Auslaugen mit warmem Wasser vom Carbonat befreit und getrocknet: 7,8 mMol = 71% d. Th. Im Filtrat wurden 4,7 mMol Essigester = 43% d. Th. wie üblich nachgewiesen.

4. Kaliumcarbonat in Äthanol

11 mMol Nitroso-acet-anilid und 2 g β -Naphthol werden in 40 ccm eiskaltem Alkohol gelöst und mit 300 mg gepulvertem Kaliumcyanid 30 Min. unter Eiskühlung gerührt. Aufarbeitung ergibt 9,15 mMol Azofarbstoff = 83% d. Th. und 7,86 mMol Essigester = 71% d. Th.

5. Kaliumacetat in Äthanol

Da der Effekt viel kleiner ist als bei den bislang erwähnten Basen, wurde die Beschleunigung des Übergangs in die Diazostufe mit der azotometrischen Methodik¹⁾ gemessen. Für die Stickstoff-Freisetzung aus einer Lösung von 1,1 g Nitroso-acet-anilid und 3 g wasserfreiem Kaliumacetat in 90 ccm abs. Alkohol wird bei 25,0° eine RG-Konstante von 0,0182 min⁻¹ gemessen gegenüber 0,0115 min⁻¹ ohne Acetat-Zusatz. Verwendung von 10 g Kaliumacetat steigert die RG-Konstante auf 0,0314 min⁻¹. Die Beschleunigung durch Acylablösung beträgt also 58% resp. 173% vom Wert der intramolekularen Acylwanderung bei den beiden Versuchen mit Kaliumacetat. Geruch und Verseifungsprobe ergaben die Anwesenheit von Essigester.

6. Trimethylamin in Methanol

Der Nachweis der Acylablösung wurde durch photometrische Verfolgung der Azokupplung von Nitroso-acet-anilid mit β -Naphthol geführt. Ohne Zusatz beträgt in Methanol bei 25° die halbe Umsatzzeit 61 Min. Nach Zusatz von 1 ccm 33-proc. wäßriger Trimethylamin-Lösung zu 40 mg Nitroso-acet-anilid in 100 ccm Methanol in Anwesenheit von 200 mg β -Naphthol wird die halbe Umsatzzeit auf 18,5 Min. vermindert, wobei sich die Meßpunkte wieder gut dem Gesetz der ersten Rk.ordnung fügen. Die RG-Konstante der Acylablösung beträgt somit 0,0253 min⁻¹ bei 25°. Zugabe von Triäthylamin zur benzolischen Lösung von Nitroso-acet-anilid und β -Naphthol hat keine Beschleunigung der Azokupplung zur Folge.

6. Natriumhydroxyd in Methanol-Wasser

1,5 g eines 83,9-proc. Nitroso-acet-anilids werden in 15 ccm eiskaltem Methanol gelöst und in 20 ccm eiskalte wäßrige 2n-Natronlauge eingegossen. Nach 2 Min. Stehen im Eisbad wird eine Lösung von 1,5 g β -Naphthol in 7 ccm 2n-

Natronlauge und 15 ccm Wasser zugesetzt, worauf sich momentan der Azofarbstoff abscheidet. Nach kurzem Stehen wird scharf abgesaugt und mit Methanol-Wasser 1:1 ausgewaschen. Nach Trocknen 1,91 g Benzol-azo- β -naphthol. Die Theorie läßt 1,90 g bei quant. Umsatz erwarten; die Reaktion ist also ebenso zur Gehaltsbestimmung von Nitrosokörper-präparaten geeignet wie die sich während 24-stündigem Stehen in Methanol vollziehende Kupplung mit β -Naphthol¹⁾.

Nitroso-acyl-amine und Diazoester III

Die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Alkohol

Von Rolf Huisgen und Herbert Nakaten

(Mit 1 Figur im Text)

(Eingelaufen am 18. Juni 1951)

Eine jüngst erschienene Studie von De Los F. De Tar¹⁾ über die Reaktion von Nitroso-acet-anilid mit Methanol veranlaßt uns, Ergebnisse²⁾ über die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Alkoholen, vor allem Äthanol, mitzuteilen, die sich mit denen des amerikanischen Autors nur wenig überschneiden.

Überläßt man eine Lösung von Nitroso-acet-anilid in Äthanol bei Raumtemperatur dem Selbstzerfall, dann lassen sich anschließend aus der Lösung 63% der äquimolaren Menge an Acetaldehyd herausdestillieren und als 4-Nitro- oder 2,4-Dinitro-phenylhydrazon gravimetrisch bestimmen, wie Tab. 1 zeigt. Der Hauptweg der

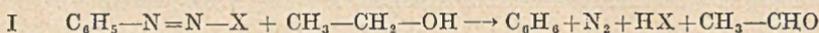
Tab. 1
Oxydation des Äthanol zu Acetaldehyd durch Diazoverbindungen

Diazoverbindung	Zusatz in Äquivalenten	Acetaldehyd als	
		4-Nitro-	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon
Nitroso-acet-anilid	—	63,0%	63%
»	1,0 K-acetat		69%
»	4,5 K-acetat	71,7%	
Benzol-diazonium-chlorid	—	9,5%	11%
»	2,0 K-acetat	71,0%	
»	2,3 K-acetat		72%
»	3,0 HCl		5%
»	6,0 HCl		5%
p-Nitro-benzol-diazonium-chlorid	—		96%
Nitroso-acet-p-nitro-o-toluidid	—		80%

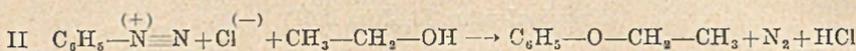
¹⁾ Am. Soc. 73, 1446 (1951).

²⁾ Der größte Teil unserer Versuche wurde schon Ende 1949 erarbeitet.

Wechselwirkung des *trans*-Benzol-diazo-acetats, das aus dem Nitroso-acet-anilid durch intramolekulare Acylwanderung hervorgeht, mit dem Lösungsmittel ist somit eine Dehydrierung des Alkohols nach dem Bruttoschema I ($X = O-CO-CH_3$).



Einem entsprechenden Schema gehorcht auch die Umsetzung des *Benzol-diazonium-chlorids* mit Äthanol, wie schon P. Griess³⁾ fand. Nach Versuchen von H. H. Hodgson und A. Kershaw⁴⁾ setzen sich allerdings nur 9,5% des Einsatzes in dieser Redoxreaktion um (die Werte von 9,5 und 11% der Tab. 1 liefern eine Bestätigung). Neben diesen Weg tritt als Hauptreaktion die von A. Hantzsch und E. Jochem⁵⁾ näher untersuchte Austauschreaktion II. Der



polare Mechanismus der letzteren Reaktion, die vielleicht ein Gegenstück zur S_N1 -Substitution der aliphät. Reihe ist, dürfte wohl außer Zweifel stehen; es handelt sich um die Analogie zur „Phenol-verkochung“ der Diazoniumsalze in wäßrigem Medium.

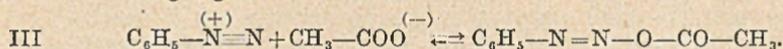
Die Förderung der Reaktion I beim Übergang vom Diazoniumkation zum kovalenten Benzol-diazo-acetat legt den Gedanken nahe, daß bei der Reaktion des Benzoldiazonium-chlorids mit Alkohol die Wege I und II nicht Simultanreaktionen des Diazoniumkations sind, sondern daß der polare Austausch gegen Alkoxy der Reaktionsweise des freien Kations entspricht, die Redoxreaktion aber den bevorzugten Zerfallsweg der koval. Diazoverbindungen darstellt; in dieser Weise sind I und II schon oben formuliert. Im System Diazonium-chlorid + Alkohol wird man dann für Reaktion I kleine Mengen des koval. Benzoldiazo-hydroxyds oder vielleicht auch des Diazo-äthers verantwortlich machen dürfen. Beim Zerfall des Diazonium-chlorids in Alkohol ist das Medium zunächst neutral, wird dann aber zunehmend salzsauer. Da Mineralsäure die Dissoziation der koval. Diazoverbindungen stark fördert, ließen wir die Reaktion in einem von Beginn an salzsauren Medium ablaufen. Die Ausbeute von nur 5% Acetaldehyd (Tab. 1) verrät eine merkliche Verminderung des Umsatzes nach I. Der geringe Abfall der RG-Konstante des Zerfalls bei Salzsäurezusatz (Tab. 2) geht auf die gleiche Ursache zurück. Evtl. geht der Rest der Redoxreaktion sogar auf Kosten eines koval. Diazochlorids $C_6H_5-N=N-Cl$ als zerfallsfähiger Stufe. Zu ähnlichen Konsequenzen bezüglich der beiden Zerfallswege kommt auch De Tar¹⁾.

³⁾ A. 137, 69 (1866).

⁴⁾ Soc. 1930, 2784.

⁵⁾ B. 34, 3337 (1901).

Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob das koval. Benzol-diazo-acetat auch von der Seite des Benzol-diazoniumsalzes aus zugänglich ist nach



Tatsächlich führt der Zusatz von überschüssigem Alkali-acetat zur alkoholischen Lösung des Benzol-diazonium-chlorids zu einer Förderung der Alkohol-Oxydation nach I, wie die Ausb. von 71 resp. 72% d. Th. an Acetaldehyd zeigen. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, überließen wir auch Nitroso-acet-anilid in

Tab. 2
Zerfallsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen
(Jeweils 0,63 mMol Benzol-diazonium-chlorid in 30 cem Lösungsmittel)

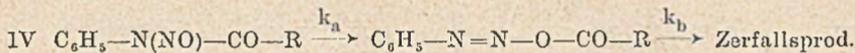
Lösungsmittel	Zusatz	Temp.	Zerfalls-RG	
			HZ	k · min. ⁻¹
Äthanol abs.	—	15°	565 min	0,00128
»	8 mMol HCl	15°	585 min	0,00123
»	1,0 mMol K-acetat	15°	12 sec	3,5
»	10,0 » »	15°	3,3 sec	12,6
90%-Äthanol	0,7 » Na-acetat	15°	5,1 min	0,136
Methanol abs.	—	20°	252 min	0,00274
»	1,3 mMol K-acetat	20°	7,3 min	0,095
»	10 » »	20°	63 sec	0,660
Wassor	—	15°	907 min	0,000764 ⁶⁾
»	1,2 mMol Na-acetat	15°	702 min	0,000986
»	30 » K-acetat	15°	430 min	0,00161

einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat dem Zerfall, erhielten in guter Übereinstimmung Acetaldehyd-Ausbeuten von 72 und 69% in zwei Versuchen.

Da der Acetatzusatz den Zerfallsweg II über das Diazonium-ion nicht beeinflusst, lediglich I fördert, war eine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit zu erwarten. Zur RG-Messung bedienten wir uns der photometrischen Methode. Der Zerfallslösung wurden zu definierten Zeiten aliquote Teile entnommen und zu mit Acetat gepufferter alkohol. β -Naphthol-lösung gegeben. Die photometrische Bestimmung des Azofarbstoffs ermöglicht es, den zeitlichen Abfall in der Konzentration des Diazoniumsalzes zu verfolgen. Die für den Zerfall des Diazonium-chlorids in Äthanol bei 15° erhaltene RG-Konstante (Tab. 2) stimmt mit dem Resultat der azotometrischen Messung nach H. A. H. Pray⁶⁾ gut überein. Der Acetatzusatz hat, wie Tab. 2 zeigt, eine Erhöhung der Zerfallskonstanten um mehr als 3 Zehnerpotenzen zur Folge.

⁶⁾ J. Phys. Chem. 30, 1417 (1926).

Die Zerfallsgeschwindigkeit des aus Nitroso-acyl-anilid erhältlichen Benzol-diazo-esters ist nicht direkt meßbar; für ihre Größe kann lediglich eine untere Schwelle angegeben werden.



In einer alkoholischen Lösung von Nitroso-acet-anilid erfolgt das Verschwinden des kupplungsfähigen Materials, wie oben photometrisch bestimmt, im Tempo der intramolekularen Acylwanderung.

In IV muß also $k_a \ll k_b$ sein. Liegen in einer zweistufigen Reaktionsfolge die beiden RG-Konstanten in gleicher Größenordnung, so zeigt die Gesamtreaktion eine deutliche Induktionsperiode. Die Meßpunkte für den Zerfall des Nitroso-acet-anilids in Äthanol bestimmen eine Reaktion erster Ordnung ohne jegliche Induktionszeit, obwohl unsere „Restmethode“ eine solche gut erfassen sollte⁷⁾. Das Nitroso-isobutyryl-anilid, bei dem k_a rund 20-mal größer ist als beim Nitroso-acet-anilid, zeigt beim Zerfall in Äthanol bei 15° eine eben erkennbare Induktionsperiode von etwa 0,5 Min., was auf eine RG-Konstante der Folgereaktion vom 20–30-fachen Wert schließen läßt; k_b würde also für Benzol-diazo-isobutyryl-ester etwa bei $1,5 \text{ min}^{-1}$ liegen, womit die Zerfalls-Größenordnung des aus dem Diazoniumsalz mit Acetat bereiteten Diazoesters erreicht ist.

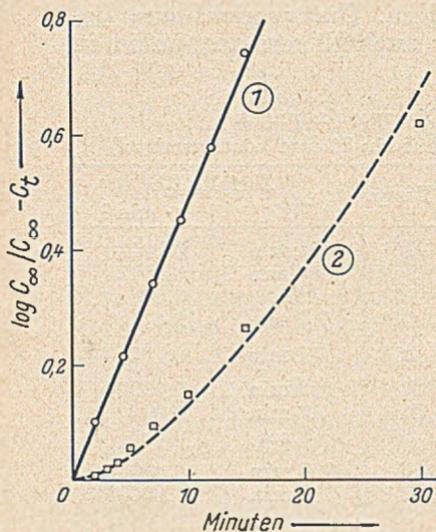


Fig. 1

- 1 Azokupplung des Nitroso-isobutyryl-anilids mit β -Naphthol in Methanol bei 20°
- 2 Zerfall des Nitroso-isobutyryl-anilids in Methanol bei 20°

reicht ist. Diese Übereinstimmung in Zerfalls-RG und Oxydationsvermögen gegenüber Alkohol legt die Identität des auf den beiden Wegen III und IV erhaltenen Benzol-diazoesters nahe.

Interessant sind die unterschiedlichen Zerfallsgeschwindigkeiten des Diazoesters in Äthanol, Methanol und Wasser. In Methanol wird bei 20° für das System Diazoniumchlorid + 2 Äquiv. Kaliumacetat eine Halbwertszeit von 7,3 Min. gemessen, die bei Verwendung eines 16-fachen Acetat-Überschusses auf 63 Sek. absinkt.

⁷⁾ Die azotometrische Methodik ist hier nicht verwendbar; die auch bei starker Rührung nicht ganz zu vermeidende Stickstoffübersättigung täuscht hier immer Induktionszeiten vor, die bei der Auswertung der Kurven abgeschnitten werden müssen.

Diese Abhängigkeit von der Acetat-Konzentration zeigt, daß die geringere Zerfalls-R.G. in Methanol von einer im Vergleich mit Äthanol geringeren Gleichgewichtskonzentration des Diazoesters im Schema III herrührt. Die Fig. 1 zeigt, daß sich ein solches Dissoziationsgleichgewicht auch von der Seite des koval. Diazoesters aus einstellt. Nitroso-isobutyryl-anilid lagert sich in Methanol bei 20° mit einer Halbwertszeit von 6,5 Min. in den Diazoester um, wie die direkte photometr. Messung der Azokupplung zeigt. Der Zerfall dieses Diazoesters in Methanol, mit der „Restmethode“ verfolgt, ist langsamer und zeigt eine ausgeprägte Induktionsperiode (quadrat. Meßpunkte in Fig. 1). Die gestrichelte Kurve der Fig. 1 ist die für das Zweistufensystem IV mit dem Wertepaar $k_a = 0,1065$ und $k_b = 0,0900 \text{ min}^{-1}$ berechnete⁸⁾. Das Diazo-isobutyryl zerfällt demnach in Methanol bei 20° mit einer Halbwertszeit von 7,7 Min., womit sich auch hier wieder die Übereinstimmung der Zerfalls-R.G. der auf den beiden Wegen bereiteten Diazoester ergibt.

Noch extremer ist die Lage des Ionisationsgleichgewichtes III in Wasser, wo auch ein 50-facher Acetat-überschuß eine nur unbedeutende Zerfallsbeschleunigung des Benzol-diazonium-chlorids auslöst. Diese Beschleunigung dürfte sogar gar nicht auf Kosten des Diazoesters gehen, sondern über das nach



entstehende Benzol-diazo-hydroxyd erfolgen. Das kovalente Benzol-diazo-acetat in Benzol vermag sich sogar mit der ionisierten Form in der wäßrigen Phase ins Gleichgewicht zu setzen. Der Zerfall von Nitroso-acet-anilid in Benzol wird nämlich verzögert, wenn man mit einer wäßrigen Phase durch Rühren intensiv mischt; die Halbwertszeit der Stickstoffentwicklung bei 25° steigt dabei von 63 auf 185 Min. Der Zerfall erfolgt dabei über den Anteil in der Benzolphase. Auch hier ist zu vermuten, daß nicht das Diazoacetat, sondern das Diazohydroxyd in Analogie zur Gomborg-Reaktion⁹⁾ aus Wasser in die Benzolphase eingeschüttelt wird.

Die vom Lösungsmittel abhängige Lage des Ionisationsgleichgewichtes III dürfte stärker noch als von der Dielektrizitätskonstanten, die für Methanol und Äthanol nur wenig verschieden ist, von der Eignung des Lösungsmittels zur Ionen-Solvatation bestimmt werden.

⁸⁾ Zerfallsgleichung: $[\text{N}_2] = 1 + \frac{k_b}{k_a - k_b} e^{-k_a t} - \frac{k_a}{k_a - k_b} e^{-k_b t}$; die Ab-

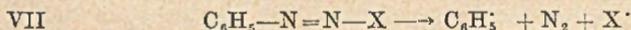
hängigkeit der Lage des rasch eingestellten Ionisationsgleichgewichtes von der Konzentration wird dabei vernachlässigt.

⁹⁾ M. Gomborg und W. Bachmann, Am. Soc. **46**, 2339 (1924); M. Gomborg und J. C. Pernert, Am. Soc. **48**, 1372 (1926); W. S. M. Grieve und D. H. Hey, Soc. **1938**, 108; J. Elks, J. W. Haworth und D. H. Hey, Soc. **1940**, 1284.

Das klassische Verfahren der reduktiven Desaminierung durch Kochen der Diazoniumsalze mit Alkohol liefert besonders bei den nitrierten und halogenierten Diazoniumsalzen gute Ausbeuten. Durch mesomeren und induktiven Effekt wird hier der Elektronenmangel am Diazoniumkation so gesteigert, daß ein Übergang in die koval. Diazoverbindung und deren Reaktion nach I wesentlich erleichtert sein dürfte. Die Prüfung, ob sich bei den anderen Diazoniumsalzen, wo, wie bei der Stammsubstanz, Weg II der beherrschende ist, durch Acetatzusatz die Redoxreaktion I fördern läßt, hat bereits positive Ergebnisse gezeitigt und verspricht eine präparative Erweiterung¹⁰⁾ der Griess-Reduktion.

Bei diesen Versuchen stellte sich allerdings auch heraus, daß die Redoxreaktion mit Alkohol nicht sauber nach I verläuft. De Tar¹⁾ bestimmte in methanolischen Zerfallslösungen von Benzoldiazoacetat nach einer spektrophotometr. Methode Anisol und Benzol, erhielt Benzol ausbeuten von nur 25–54%. Auch die starke Verfärbung der Reaktionslösungen weist auf Nebenreaktionen hin. Bei der Reaktion von Nitroso-acet-anilid in Äthanol in Gegenwart von Kaliumacetat wurden wir auf einen solchen Nebenweg aufmerksam. Während in dem genannten System bei gleichzeitiger Anwesenheit von β -Naphthol eine quant. Ausbeute am Azofarbstoff erhalten wird, also sicherlich das ganze eingesetzte Material die Diazostufe passiert, bleibt beim Versuch ohne Naphthol die Stickstoff-Freisetzung erheblich hinter dem Einsatz zurück. Aus der Lösung scheiden sich in 15-proc. Ausbeute farblose Kristalle aus, die beim Erhitzen explodieren, kein Kupplungsvermögen besitzen, Alkohol gegenüber eine schwache Oxydationswirkung entfalten. Die Analyse sichert die Bruttoformel $C_8H_8O_3N_3K$. Da sich die zugrunde liegende Säure vom Nitroso-acet-anilid um ein Plus von HNO unterscheidet, das Ausgangsmaterial aber einen positiven Nitrosylrest enthält, muß an der Bildung auch noch eine Molekel Alkohol als Reduktionsmittel beteiligt sein. Wir vermuten in der Verbindung das Kaliumsalz eines Oxytriazens der Formel VI oder ein Stellungsisomeres davon. Auf $C_6H_5-N=N=N-OK$ die Reaktionen und den Bildungsweg sei erst VI $\begin{array}{c} | \\ O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ eingegangen, wenn die Synthese auf einem durchsichtigen Wege gelungen ist. Ohne Zusatz von Kaliumacetat läßt sich die Verbindung übrigens nicht fassen, da es der Stabilisierung der unbeständigen Säure durch Salzbildung bedarf.

Wie hat man nun den Mechanismus der Redoxreaktion I aufzufassen? Auf W. A. Waters¹¹⁾ geht der Gedanke zurück, die durch Diazoverbindungen ausgelösten Oxydationsreaktionen dem Wirken freier Radikale zuzuschreiben, die beim Zerfall der Diazoverbindung nach VII entstehen. De Tar¹⁾ deutet nun entsprechend die Reaktion I als Dehydrierung des Alkohols mittels

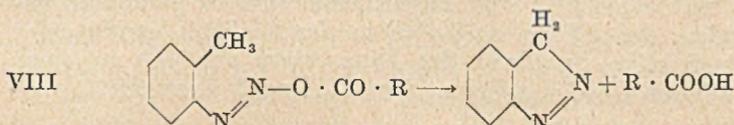


¹⁰⁾ Diplomarbeit A. Fricker, Tübingen 1951.

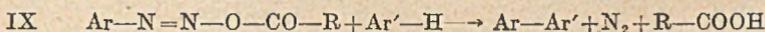
¹¹⁾ Soc. 1937, 2014.

der freien Radikale Phenyl und Acetoxyl. Abgesehen von dem völligen Fehlen der typischsten Reaktion des Acetoxyls, der von der Kolbe-Elektrolyse her bekannten Decarboxylierung, läßt sich diese Anschauung durch Kombination kinetischer und präparativer Befunde leicht ad absurdum führen.

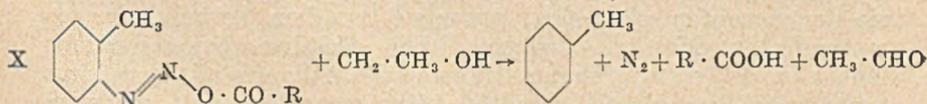
o-Toluol-trans-diazoester vermag nach VIII innermolekular gegen die o-ständige Methylgruppe zu kuppeln, wobei Indazol und Essig-



säure entstehen, eine Reaktion, zu der das Diazonium-kation nicht befähigt ist. Die Indazolausbeuten betragen, etwa in Chloroform, 90% d. Th., gleichgültig ob man den o-Toluol-diazoester durch spontane Acylwanderung aus Nitroso-acyl-o-toluidid¹²⁾ oder durch Umsatz von o-Toluol-diazoniumchlorid mit Tetramethylammonium-acetat bereitet. Es entspricht nun allgemeiner Erfahrung, die wir auch bei Diazoestern bestätigt fanden, daß polare Reaktionen wie die Azokupplung durch polare Solventien gefördert werden, also etwa in Alkohol rascher als in Benzol oder Chloroform ablaufen. Die innermolekulare Kupplung nach VIII erfolgt schwerer als die normale Azokupplung, so daß letztere beim Zusatz von β -Naphthol der Reaktion VIII erfolgreich Konkurrenz bietet. Immerhin zeigt die schon im unpolaren Solvens erhaltene 90-proc. Indazol-Ausbeute, daß diese innermolekulare Kupplung des Diazoesters um Größenordnungen schneller ist als die typische Wechselwirkung mit dem aromatischen Lösungsmittel¹³⁾, die nach IX zu dessen Arylierung führt. Dem allgemeinen Lösungsmiteleinfluß entgegen



erhält man nun in Alkohol nur 10% Indazol; die 60–80-proc. Ausbeuten an Acetaldehyd und die große Menge des freigesetzten Stickstoffs deuten auf das erhebliche Ausmaß der Redoxreaktion



mit Äthanol nach X hin. Auch hier stimmen wieder die auf den beiden Wegen erhaltenen Diazoester überein, wie der Vergleich der

¹²⁾ P. Jacobson und L. Huber, B. 41, 660 (1908).

¹³⁾ R. Huisgen und G. Horeld, A. 562, 137 (1949), dort weitere Literatur.

Tabellen 3 und 4 lehrt. Die reduktive Spaltung des o-Toluol-diazoacetats ist also rund 10-mal rascher als der Indazolringschluß. Radikal-Dissoziationen sind in ihrer Geschwindigkeit praktisch kaum vom Lösungsmittel abhängig; in polaren Solventien pflegen polare Mechanismen ihnen häufig den Rang abzulaufen. Da in Benzol und Chloroform VIII viel schneller ist als ein evtl. Zerfall des Diazoacetats in Radikale, kann die Reaktion X in Alkohol unmöglich mit einer primären Dissoziation in freie Radikale gedeutet werden. *Der Alkohol muß aktiv an der Reaktion beteiligt sein*, muß die reduktive Spaltung des Diazoesters auslösen in einer Reaktion, die die Geschwindigkeit von VIII noch übertrifft!

Tab. 3
Versuche mit Nitroso-benz-o-toluidid

Lsm.	%-Indazol	%-N ₂	Bemerkungen
Chloroform	92		
Äthanol abs.	9	74	61% Acetaldehyd 96% Benzoesäure
Methanol	10	86	
»	9	80	Zusatz von Na-benzoat
Isopropanol	48	45	41% Aceton
tert. Butanol	95	5	
Eisessig	0	100	o-Kresyl-acetat

Tab. 4
Versuche mit o-Toluol-diazonium-salz

Lsm.	Zusatz	%-Indazol	Andere Rk.prod.
Chloroform	(CH ₃) ₂ N-acetat	87	10% Azoindazol (XI)
Methanol	K-acetat	9	
Äthanol	»	11	81% Acetaldehyd
tert. Butanol	(CH ₃) ₂ N-acetat	82	11% Azo-indazol
Eisessig		0	
Wasser ¹⁴⁾		0	o-Kresol

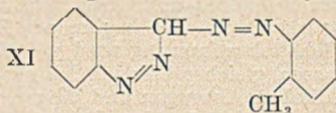
Damit soll die bei allen Redoxreaktionen naheliegende formale Rolle des Radikals als Reaktionsträger nicht in Frage gestellt werden. Die Experimente sprechen nur gegen eine spontane Dissoziation in *freie Radikale*. Wenn Radikale auftreten, dann steht für sie der Acceptor schon fest, bevor sie aus dem Verband der ursprünglichen Molekel austreten. Die Geschwindigkeitsbefunde lehren ja, daß erst durch das Anbieten des Äthanol als Reaktionspartner die Homolyse¹⁵⁾ des Diazoesters ausgelöst wird, wobei es

¹⁴⁾ E. Nölting, B. 37, 2556 (1904).

¹⁵⁾ Dieser auf C. K. Ingold zurückgehende Terminus kennzeichnet die neutrale Lösung einer Bindung unter Teilung des Elektronenpaars. Da der Begriff nichts über das Schicksal der Bruchstücke aussagt, erscheint seine Verwendung hier zweckmäßig.

sicher gleich zu einer „paarigen“ Dehydrierung des Alkohols kommt. Auch darin unterscheidet sich ein solcher Mechanismus vom Wirken freier Radikale, die die zu ihrer Absättigung erforderlichen Wasserstoffatome natürlich einzeln aus dem Solvens heraus schlagen würden und u. a. zum Auftreten von Glykolen oder gar zur Ausbildung von Radikalketten führen müßten; das sind aber Reaktionen, für deren Ablauf uns der Zerfall der Diazoester in Alkohol keinerlei experimentellen Anhaltspunkt liefert.

Eine Möglichkeit, unsere Auffassung der Reaktion mit Äthanol zu prüfen, sehen wir in der Variation der Alkoholkomponente. In Methanol ist die Indazolausbeute ähnlich gering wie in Äthanol. In Isopropanol teilt sich der o-Toluol-diazoester etwa hälftig zwischen den Wegen VIII und X auf, wie die Ausbeuten an Indazol, Stickstoff und Aceton zeigen. Im tert. Butanol ist die energetisch bevorzugte paarige Dehydrierung nicht mehr möglich. Einen Radikalzerfall dürfte das in keiner Weise beeinflussen, während die aktive Auslösung des Zerfalls durch das Lösungsmittel hier ausscheidet. Tatsächlich entsteht in tert. Butanol praktisch ausschließlich Indazol (Tab. 3 und 4); bei der Einwirkung von Tetra-methylammonium-acetat auf o-Toluol-diazonium-chlorid kuppelt ein kleiner Teil des Diazoesters mit dem schon gebildeten Indazol zu XI weiter.



Auf die Bedeutung des Indazolringschlusses für das Problem der Konfigurationsbestimmung der Diazoester wird demnächst näher eingegangen.

Wir haben der Erörterung des Mechanismus der Redoxreaktion der Diazoverbindungen mit Alkohol hier Raum gegeben, weil wir glauben, daß hier kein Spezialfall vorliegt, sondern daß bei zahlreichen Lösungsreaktionen angeblich freier kurzlebiger Radikale das Adjektiv *frei* zu streichen ist. Hat doch auch die Analyse des thermischen Zerfalls der Diacyl-peroxyde nach H. Wieland¹⁶⁾ sowie die Untersuchung der Phenylierungsreaktion aromatischer Verbindungen mit Benzol-diazo-acetat (IX)¹³⁾ zur Ablehnung freier Radikale als Zwischenstufen geführt! Auch in einer jüngst erschienenen Arbeit von M. S. Kharasch¹⁷⁾ findet sich der Hinweis, daß es gar keinen Sinn hat, von den Reaktionen eines freien Radikals zu sprechen, ohne gleich den Generator anzugeben, aus dem es hervorgeht.

Fräulein L. Krause unterstützte uns bei den kinetischen Messungen. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für eine Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet.

¹⁶⁾ Mit G. Rasuwajew, A. 480, 157 (1930).

¹⁷⁾ Mit A. Fono und W. Nudenberg, J. org. Ch. 16, 105 (1951).

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Nitroso-acyl-amine und Diazoniumsalze

Nitroso-isobutyr-anilid. 0,5 g reines, bei 105° schmelzendes Isobutyr-anilid werden in 0,8 ccm Eisessig und 0,4 ccm Acetanhydrid gelöst und bei 0° mit nitrosen Gasen (Überschuß an NO) gesättigt. Nach dem Einwerfen kleiner Eisstücke kristallisiert der Nitrosokörper in blaßgelben Nadeln, die scharf abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen werden. Beim Trocknen, auch bei 0° i. V., bekommt das Präparat rasch braune Stellen und verpufft nach kurzer Zeit spontan. Für die kinetischen Messungen wurde das frisch bereitete, nur abgepreßte Präparat verwendet.

Nitroso-benz-o-toluidid. Die Vorschrift¹²⁾ wurde folgendermaßen verbessert: 20 g Benz-o-toluidid werden in 120 ccm Eisessig und 50 ccm Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst, unter Schütteln rasch abgekühlt, wobei sich ein Teil der Benzoylverbindung wieder kristallin ausscheidet. Bei 0° wird durch nicht zu rasches Einleiten von HNO₃-freien nitrosen Gasen das Benz-o-toluidid in Lösung gebracht. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis die Lösung tiefgrün ist. Dann wird das Acetanhydrid durch Einwerfen von Eis hydrolysiert, wobei der Nitrosokörper meist schon durchkristallisiert. Nach einstündigem Stehen und Behandeln mit insgesamt 180 g Eis plus Eiswasser wird abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und i. V. über Schwefelsäure in der Kälte getrocknet, wobei man den Exsikkator tunlichst schon im Eisschrank vorkühlt. Das Nitroso-benz-o-toluidid, dessen Ausbeute gewichtsmäßig dem eingesetzten Benz-toluidid entspricht, ist ein hellgelbes mikrokrist. Pulver, das mehrere Tage i. V. bei 0° aufbewahrt werden kann. Die beginnende Zersetzung verrät sich in einer Verfärbung. Die Gehaltsbestimmung wird wie üblich vorgenommen durch 24-stündiges Stehenlassen gleicher Mengen Nitrosokörper und β -Naphthol im 15-fachen Gewicht Alkohol, Absaugen und Wägen des o-Toluol-azo- β -naphthols. Bei sorgfältigem Arbeiten beträgt der aktive Gehalt 90—96%.

Benzoldiazoniumchlorid wird nach A. Hantzsch und E. Jochem⁵⁾ dargestellt. Beim Zusatz von Äther zur Eisessiglösung erhält man leicht ein öliges Produkt. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn man das Öl nach dem Abgießen der überstehenden Lösung mit wenig wasserfreiem Tetrahydrofuran digeriert, wobei das Diazoniumchlorid sofort durchkristallisiert, das anschließend mit abs. Äther verrieben und abgesaugt wird. Für die kinetischen Bestimmungen verwenden wir mehrfach aus abs. Methanol und abs. Äther umgelöste reinweiße Präparate, die sich bei 0° i. V. wochenlang ohne Zersetzung halten.

o-Toluol-diazonium-chlorid wird auch mit der Eisessig-Tetrahydrofuran-Methode dargestellt, jedoch muß wegen der großen Löslichkeit in sehr konz. Lösung zweckmäßig bei 10—20° diazotiert werden. Farblose Kristalle, sehr hygroskopisch.

Nitroso-acet-p-nitro-o-toluidid wird aus Acetyl-p-nitro-o-toluidin mit Nitrosylchlorid nach der bewährten Methode von H. France, I. M. Heilbron und D. H. Hey¹³⁾ erhalten. Nach Umlösen aus Benzol-Petroläther zeigen die blaßgelben Kristalle Zersetzungspunkt gegen 90°. Sehr gut an der Luft bei Raumtemperatur haltbar.

Oxydation des Äthanol mit Diazoverbindungen Bestimmung des Acetaldehyds

1. Als 4-Nitro-phenylhydrazon. 1,64 g eines 92-proc. Nitroso-acet-anilids werden in 40 ccm abs. Äthanol 24 Stunden bei Raumtemperatur dem Zerfall überlassen. Der Kolben ist über eine kurze Kolonne mit einem Kühler verbunden, dessen Vorstoß in eine Lösung von 1,5 g p-Nitro-phenylhydrazin in 5 ccm 2n-

¹³⁾ Soc. 1940, 369.

Salzsäure und 20 ccm Äthanol eintaucht. Nach beendeter Zersetzung wird die Lösung im Kolben bis auf 10 ccm in die Vorlage abdestilliert, noch einmal mit 10 ccm frischem Alkohol versetzt und erneut destilliert. Durch vorsichtigen Wasserzusatz leitet man im Destillat die Kristallisation des Acetaldehyd-nitrophenyl-hydrazons ein, die durch Abdestillieren des Alkohols i. V. vollständig wird. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen 1,036 g Hydrazon vom Schmp. $125^{\circ} = 63,0\%$ d. Th. Erst mehrfaches Umlösen führt zum Schmp. der Lit. von $128,5^{\circ}$.

Bei der Zersetzung der Diazoniumsalze in neutraler oder saurer Lösung wird gleich zum Sieden erhitzt.

2. Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Diese Methode ist für Versuche im Kleinmaßstab geeignet. 64 mg eines Benzol-diazonium-chlorids von 95% wirksamem Gehalt werden in 5 ccm abs. Äthanol gelöst und mit 100 mg wasserfreiem Kaliumacetat versetzt. Apparatur ist die gleiche wie oben. Als Reagens dient die Lösung von Dinitro-phenyl-hydrazin in wäßriger n-Salzsäure. Das beim Eindestillieren von Acetaldehyd-Äthanol sofort auskristallisierende Hydrazon wird nach kurzem Absitzen abgesaugt, gewaschen, bei 100° getrocknet: 70 mg = 72% d. Th. Der Schmp. des gefällten Materials liegt bei $140-150^{\circ}$. Auf gleiche Weise wurden sämtliche Bestimmungen der Tab. 1 durchgeführt; Gehaltsbestimmungen der Nitroso- und Diazopreparate gingen stets voraus.

Messung der Zerfallsgeschwindigkeit der Diazo- verbindungen in den Alkoholen

Zur Charakterisierung der Restmethode, mit der die Ergebnisse der Tab. 2 erhalten wurden, sei ein Beispiel beschrieben:

90 mg reines Benzol-diazonium-chlorid werden in 30 ccm reinem, wasserfreiem Methanol gelöst und in einem Meßkolben in den auf $20,00 \pm 0,01^{\circ}$ eingestellten Thermostaten eingebracht. Nach den unter a angegebenen Reaktionszeiten werden jeweils 2 ccm in 20 ccm methanolischer Kupplungslösung einpipettiert, die 1-proc. an β -Naphthol und 0,4-proc. an Natriumacetat ist. Nach mehrstündigem Stehen der Kupplungslösungen wird die Konzentration an Benzol-azo- β -naphthol photometrisch ermittelt, so wie es in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde. Da eine Verfärbung der Zerfallslösungen nicht auftritt, erübrigt sich eine diesbezügliche Korrektur.

	a	b	c	d	e
	0	16,05	203,1	1,00	
	90	12,83	157,1	1,29	2,83
	185	10,14	121,0	1,68	2,80
	340	6,84	80,2	2,54	2,74
	425	5,48	63,9	3,18	2,72
	491	4,57	52,8	3,85	2,74
	590	3,58	4,9	4,96	2,72
	623	3,29	37,8	5,37	2,70

a = Reaktionszeit in Minuten; b = Skalenteile des Kortüm-Photometers; c = Farbstoff-Konzentration in mg/l; d = c_0/c_t ; e = $k \cdot 10^3 \cdot \text{min}^{-1} = \ln(c_0/c_t)/t$.

Viel weniger genau sind die recht großen Zerfallskonstanten in den Alkoholen bei Acetatzusatz zu bestimmen. Das Probeziehen in der oben angegebenen Weise ist wegen der raschen Stickstoffentwicklung in der ersten Minute der Reaktion noch nicht möglich. Da die Halbwertszeit in Sekundengrößenordnung liegt, verfahren wir folgendermaßen:

Lösung A = 76 mg Benzol-diazonium-chlorid in 190 ccm abs. Äthanol; Lösung B = 36 mg Kaliumacetat in 30 ccm abs. Alkohol; Lösung C = 1,2 g β -Naphthol und 0,6 g Kaliumacetat in 60 ccm Alkohol. Je 15 ccm der Lösung A wurden in 50 ccm-Flaschen mit Schliffstopfen in den auf 15° einregulierten

Thermostaten eingestellt. Die Nullkonzentration an Diazoniumsalz wird ermittelt durch Versetzen mit 5 ccm Alkohol und 5 ccm C und anschließende photometrische Farbstoff-Bestimmung. Durch Zugabe von 5 ccm B zu den A-Proben wird der Zerfall über das Diazo-acetat eingeleitet. Nach den mit der Stoppuhr gemessenen Reaktionszeiten wird der Zerfall durch Zugabe von 5 ccm C unterbrochen; die ganze noch vorhandene Diazoverbindung kuppelt unmeßbar rasch mit dem Naphthol. Die Eigenfärbung der Zerfallslösung kann wegen der Geschwindigkeit der Reaktion nicht zeitlich verfolgt werden. Die in einer Blindprobe ohne Naphtholzusatz nach einer Stunde beobachtete Färbung wird von der Extinktion der Farbstofflösungen als Blindwert abgezogen. Aber auch dann fügen sich die Meßwerte nicht sauber dem monomolekularen Geschwindigkeitsgesetz. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird mit steigender Reaktionszeit beträchtlich kleiner. Die Meßwerte legen nahe, daß ein Teil der Diazoverbindung in eine Stufe X übergeht, die langsamer zerfällt, respektiv langsam wieder Diazonium-ion freigibt, das dann via Diazo-acetat dem Zerfall unterliegt. Möglicherweise ist die Stufe X der Benzol-diazo-äthyläther. Für die Ermittlung der Zerfallskonstanten wurden hier nur die Meßpunkte für Reaktionszeiten unterhalb der dreifachen Halbwertszeit herangezogen.

Für sämtliche Messungen der Tab. 2 wurden wasserfreie Lösungsmittel verwendet; die Präparate von Alkali-acetaten waren sorgfältig getrocknet.

Nitroso-acet-anilid und Kalium-acetat in Äthanol C₈H₈N₃O₃K (VI)

Bei den Versuchen zur Acylablösung mit Kaliumacetat in Äthanol fiel erstmalig auf, daß die Stickstoffausbeute beim Zerfall des Nitroso-acet-anilids um rund 20% hinter dem Wert, der ohne Kalium-acetat-Zusatz erhalten wurde, zurückblieb. Am Ende der Reaktion hatte sich ein farbloses Salz ausgeschieden, das man nach folgender Methode rationeller gewinnt:

25 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat werden in 250 ccm abs. Äthanol gelöst. In die auf 0° abgekühlte Lösung trägt man 25 g Nitroso-acet-anilid ein, das sich beim Umschütteln zum größten Teil löst. Nachdem man die Luft im Kolben gegen Stickstoff verdrängt hat, läßt man unter gelegentlichem Umschütteln 6 Tage im Eisschrank stehen. Die farblose Kristallisation wird abgesaugt und besteht aus einem Gemisch des oben angegebenen Kaliumsalzes und saurem Kalium-acetat. Durch Digorieren mit warmem Äthanol läßt sich letzteres glatt herauslösen. Der Rückstand beträgt nach Trocknen an der Luft 3—4 g.

Das Kaliumsalz kristallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen, ist in organischen Solventien unlöslich mit Ausnahme von warmem Methanol, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen gegen 200° Zerfall unter Verpuffung. Zur Analyse gelangt ein aus Methanol umgelöstes Präparat. Bei der CH-Analyse ließ sich trotz des Zusatzes von Chromsäure die Verpuffung nicht vermeiden; die Werte schwanken daher etwas. Die Kaliumbestimmung wurde gravimetrisch im dg-Maßstab durch Fällung als Kalium-bortetraphenyl¹⁹⁾ vorgenommen. Die Acetylbestimmung wurde einmal unter den üblichen Bedingungen in starker Schwefelsäure vorgenommen; die Kontrollbestimmung mit nur n-H₂SO₄ liefert den gleichen Wert. Der Acetylrest findet sich also in sehr leicht lösbarer Bindung.

C ₈ H ₈ N ₃ O ₃ K (233,18)	Ber. C 41,17	H 3,46	N 18,02
	Gef. » 42,17; 41,84	» 3,97; 3,92	» 17,96; 17,90
	Ber. K 16,77	Acetyl 18,45	
	Gef. » 16,74; 16,50	» 18,5; 18,4	

¹⁹⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Raff, A. 563, 110 (1949).

Die neutrale Reaktion der wäßrigen Lösung zeigt, daß es sich um das Salz einer starken Säure handelt. Die Säure selbst läßt sich nicht fassen; beim Versetzen mit Mineralsäure tritt bald Verfärbung und Stickstoffentwicklung auf. Die quantitative Stickstoff-Messung im Azotometer bei der Reaktion des Kaliumsalzes mit Eisessig liefert 16,53 und 16,39% in 2 Versuchen; das sind rund 90% des Stickstoffgehaltes der Verbindung. Mit konz. Schwefelsäure tritt Verpuffung ein. Ammoniakalische Silberlösung wird von dem K-Salz reduziert.

Die mit Essigsäure in Freiheit gesetzte Säure entfaltet gegen Alkohol Oxydationsvermögen. Die Ausbeute an Acetaldehyd, bestimmt nach der S. 190 beschriebenen Methode, beträgt 28% berechnet auf molaren Umsatz. Die Lieberman n-Reaktion zeigt das Farbenspiel hellgrün, dunkelgrün, beim Verdünnen mit Wasser in braun umschlagend. Die angesäuerte Lösung des Kaliumsalzes färbt Jodkali-Stärke-Papier.

Folgende Versuche werfen einiges Licht auf den Bildungsweg. Beim Umsatz von 600 mg eines 92,5-proc. Nitroso-acet-anilids mit 1 g β -Naphthol in 10 cem Äthanol erhält man nach 24-stündigem Stehen 839 mg Farbstoff. Parallelversuche unter Zusatz von 10, 100 und 1000 mg Kalium-acetat liefern 840, 839 und 842 mg Azofarbstoff. Das gesamte eingesetzte Material passiert also die Diazostufe. In Methanol als Lösungsmittel wird das Kaliumsalz VI nicht erhalten. Ursache dürfte die größere Löslichkeit des sauren Kalium-acetats sein. Nur die Entfernung der beim Zerfall des Diazo-acetats gebildeten Essigsäure durch Kristallisation des sauren Kalium-acetats ermöglicht die Festlegung der Säure $C_8H_7N_3O_3$ als Kaliumsalz.

Daß die bei der Behandlung mit Mineralsäuren freigesetzte flüchtige Säure Essigsäure sein muß, lehrt schon die Bruttoformel. Es ergibt sich aber die Frage, ob der Acetylrest dem Nitroso-acetanilid oder dem zugesetzten Kaliumacetat entstammt. Aus Nitroso-form-anilid oder Nitroso-chloracet-anilid wird in Äthanol mit Kaliumacetat das Salz nicht erhalten. Dagegen führt der Umsatz von 2,5 g Nitroso-acet-anilid in 30 cem Äthanol mit 4 g wasserfreiem Kalium-propionat nach der entsprechenden Aufarbeitung zu 0,27 g eines bei 200° verpuffenden Kaliumsalzes, das auch in den Löslichkeitseigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmt; die Analyse steht allerdings noch aus.

Reaktionen des Nitroso-benz-o-toluidids in verschiedenen Lösungsmitteln

Chloroform. 1,56 g eines 84-proc. Nitroso-benz-o-toluidids werden in 50 cem Chloroform, das frei von Alkohol und Wasser ist, gelöst und einige Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die Reaktionslösung wird mehrmals mit einigen cem starker Salzsäure durchgeschüttelt. Aus den sauren Auszügen kristallisiert beim Übersättigen mit Ammoniak das Indazol farblos aus; es wird abgesaugt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat liefert beim Ausziehen mit Äther und Eindampfen des Extrakts noch einen kleinen Anteil Indazol. Ausbeute: 0,595 g an lufttrockenem Indazol vom Schmp. 145° = 92% d. Th.

Um den Einfluß von Benzoat-anionen kennenzulernen, wurde der gleiche Versuch in Gegenwart von 0,7 g Tetramethyl-ammonium-benzoat durchgeführt. Zur Aufarbeitung entzog man der Chloroformlösung zunächst die gebildete Benzoessäure mit Alkali, arbeitet die Indazolfraktion wie üblich über die salzsaure Lösung auf. Aus der 230 mg starken Neutralfraktion läßt sich durch mehrfaches Umlösen aus Benzol 32 mg einer tiefgelben Substanz vom Schmp. 209 bis 211° abtrennen. Im Schmp. keine Depression mit einem nach E. Bamberger²⁰) bereiteten Präparat von Indazol-azo-o-toluol (Kupplung von diazot. o-Toluidin mit Indazol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge). Der Rest des Neutral-anteils besteht aus nicht nitrosiertem Benz-o-toluol.

Ausbeuten: 0,584 g Indazol vom Schmp. 144° = 90% d. Th.; 32 mg Indazol-azo-toluol = 5% d. Th.

Die geringfügige Weiterkupplung mit dem gebildeten Indazol wird offensichtlich durch den Protonenübergang zum Benzoat-ion ausgelöst. Keine Stickstoff-entwicklung bei der Reaktion.

Äthanol. 3 g Nitroso-benz-o-toluol (82-proc.) überläßt man in 15 ccm abs. Äthanol 24 Stunden bei 25° dem Zerfall, bei dem 74% der molaren Menge an Stickstoff entweichen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols über eine kleine Kolonne wird mit Äther aufgenommen, mit Alkali zunächst die Benzoessäure ausgezogen. Durch Ausfällen mit Säure und Extrahieren mit Äther werden insgesamt 1,16 g Benzoessäure vom Schmp. 118° erhalten = 96% d. Th. Mit Salzsäure wird das Indazol der ätherischen Lösung entzogen. Da mit Ammoniak kein Niederschlag erhalten wird, nimmt man den basischen Anteil in Äther auf, gewinnt das Benzol durch Einengen der Ätherlösung: 0,109 g vom Schmp. 143° = 9% d. Th. In einem eigenen Versuch wird die bei der Oxydation des Alkohols entstehende Acetaldehydmenge gravimetrisch als Dinitrophenylhydrazon zu 61% d. Th. bestimmt.

Methanol. Ein gleichartiger Versuch liefert 86% d. Th. an Stickstoff und 10% Indazol. Bei einem zweiten Versuch überläßt man 3 g 96-proc. Nitroso-benz-o-toluol in einer Lösung von 6 g Natriumbenzoat in 100 ccm Methanol dem Zerfall. Es werden 80% d. Th. an Stickstoff und 9,4% Indazol, aber kein Indazol-azo-toluol erhalten.

Isopropanol. Beim Zerfall von 2,77 g 94-proc. Nitrosokörper in 30 ccm abs. Isopropanol entweichen 122 ccm Stickstoff = 45% d. Th. Bei der Aufarbeitung wird, um Verluste an Indazol zu vermeiden, schon vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Salzsäure angesäuert. Aufarbeitung sonst wie oben. 0,62 g Indazol vom Schmp. 146° = 48% d. Th. Bei einem zweiten Ansatz wird das Lösungsmittel in wäßrig-salzsäure Lösung von 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin eindestilliert, so 41% d. Th. an Aceton nachgewiesen.

Tert. Butanol. Der Nitrosokörper wird bei 28° in 30 ccm gelöst und einige Stunden bei dieser Temperatur dem Zerfall überlassen. Ausbeuten 95% d. Th. an Indazol, 5% Stickstoff. Bei einem 10 g-Ansatz wurde das freigesetzte Gas in einem Strom reinen Stickstoffs zuerst durch eine mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlte Vorlage, dann durch ein gewogenes Natronkalk-Rohr geleitet; es werden 7,2 mg CO₂ gefunden.

o-Toluol-diazo-acetat aus Diazoniumsalz und Acetat Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln

Chloroform. 1,00 g o-Toluol-diazonium-chlorid (89-proc.) werden in eine Lösung von 1,5 g scharf getrocknetem Tetramethyl-ammoniumacetat in 50 ccm alkoholfreiem Chloroform eingetragen und einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wird zunächst mit 2n-Natronlauge, dann mit Wasser ausgeschüttelt, eingengt, der Rückstand in Äther aufgenommen. Über den

²⁰) A. 305, 289 (1894).

salzsauren Auszug werden 595 mg Indazol vom Schmp. $147^{\circ} = 87\%$ d. Th. erhalten. Bei der Aufarbeitung des Neutralanteils fallen 66 mg Indazol-azo-toluol vom Schmp. 210° an $= 9,7\%$ d. Th. Bei einem analogen Ansatz mit 2,0 g Tetramethyl-ammonium-benzoat werden 78,5 % Indazol und 14,6 % Indazol-azokörper isoliert.

Äthanol. 1,00 g o-Toluol-diazonium-chlorid (91-proc.) löst man in wenig eiskaltem Alkohol, läßt die Lösung langsam unter mechanischem Rühren in eine Lösung von 0,6 g wasserfreiem Kalium-acetat in 20 cem abs. Äthanol bei 0° einfließen. Alsbald setzen Stickstoffentwicklung und Dunkelfärbung ein. Nach dem Abklingen läßt man noch einige Stunden bei 20° stehen. Zur Aufarbeitung gießt man in Wasser, zieht mit Chloroform aus, entzieht der Chloroformlösung wie üblich die sauren und basischen Anteile. Isoliert werden 80 mg Indazol vom Schmp. $146^{\circ} = 11,4\%$.

Methanol. 1,084 g trockenes 91-proc. Diazoniumchlorid werden in 15 cem abs. Methanol bei 0° gelöst und einer Lösung von 2 g Kalium-acetat in 20 cem Methanol unter Eiskühlung zugesetzt. Nach 24 Stunden werden 5 cem halbkonz. Salzsäure zugefügt, das Methanol abdestilliert, wie üblich aufgearbeitet: 69 mg Indazol = 9 % d. Th.

Tert. Butanol. In eine Lösung von 1,34 g trockenem Tetramethyl-ammonium-acetat in 50 cem reinen Lösungsmittels werden bei 28° auf einmal 1,174 g 91-proc. o-Toluol-diazonium-chlorids eingetragen, sofort mit dem Azotomoter verbunden, dann das Diazoniumsalz unter Schütteln gelöst. Es wird kein Stickstoff freigesetzt. Nach 24 Stunden wird nach Zugabe von Salzsäure das Lösungsmittel abgezogen, aufgearbeitet wie oben. 675 mg Indazol = 82% d. Th. und 88 mg Indazol-azo-toluol = 11 % d. Th.

Über Komplexbildung mit Triphenyl-bor (III. Mitt.¹⁾)

Von Georg Wittig und Paul Raff

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

(Mit 2 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 23. Juni 1951)

Zur Reaktionsweise von Tetraphenyl-bor-lithium

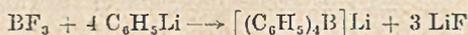
Wie bereits berichtet²⁾, addiert Triphenyl-bor in Äther Phenyl-lithium unter Bildung des außerordentlich stabilen Komplexsalzes Tetraphenyl-bor-lithium. Seine rautenförmigen Kristalle enthalten 8 Molekeln Solvens, das beim Trocknen im Hochvakuum vollständig zu entfernen ist. Aus Di-n-propyläther läßt sich die Verbindung mit Cyclohexan in langen seidig glänzenden Nadeln ausfällen, die frei von Kristallsolventien sind.

¹⁾ II. Mitteil. von G. Wittig u. A. Rückert, A. 566, 101 (1950).

²⁾ G. Wittig und Mitarb., A. 563, 110 (1949).

Auf den Salzcharakter des Tetraphenyl-bor-lithiums weisen die Löslichkeitsverhältnisse hin; es löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, schwerer in Chloroform und nicht in unpolaren Solventien wie Benzol, Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der Gefrierpunkts-erniedrigung zeigen, daß es in wäßriger Lösung vollkommen in seine Ionen dissoziiert. In siedendem Aceton hingegen ist seine Dissoziation in dem gleichen Konzentrationsbereich kaum merklich und wird erst in stark verdünnten Lösungen meßbar³⁾.

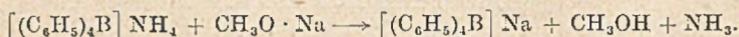
Die überraschend große Beständigkeit von Tetraphenyl-bor-lithium in Wasser ermöglichte seine vereinfachte Darstellung. Durch Einwirkung von Phenyl-lithium auf Bortrifluorid-ätherat ließ sich in einem Zuge entsprechend dem Schema:



das Komplexsalz gewinnen, das man nach dem Verjagen des Äthers in Wasser aufnahm und vom unlöslichen Lithiumfluorid abfiltrierte.

Aus der wäßrigen Lösung des Komplexsalzes scheidet sich bei Zugabe von Kalium-ionen das Tetraphenyl-bor-kalium aus, dessen Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur um eine Zehnerpotenz geringer als die von Silberchlorid ist⁴⁾. Noch schwerer löslich sind Tetraphenyl-bor-rubidium und -cäsium, die sich ebenfalls zum qualitativen und quantitativen Nachweis der betreffenden Metallionen eignen. Diese drei Verbindungen lösen sich dagegen gut in Aceton, aus dem man sie umkristallisieren kann. Die gleichen Löslichkeitsverhältnisse findet man beim Tetraphenyl-bor-ammonium, das aus Aceton in großen, farblosen Prismen wie das Kaliumsalz zu gewinnen ist.

Das Tetraphenyl-bor-natrium ist wie das Lithiumsalz in Wasser leicht löslich. Zu seiner Darstellung wurde das entsprechende Ammoniumsalz so lange mit Natrium-methylat in Methanol erhitzt, bis das gesamte Ammoniak entwichen war:



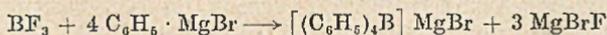
Das entstandene Natriumsalz ließ sich aus Äther oder Chloroform umkristallisieren, wobei festgestellt wurde, daß die Löslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß die polaren Solventien bei tieferen Temperaturen eine größere Neigung zur Solvataion des Natrium-ions besitzen. Demgemäß ist das Tetraphenyl-bor-lithium in Äther oder Chloroform leichter löslich, da das Lithium-ion mit seinem kleineren

³⁾ G. Wittig und Mitarb., A. 571, 186 (1951).

⁴⁾ Über die gravimetrische und konduktometrische Bestimmung von Kalium-ionen s. P. Raff u. W. Brotz, Ztschr. f. analyt. Chem., im Druck.

Volumen polare Solventien stärker binden kann. Da das Kalium-ion weniger als das Natrium-ion zur Solvatation neigt, ist das zugehörige Komplexsalz in Äther und Chloroform praktisch unlöslich.

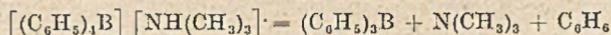
Die analytisch hervorragenden Eigenschaften der Tetraphenyl-bor-Ionen führten zu Versuchen, Tetraphenyl-bor-natrium bequemer zugänglich zu machen. Nach dem im experimentellen Teil näher beschriebenen Verfahren⁵⁾ läßt sich durch Zugabe der berechneten Menge Bortrifluorid-ätherat zu Phenyl-magnesium-bromid in Äther:



das Tetraphenyl-bor-magnesiumbromid gewinnen, das in Wasser mit Natrium-carbonat in das zugehörige Natriumsalz übergeht. Nach dem Abfiltrieren des Magnesium-carbonats wird das Komplexsalz mit Natriumchlorid ausgefällt, durch Ausziehen mit Methylal von den anderen Natriumsalzen befreit und aus dem eingeeengten Extrakt mit Chloroform in reiner Form abgeschieden. Der Vorteil dieser Darstellungsmethode liegt darin, daß bei keiner Phase unter Luftausschluß gearbeitet werden muß.

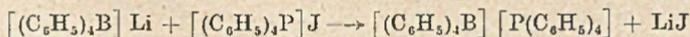
Tetraphenyl-bor-natrium oder -lithium lieferte auch mit den „homologen“ Ammoniumsalzen die in Wasser kaum löslichen Komplexsalze, die farblose, mikrokristalline Pulver darstellen. Auch die mit Trimethylaminoxid-chlorhydrat und mit Pyridinium-salzen ausfallenden Verbindungen sind schwerlöslich in Wasser.

Während das Tetraphenyl-bor-tetramethyl-ammonium auch bei 340° noch keine Zersetzungserscheinungen zeigt, zerfällt das andere Endglied der aufgeführten Reihe, Tetraphenyl-bor-ammonium bei 240° in Triphenyl-bor, Benzol und Ammoniak. Dieses ammonolytisiert bei der hohen Temperatur z. T. das Triphenyl-bor, das daher unrein anfällt. Bei der thermischen Zersetzung (200°) von Tetraphenyl-bor-trimethyl-ammonium hingegen erhält man entsprechend der Gleichung:



neben Benzol und Trimethylamin reines bei 140—141° schmelzendes Triphenyl-bor. Da dieses so in Ausbeuten um 90% erhältlich ist, dient das Verfahren zur einfacheren Gewinnung der Verbindung.

Interesse bot das perphenylierte Komplexsalz Tetraphenyl-bor-tetraphenyl-phosphonium, das nach:



als unlösliches Pulver aus Wasser oder Alkohol ausfiel und erst bei Temperaturen über 300° langsam zersetzt wird. Während die

⁵⁾ Durch die Firma Heyl & Co, Hildesheim, zum Patent angemeldet.

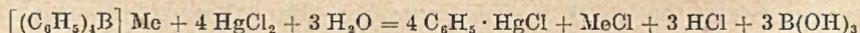
formulierte Bildung des Komplexsalzes über seine Ionen augenblicklich erfolgt, ist das anders bei der Umsetzung von Triphenylbor mit Pentaphenyl-phosphor⁶⁾ in Äther. Zwar entstand auch hierbei das Komplexsalz gemäß dem Schema:



aber nach 14 Tagen waren noch nicht einmal 10% der theoretisch zu erwartenden Menge ausgefallen. Da andererseits Triphenylbor in Äther das anionische Radikal des Phenyl-lithiums rasch zum Tetraphenylbor-Anion zu binden vermag, ist die Reaktionsträgheit des Pentaphenyl-phosphors darauf zurückzuführen, daß die fünf Phenylgruppen homöopolar mit dem Phosphor verknüpft sind. Die Abspaltung eines anionischen Phenyls unter der Einwirkung von Triphenylbor ist also die zeitbestimmende Reaktion.

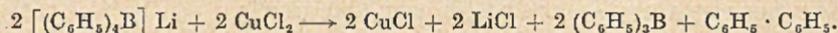
Schließlich wurde durch Vereinigung von Benzol-diazoniumchlorid mit Tetraphenylbor-lithium in Wasser das ebenfalls schwerlösliche Tetraphenylbor-benzol-diazonium $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}] [\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ hergestellt. Das Salz, dessen gelbliche Farbe offenbar von geringen Verunreinigungen herrührt, verpufft im getrockneten Zustande. Beim Erwärmen einer Suspension in Wasser, dem man zweckmäßig Natriumacetat zugefügt hatte, trat um 50° herum Zersetzung ein. Bei der chromatographischen Trennung ließen sich neben nicht näher identifizierten Farbstoffen als Hauptprodukt Diphenyl, außerdem Terphenyl und Azobenzol nachweisen.

Die Beständigkeit der beschriebenen Komplexsalze lud dazu ein, die Untersuchungen auch auf die Reaktionen von Tetraphenylbor-lithium mit Schwermetallsalzen auszudehnen. Auf der Umsetzung mit Quecksilber-(II)-chlorid:



basiert die analytische Bestimmung der aufgeführten Verbindungen, deren Komplexe hierbei rasch zersetzt werden. Diese Zerfallsreaktion ließ erwarten, daß andere Schwermetallsalze, sofern ihre Tetraphenylbor-Komplexe unbeständig sind, in die zugehörigen Phenylmetalle übergehen, die bislang nach anderen Methoden nicht herstellbar sind.

Bei der Umsetzung von Kupfer-(II)-chlorid mit Tetraphenylbor-lithium (Molverhältnis 1:1) in Äther entstanden Kupfer-(I)-chlorid, Triphenylbor und Diphenyl nach:



Es wird hier also nicht das dem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HgCl}$ entsprechende Phenylkupferchlorid gebildet, da die Tendenz der Cu^{2+} -Ionen, unter Aufnahme eines Elektrons in Cu^+ -Ionen überzugehen, so groß ist, daß

⁶⁾ G. Wittig u. M. Rieber, A. 562, 187 (1949).

die Tetraphenyl-bor-Ionen entladen werden und dabei zu Triphenyl-bor und Diphenyl zerfallen. Das Kupfer-(I)-salz geht bei weiterer Zugabe von Tetraphenyl-bor-lithium in das Tetraphenyl-bor-kupfer-(I) über, das durch Spuren metallischen Kupfers stahlblau abgeschieden wird.

Ebenfalls als Komplex isolierbar ist das Tetraphenyl-bor-silber, das bei der entsprechenden Umsetzung mit Silbersalzen in wäßriger oder besser methanolischer Lösung entsteht, aber wenig haltbar ist. Auch das Tetraphenyl-bor-thallium-(I) läßt sich aus wäßriger Lösung gewinnen; es ist so schwer löslich, daß eine an kaum löslichem Thallium-(I)-bromid gesättigte Lösung das Komplexsalz abscheidet.

Abschließende Versuche, mit Salzen des zweiwertigen Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels die zugehörigen Tetraphenyl-bor-Komplexe oder Phenyl-metalle zu gewinnen, scheiterten, da in Äther das Metall neben Triphenyl-bor und Diphenyl entstand⁷⁾ und in wäßriger Lösung entsprechend dem Schema:

$$2[(C_6H_5)_3B]Li + MeCl_2 + 6H_2O \rightarrow Me(OH)_2 + 2LiCl + 2C_6H_5 \cdot B(OH)_2 + 6C_6H_6$$

das Metallhydroxyd ausfiel.

Weitere Anionen-komplexe mit Triphenyl-bor

Die Neigung des Triphenyl-bors zur Komplexbildung ist trotz der Beladung des Zentralatoms mit Phenyl-gruppen sehr groß, wie bereits seine Vereinigung mit Phenyl-lithium zum stabilen Tetraphenyl-bor-lithium ankündigt. Auch das bereits bekannte Lithium-triphenyl-borhydrid¹⁾ ist bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß beständig. In Wasser zersetzt sich diese Verbindung rasch unter Entwicklung von Wasserstoff nach:



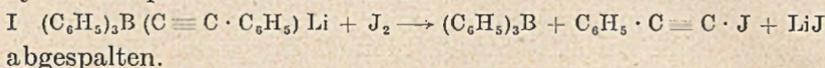
Das Komplex-ion zeigt also nicht die Eigenschaften des analog zusammengesetzten Triphenyl-methans, während das Tetraphenyl-bor-Ion in seiner Stabilität lebhaft an das analoge Tetraphenyl-methan erinnert. Da es reizvoll erschien, Parallelen und Kontraste zwischen der Chemie des vierbindigen Bors und Kohlenstoffs aufzuzeigen, wurden Untersuchungen eingeleitet, über deren bisherige Ergebnisse jetzt berichtet werden soll.

Lithium-phenylacetylen addierte sich an Triphenyl-bor zu I, wobei sich der als Lösungsmittel verwendete Äther erwärmte. Die ölig sich abscheidende Verbindung erstarrte beim Abkühlen zu Kristallen, die aber bereits bei 10° schmolzen. Erst nach dem Entfernen des Kristalläthers wurde der Salzcharakter evident; der

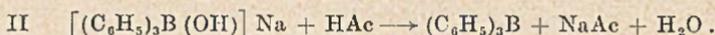
⁷⁾ Über experimentelle Einzelheiten s. Dissertation von P. Raff, Tübingen, 1951.

Komplex zersetzte sich erst ab 220°, ohne zu schmelzen. Er ist in unpolaren Solventien nicht löslich, leicht dagegen in Wasser oder Alkohol.

Triphenyl-phenyläthynyl-bor-lithium (I), dessen Zusammensetzung nach der Sublimat-Methode ermittelt wurde, reagiert in wäßriger Lösung wie das Tetraphenyl-bor-lithium neutral, zersetzt sich aber beim Ansäuern leichter als das symmetrisch gebaute Komplexsalz. Bei der Jodtitration wurde Phenyl-jodacetylen entsprechend dem Schema:



Zur Darstellung des dem Triphenyl-carbinol analogen Triphenyl-hydroxo-bor-Komplexes II wurde Triphenyl-bor mit Natrium-hydroxyd zusammengeschmolzen. Er schied sich aus ätherischer Lösung bei tiefer Temperatur in farblosen rautenförmigen Kristallen ab, die bei 100° i. V. zu einem ätherfreien Pulver verwitterten⁸⁾. Seine wäßrige Lösung⁹⁾, die alkalisch reagiert, ist nur kurze Zeit haltbar, schon bei Zusatz mit Essigsäure zerfällt II unter Abscheidung von Triphenyl-bor:



Im Gegensatz zum Tetraphenyl-bor-lithium schied die wäßrige Lösung von II (und auch I) auf Zusatz von Kalium-, Rubidium- oder Cäsium-ionen nicht die zugehörigen Komplexsalze aus. Bei der Einwirkung von Ammonium-chlorid auf eine wäßrige Lösung von II bildete sich allmählich (in einer halben Stunde etwa 40%) Triphenyl-bor-ammoniak, das in Wasser unlöslich ist. Offenbar zersetzt sich das rasch entstehende Ammoniumsalz III nach:



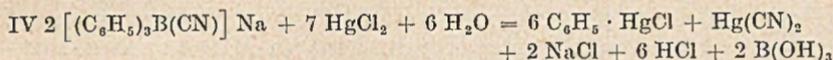
Beim Zusammenschmelzen von Natrium-cyanid mit Triphenyl-bor oder Tetraphenyl-bor-trimethylammonium, das dabei in Triphenyl-bor, Trimethylamin und Benzol zerfällt, entstand das Triphenyl-cyano-bor-natrium (IV). Aus seiner ätherischen Lösung schieden sich beim Abkühlen die farblosen, rautenförmigen Kristalle des Komplexsalzes aus, die in ihrem Habitus an das Triphenyl-hydroxo-bor-natrium erinnerten. Das vom Äther befreite Komplexsalz schmolz um 290° unter Zersetzung und ist in Wasser leicht löslich.

Die Einführung einer Cyan-gruppe in den Komplexbereich erhöht die Stabilität, wie aus dem Verhalten gegenüber Säuren

⁸⁾ Das Triphenyl-äthoxo-bor-natrium ist bereits von E. Krause (B. 57, 813 (1926)) dargestellt worden.

⁹⁾ Über das wasserlösliche Komplexsalz II läßt sich Triphenyl-bor aus ätherischer Lösung ausschütteln.

hervorgeht. Während sich Tetraphenyl-bor-natrium in salzsaurer Lösung bei 80° zersetzt, muß IV unter sonst gleichen Bedingungen längere Zeit auf 100° erhitzt werden. Dementsprechend erfolgt seine Umsetzung mit Quecksilber-(II)-chlorid nach:



sehr viel langsamer als beim Tetraphenyl-bor-Komplex. Die auf diese Zerfallsreaktion sich stützende Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung von IV ($\text{C}_6\text{H}_5:\text{CN}:\text{B}:\text{Na} = 3:1:1:1$).

Aus der wäßrigen Lösung von IV, die neutral reagiert, fallen bei Zugabe von Kalium- oder Ammonium-Ionen keine Niederschläge aus, wohl aber mit nicht zu verdünnten Rubidium-salz-Lösungen.

Dagegen ist das Triphenyl-cyano-bor-cäsium verhältnismäßig schwer löslich in Wasser und entspricht in der Löslichkeit etwa dem Cäsiumalaun (70 mg Cs⁺ in 100 ccm Wasser bei 0°). In Fig. 1 sind die Löslichkeiten von Triphenyl-cyano-bor-cäsium in Abhängigkeit von der Konzentration des Triphenyl-cyano-bor-natriums bei 20° graphisch dargestellt.

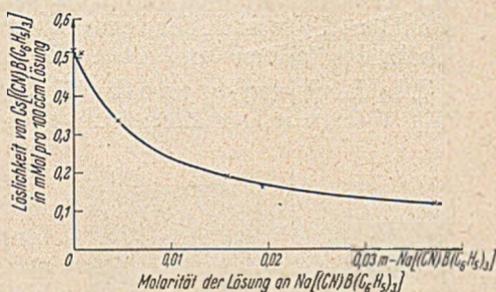
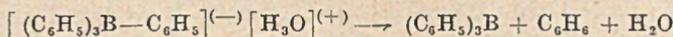


Fig. 1

Hiernach ist zu erwarten, daß Cäsium nach dieser Fällungsmethode analytisch bestimmt werden kann. Möglicherweise gestatten die unterschiedlichen Löslichkeiten der Rubidium- und Cäsium-salze auch deren Trennung¹⁰⁾.

Die stabilisierende Wirkung der Cyangruppe auf den anionischen Borkomplex ist erklärlich. Bei der Zersetzung des Tetraphenylborwasserstoffs vereinigen sich die am Wasser gebundenen Protonen entsprechend dem Schema:



mit den Phenyl-anionen am Bor zum Benzol. Die Phenyl-gruppen lösen sich also mitsamt ihrem bindenden Elektronendublett vom Zentralatom. Im Triphenyl-cyano-bor-wasserstoff wird die Cyangruppe innerhalb der mesomeren Grenzform b des Komplexes:



¹⁰⁾ Da umgekehrt Rubidium-perchlorat wesentlich schwerer löslich als Cäsium-perchlorat ist, sollte durch sinnvolle Kombination beider Fällungsmethoden die Trennung der Rubidium- von den Cäsium-ionen erleichtert werden.

den mit \rightarrow -angedeuteten Elektronenzug vom Bor zum positiv geladenen Kohlenstoff herbeiführen, der die Bor mit den Phenylen verbindenden Elektronenpaare mit dem Zentralatom verfestigt. Daher sind die Phenyl-anionen nicht mehr so leicht abspaltbar.

Noch eindrucksvoller kommt dieser Einfluß der Cyangruppen auf den Charakter benachbarter Bindungen im Monocyano-borhydrid-lithium (VI) zur Geltung. Bei der Umsetzung einer Lösung von Lithium-borhydrid¹¹⁾ mit Blausäure wird diese nicht zu Methylamin reduziert, sondern unter Wasserstoffentbindung bildet sich der Komplex VI:



Mit Dioxan läßt sich die Komplexverbindung in Kristallen ausscheiden, die je nach der verwendeten Menge an Dioxan 1 oder 2 Molekeln des Solvens enthalten (Fig. 2).

Das Lithium-cyano-borhydrid, das in ätherischer Lösung mit überschüssiger Blausäure auch bei 100° nicht weiterreagiert, ist erstaunlich stabil gegenüber Säuren. Während Lithium-borhydrid, das sich in Wasser langsam zersetzt, beim Ansäuern stürmisch Wasserstoff entwickelt bleibt diese Reaktion beim Cyankomplex aus. Erst in stark mineral-saurer Lösung in der Wärme setzt die Wasserstoffentwicklung ein, die sich bei 100° zu Ende führen läßt.



Fig. 2

$[(\text{CN})\text{BH}_3]\text{Li} \cdot 2 \text{Dioxan}$ (50 ×)

Auch hier ist das unterschiedliche Verhalten des Lithium-borhydrids und seines Cyanderivates auf die Verfestigung der anionischen Wasserstoffbindung am Bor zurückzuführen, die durch den Elektronenzug im Sinne von: $a \leftrightarrow b$ bedingt ist. Daher wird die Vereinigung der Protonen mit dem anionisch vom Bor ablösbaren Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff, die beim Lithium-borhydrid so leicht erfolgt, im Cyankomplex außerordentlich erschwert. Im Acetonitril, das das Analogon des Cyano-borhydrid-Ions darstellt, löst der Elektronenzug zur Nitrilgruppe hin eine Protonenbeweglichkeit innerhalb des Methyl-restes aus. Ob diese auch am Bor durch Häufung von Cyangruppen erzwungen werden kann, soll noch untersucht werden.

¹¹⁾ Eine kurze Notiz über die Darstellung von Lithium-borhydrid erschien in der Zeitschr. f. Naturforschung 6b, 225 (1951)

Beschreibung der Versuche

Tetraphenylbor-lithium

In einem dreifach tubulierten Literkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden zu einer Lösung von 27 g (0,19 Mol) Bortrifluorid-ätherat¹²⁾ vom Sdp. 124—126° in 25 cem absol. Äther 870 cem einer 0,88 n-Phenyl-lithium-Lösung (0,77 Mol) im Vorlauf von 20 Min. zugegeben. Dabei wurde Stickstoff durchgeleitet und mechanisch gerührt; das Reaktionsgemisch war in gelindem Sieden. Nach zweistündigem Kochen (Gilman-Test noch positiv) destillierte man den Äther ab und laugte den farblosen Rückstand wiederholt mit Wasser aus, wobei Lithiumfluorid und das der lithium-organischen Lösung entstammende Diphenyl zurückblieben. Die farblose Lösung des Tetraphenylbor-lithiums wurde zur Herstellung der schwerlöslichen Komplexsalze verwendet. Ausbeute 96% d. Theor., bezogen auf das Borfluorid-ätherat.

Für die unten beschriebenen gravimetrischen Bestimmungen von Ammonium-, Rubidium- und Cäsium-ionen wurde reines Tetraphenylbor-lithium verwandt, das aus Triphenylbor und Phenyl-lithium in der von G. Wittig und Mitarbeitern²⁾ beschriebenen Weise hergestellt war. Mit diesem Präparat wurde auch die Molekulargewichtsbestimmung¹³⁾ nach der kryoskopischen Methode durchgeführt (Lösungsmittel je 10,0 g Wasser):

Einwaage:	0,140 g	0,218 g	0,548 g	0,603 g	
Δ T:	0,145	0,230	0,565	0,635	
M _{gef.} :	177	175	179	176	M _{ber.} : 326.

Gravimetrische Bestimmung von Rubidium- und Cäsium-ionen

Die Rubidium- oder Cäsium-ionen enthaltende Lösung wurde auf etwa 100 cem verdünnt und mit Essigsäure deutlich lackmussauer gemacht. Hierzu ließ man unter Rühren eine Lösung von Tetraphenylbor-lithium im Überschuß zutropfen. Der Niederschlag wurde nach 5 Min. auf einem Porzellanfiltertiegel A 1 abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (etwa 30 Min.).

10 cem 0,04922 m-RbCl-Lösung				10 cem 0,0525 m-CsCl-Lösung			
mg[(C ₆ H ₅) ₄ B]Rb		mg Rb		mg[(C ₆ H ₅) ₄ B]Cs		mg Cs	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
199,19	199,15	42,07	42,06	237,37	237,05	69,77	69,70

Gravimetrische Bestimmung von Ammonium-ionen

Die auf 20—30 cem verdünnte, Ammonium-ionen enthaltende Lösung wurde mit einer Lösung von 0,5 g Tetraphenylbor-lithium in 15 cem Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag nach einer halben Stunde abfiltriert und mit 10 cem Wasser gewaschen. Da er beim Trocknen auf 110° langsam zersetzt wird, erfolgte hier die Trocknung i. V. (12 Torr) bei Raumtemperatur über Phosphor-pentoxyd, wobei sich nach etwa 7 Stunden Gewichtskonstanz einstellte.

¹²⁾ Herrn Direktor Dr. W. Reppe-Ludwigshafen sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt.

¹³⁾ Durchgeführt von Herrn Dipl.-Chem. G. Lange-Tübingen.

5 cem 0,09772 m-NH₄Cl-Lösung

mg [(C ₆ H ₅) ₄ B]NH ₄			mg NH ₄		
Ber.	Gef.	Gef.	Ber.	Gef.	Gef.
164,8	164,1	164,6	8,81	8,78	8,80

Tetraphenyl-bor-natrium

I) 11,2 g (33 mMol) Tetraphenyl-bor-ammonium wurden in einer Lösung von 4,6 g Natrium in 200 cem Methanol (34 mMol Natrium-methylat) 2 Stunden lang unter Stickstoff gekocht. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Methanols wurde das verbleibende Tetraphenyl-bor-natrium in einer Dreikugelapparatur¹⁾ aus 50 cem Äther umkristallisiert. Zu diesem Zweck wurde die Kugel A der abgeschmolzenen Apparatur, die das feingepulverte Rohprodukt und das Lösungsmittel enthält, auf -80° gekühlt. Hierbei löst sich ein wenig des Präparates, während es bei Raumtemperatur fast unlöslich ist. Die überstehende Lösung wurde aus Kugel A in die Kugel B übergeführt und hier auf etwa 30° erwärmt, wobei rein weiße Kristalle ausfielen. Die Mutterlauge wurde nach Kugel C dekantiert und von hier der Äther nach A zurückdestilliert, indem man Kugel C auf 60° erwärmte und Kugel A auf -80° abkühlte. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle wurden einige Stunden bei 70° zuerst bei 12 und dann bei 1 Torr getrocknet. Ausbeute 7,7 g = 59% d. Th.

Da die Kristalle noch nicht analysenrein waren, wurden sie anschließend aus Chloroform umgelöst. Hierzu wurde ein Extraktor nach Soxhlet verwendet, der außen mit einem eisgekühlten Mantel umgeben war, da sich das Präparat bei 0° besser als bei höherer Temperatur in Chloroform löste. Die Kristallnadeln, die sich beim Abfiltrieren zu einer papierartigen Masse verfilzten, wurden bei 80° 4 Stunden zuerst bei 15 und dann bei 2 Torr getrocknet. Die Analyse wurde hier wie bei den unten beschriebenen Präparaten nach der von G. Wittig und Mitarbeitern¹⁴⁾ entwickelten Methode wie beim Tetraphenyl-bor-lithium durchgeführt.

[(C ₆ H ₅) ₄ B] Na (342,2)	Ber. C ₆ H ₅ 90,1	B 3,16	Na 6,72
	Gef. » 89,8	» 3,15	» 6,79

II) Eine ätherische Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, dargestellt aus 6,4 g Magnesium und 40 g (0,25 Mol) Brombenzol in 100 cem Äther, wurde durch Glaswatte filtriert und in einen dreifach tubulierten Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührwerk gegeben. 5 cem der Grignard-Lösung wurden in einem Tropffläschchen zurückbehalten. Unter lebhaftem Rühren tropfte man von einer Lösung von 8,6 g (60 mMol) Bortrifluorid-ätherat in 25 cem Äther (32 cem Lösung) solange zu, bis der Gilman-Test eben negativ wurde. Dann fügte man von der einbehaltenen Grignard-Lösung so viel zu, bis der Gilman-Test wieder positiv war (Verbrauch an Borfluorid-Lösung 27 cem = 51 mMol). Die während der Umsetzung sich abscheidende ölige Schicht erstarrte zu einem gelblichen Kuchen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers (zum Schluß bei 100° i. V.) wurde der Rückstand in 250 cem Wasser eingerührt, wobei sich dieses stark erwärmte. Da sich die Lösung nur schwierig (am besten über einer Kombination von einem weichen mit einem harten Filter) filtrieren ließ, wurde zuvor das Magnesium als Carbonat mit einer äquivalenten Natrium-carbonat-Lösung ausgefällt. Nach dem Absaugen sättigte man das Filtrat durch Einrühren von Natriumchlorid. Der schneeweiße Niederschlag von Tetraphenyl-bor-natrium wurde abgesaugt und mit halbesättigter Natriumchlorid-Lösung nachgewaschen, über Calcium-

¹⁴⁾ A. 563, 125 (1949).

chlorid i. V. getrocknet, staubfein in der Kugelmühle gemahlen und nochmals über Calciumchlorid gestellt.

Nach dem Ausziehen mit trockenem Methylal wurde der Extrakt eingeeignet und nach Zusatz von 100 cem trockenem Chloroform die Lösung durch Abdestillieren von Methylal über einer Kolonne an diesem verarmt. Nachdem reines Chloroform überging, wurde die Destillation abgebrochen, der Niederschlag heiß abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Die kurz getrockneten Kristalle sind halogenfrei. Ausbeute 60% d. Th., bezogen auf das angewandte Borfluoridätherat.

$[(C_6H_5)_4B]Na$ (342,2)	Bor. C_6H_5 90,1	B 3,16	Na 6,72
	Gef. » 88,6	» 3,16	» 6,70

Triphenylbor aus Tetraphenylbor-trimethylammonium

Tetraphenylbor-trimethylammonium wurde durch Vereinigung wäßriger Lösungen von Tetraphenylbor-lithium und Trimethylamin-chlorhydrat im Molverhältnis 1:1 dargestellt. Der abgesaugte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen getrocknet¹⁵⁾.

Zur Analyse mußte das eingewogene Präparat in 40 cem Methanol gelöst werden; in Gegenwart einiger Tropfen Bromkresolpurpur-Lösung fügte man 30 cem einer warm gesättigten Lösung von Quecksilber-(II)-chlorid und dann 2 g Natriumchlorid hinzu. Die nachfolgenden Titrationen der Salzsäure und Borsäure erfolgten wie üblich¹⁴⁾; doch ist darauf zu achten, daß der Indikator nicht über schmutzig-blaugrün nach tiefblau umschlägt, um Verluste an Trimethylamin zu vermeiden.

$[(C_6H_5)_4B][NH(CH_3)_3]$ (379,3)	Bor. C_6H_5 81,3	B 2,85
	Gef. » 81,4	» 2,87

Thermische Zersetzung. 21 g Tetraphenylbor-trimethylammonium wurden in einen Destillierkolben gegeben, dessen Konstruktion von G. Wittig und Mitarbeitern¹⁶⁾ bereits näher beschrieben ist; nur war an Stelle des Anschütz-Thiele-Vorstoßes während der Zersetzung ein Schlangenkühler angeschlossen, dessen unteres Ende in eine Saugflasche tauchte; dahinter war eine mit Aceton-Kohlendioxyd gekühlte Falle und eine mit 60 cem 1 n-Salzsäure beschickte Volhardsche Vorlage geschaltet. Bei 200° (Bad) zersetzte sich das Ammoniumsalz, wobei sich Trimethylamin und Benzol in der Saugflasche und Falle kondensierten und das Triphenylbor im Kolben verblieb. Nach der Zersetzung vertrieb man im Stickstoffstrom das noch vorhandene Trimethylamin und ließ das Bad auf 150° abkühlen. Nachdem man den Schlangenkühler gegen den Vorstoß nach Anschütz-Thiele ausgewechselt hatte, wurde das Triphenylbor destilliert¹⁶⁾. Das bei 240—260°/12 übergehende Destillat (ohne Vorlauf) war farblos und schmolz nach dem Erstarren bei 140—141° (Schmp. nach Lit. 142°). Ausbeute 11,8 g = 89% d. Th.

Der Inhalt der Kühlfalle wurde durch einen vom Kühler her eingeleiteten Stickstoffstrom in die Salzsäure der Vorlage übergetrieben, die in der Saugflasche kondensierte Flüssigkeit mit 10 cem 1 n-Salzsäure ausgeschüttelt und schließlich Kühler, Saugflasche und Falle mit insgesamt 10 cem 1 n-Salzsäure nachgewaschen. Die vereinigten salzsauren Lösungen wurden mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Ausbeute an Trimethylamin 90% d. Th. — Das verbleibende Benzol siedete bei 79°. Ausbeute 95% d. Th.

¹⁵⁾ Analog wurden die „homologen“ Ammoniumsalze hergestellt und analysiert.

¹⁶⁾ A. 563, 118 (1949), Fig. 1.

eine ölige gelbe Schicht und darüber eine farblose ätherische Phase ausgebildet. Aus der ätherischen Lösung, die abdekantiert wurde, schieden sich beim Abkühlen auf -80° 63 mg Triphenyl-bor aus (Mischprobe); der Rest wurde durch Ausschütteln mit 40-proc. Natronlauge herausgeholt. Das nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Diphenyl wurde aus Petroläther umgelöst, wobei 66 mg vom Schmp. $63-65^{\circ}$ erhalten wurden (Mischprobe). Auf eine Aufarbeitung der gelben öligen Schicht, in der sich weiteres Triphenyl-bor und Diphenyl nachweisen ließen, wurde verzichtet.

Der stahlblau Bodenkörper wurde unter Stickstoff wiederholt mit Äther ausgewaschen, wobei 75 mg Tetraphenyl-bor-lithium in Lösung gingen. Als Rückstand verblieben 0,79 g Tetraphenyl-bor-kupfer-(I).

Zur Analyse wurde die Einwaage in verd. Schwefelsäure gelöst, die mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt war. Nach Zerstörung des Perhydrols durch Kochen der alkalisch gemachten Lösung wurde das Kupfer in der wieder angesäuerten Lösung jodometrisch bestimmt.

$[(C_6H_5)_3B]Cu$ (382,8) Ber. Cu 16,6 Gef. Cu 16,5

Tetraphenyl-bor-silber

Die methanolischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Silbernitrat und Tetraphenyl-bor-lithium wurden bei Rotlicht vereinigt. Es fiel ein feinkörniger, farbloser Niederschlag aus, der sich schon im diffusen Licht braun färbt. Daher wurde er im Dunkeln abgesaugt, mit Methanol und dann mit Äther gewaschen und i. V. bei 20° über Silicagel getrocknet.

Zur Analyse wurde die Einwaage in Bombenrohr mit 5 ccm rauchender Salpetersäure 2 Stunden lang auf 250° erhitzt und das Silber aus der mit Wasser verd. Lösung als Jodid gefällt.

$[(C_6H_5)_4B]Ag$ (427,1) Ber. Ag 25,3 Gef. Ag 25,2

Triphenyl-phenyläthynyl-bor-lithium

In einen Schenkel eines Doppel-Schlenkrohres mit Fritte wurden zur Suspension von 3,4 g (14 mMol) Triphenyl-bor in 20 ccm absol. Äther 24 ccm einer 0,6 n-ätherischen Lösung von Phenyl-äthynyl-lithium¹⁷⁾ (14 mMol) gegeben. Hierbei ging das Triphenyl-bor unter schwacher Erwärmung des Äthers in Lösung. Nach dem Filtrieren in den anderen Schenkel bildeten sich bei längerem Stehen zwei Schichten aus. Die beim Abkühlen auf -80° entstehenden Kristalle des Komplexsalzes wurden in der von G. Wittig und A. Rückert¹⁾ beschriebenen Weise gereinigt. Die nach wiederholtem Umkristallisieren hellgelb gewordene Verbindung wurde im Hochvakuum zunächst bei -80° und zum Schluß bei 100° vom Äther befreit (Enddruck 0,05 Torr).

$[(C_6H_5)_3(C_6H_5 \cdot C \equiv C)B]Li$ (350,2) Ber. C_6H_5 66,05 B 3,09 Li 1,98
Gef. » 68,25 » 3,18 » 2,00

Das Komplexsalz löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Beim Ansäuern trübt sich die Lösung sofort, wobei sich das freiwerdende Phenyl-acetylen durch den Geruch zu erkennen gibt.

Verhalten gegen Jod. In eine Lösung von 8 g (23 mMol) Triphenyl-phenyläthynyl-bor-lithium in 300 ccm Wasser wurden 6 g (23 mMol) Jod eingebracht, wobei die Jodfarbe verschwand und eine milchig trübe Suspension entstand. Nach dem Ausäthern und Destillieren erhielt man 2,3 g Jod-phenyl-acetylen vom Sdp. $112-114^{\circ}/_{12}$. Es wurde nach J. V. Nef¹⁸⁾ mit Anilin in das Jod-phenylacetylen-anilid vom Schmp. $42-44^{\circ}$ verwandelt (Mischprobe).

¹⁷⁾ Dargestellt nach H. Gilman u. J. Swiss, Am. Soc. 62, 1847 (1940).

¹⁸⁾ A. 308, 299 (1899).

Eine eingewogene Probe wurde in Wasser mit Jod in Natriumjodid-Lösung im Überschuß versetzt und das noch vorhandene Jod sofort mit Natrium-thio-sulfat-Lösung zurücktitriert.

$[(C_6H_5)_3(C_6H_5 \cdot C : C)B] Li$ (350,2) Ber. C_6H_5 28,9 Gef. C_6H_5 29,9

Triphenyl-hydroxo-bor-natrium

Im einen Schenkel eines Doppel-Schlenkrohres wurden 1,2 g (5 mMol) Triphenyl-bor zusammen mit 1,2 g (30 mMol) Natrium-hydroxyd in Plätzchen bei 150° verschmolzen. Nach kurzem Erhitzen bis auf 180° (Bad) wurde das Komplexsalz in 25 cem absol. Äther in Doppelrohr in der üblichen Weise umkristallisiert. Aus der eingeengten Lösung schieden sich bei -80° die rautenförmigen Kristalle ab, die im Hochvakuum unter langsamem Erwärmen auf 100° getrocknet wurden. Ausbeute 0,65 g.

$[(C_6H_5)_3(OH)B] Na$ (282,1) Ber. C_6H_5 82,0 B 3,84 Na 8,15
Gef. » 79,9 » 3,76 » 8,13

Das Hydroxosalz ist in unpolaren Solventien wie Benzol unlöslich, gut löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Wasser.

Die klare wäßrige Lösung reagiert alkalisch, beim Ansäuern unter Stickstoff scheidet sich Triphenyl-bor (Mischprobe) ab, das sich bei Zusatz von Natron-lauge wieder löst. Bei Zugabe von Ammonium-chlorid oder Ammoniak fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 209—210,5° schmolz und sich auf Grund der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat¹⁹⁾ als Triphenyl-bor-ammoniak erwies.

Triphenyl-cyano-bor-natrium

a) Eine Mischung von 4,8 g (20 mMol) Triphenyl-bor und 3,0 g (60 mMol) Natriumcyanid wurden in einem Schenkel eines Doppel-Schlenkrohres bei 150° solange erhitzt, bis die ursprünglich dünnflüssige Masse erstarrt war. Nach eintägigem Schütteln mit 30 cem absol. Äther war der Kuchen zu einem farblosen Pulver zerfallen, das nach dem Umkristallisieren wie üblich in rautenförmige Kristalle überging. Sie wurden unter sehr langsamem Erwärmen bis auf 100° im Hochvakuum (Enddruck 0,02 Torr) getrocknet. Die niedrige Ausbeute (2,9 g = 50% d. Th.) ist auf die leichte Löslichkeit des Komplexsalzes in Äther zurückzuführen.

b) Eine Mischung von 3,1 g (8 mMol) Tetraphenyl-bor-trimethyl-ammonium und 3 g (60 mMol) Natrium-cyanid wurde allmählich bis auf 300° (Bad) unter Stickstoff erhitzt, wobei Trimethylamin und Benzol entwichen. Die Operation erfolgte im Doppel-Schlenkrohr, in dem das Komplexsalz wie unter a) beschrieben umkristallisiert wurde. Ausbeute 47% d. Th.

Bei der Analyse nach der Sublimatmethode mußte die zur Titration der freier-wardenden Salzsäure benötigte Lauge in Intervallen von etwa 5 Min. hinzugegeben werden, da sich der Komplex anscheinend sehr langsam zersetzt.

$[(C_6H_5)_3(CN)B] Na$ (291,0) Ber. C_6H_5 79,5 CN 8,94 B 3,72 Na 7,90
Gef. » 79,4 »²⁰⁾ 8,83 » 3,72 » 7,90

Unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in Dioxan, leicht löslich in Äther, Essigester, Alkohol und Wasser.

Eine wäßrige Lösung der Verbindung zeigte nach Zugabe von Essigsäure auch beim Aufkochen keine Zersetzung. Bei Zusatz von verd. Salzsäure trübte sie sich nur langsam beim Kochen, rasch auf Zusatz von konz. Salzsäure.

Triphenyl-cyano-bor-cäsium. Bei Zusatz von Triphenyl-cyano-bor-natrium-Lösung zu einer gesättigten Lösung von Cäsium-perchlorat fiel

¹⁹⁾ E. Krause, B. 57, 813 (1924).

²⁰⁾ Die Cyangruppen-bestimmung wurde in wäßriger Lösung nach E. Schulek, Ztschr. f. analyt. Chem. 62, 337 (1923) durchgeführt.

ein Niederschlag von Triphenyl-cyano-bor-cäsium aus. Nach dem Abfiltrieren schied sich bei Zugabe von Tetraphenylbor-lithium das zugehörige Cäsium-salz ab, woraus sich die Löslichkeitsreihe der Cäsium-verbindungen ergibt.

Zur Darstellung von Triphenyl-cyano-bor-cäsium wurden die wäßrigen Lösungen von Cäsium-chlorid (rein, Schering) und Triphenyl-cyano-bor-natrium vereinigt, der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und i. V. getrocknet.

$[(C_6H_5)_3(CN)B] Cs$ (401,1)	Ber. C_6H_5 57,7	CN 6,49	B 2,70	Cs 33,15
	Gef. » 57,8	» ²⁰⁾ 6,48	» 2,68	» 33,20

Lithium-cyano-borhydrid

Beim Zutropfen einer Lösung von 1,4 g (15 mMol) Lithium-bor-hydrid · 1 Äther²¹⁾ in 30 ccm absol. Äther zu 4 g (150 mMol) Blausäure in 20 ccm absol. Äther entwickelte sich Wasserstoff, der zur Befreiung von Ätherdämpfen mit Tetralin gewaschen und über Wasser aufgefangen wurde (335 ccm bei 0° und 760 Torr; also 14,9 mMol). Anschließend wurden zur Entfernung der überschüssigen Blausäure etwa 35 ccm des Lösungsmittels abdestilliert und dann 20 ccm absol. Äther wieder hinzugefügt. Im Doppel-Schlenkrohr filtrierte man von einigen Flocken ab und fügte 5 ccm absol. Dioxan hinzu, wobei ein aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag ausfiel. Da die Kristalle beim Erwärmen nicht in Lösung gingen, wurde die Mutterlauge in den anderen Schenkel des evakuierten Rohres dekantiert, von hier das Lösungsmittel zurückdestilliert und auf diese Weise das Kristallisat wiederholt ausgewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels trocknete man das Lithium-cyano-borhydrid i. V., wobei die Temperatur langsam auf 100° gesteigert und etwa 10 Min. auf dieser Höhe gehalten wurde. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol Dioxan. Ausbeute 90—95%.

Zur Analyse wurde die Bestimmung des Cyans und Alkalis wie beim Triphenyl-cyano-bor-natrium durchgeführt. Zur Wasserstoffbestimmung kochte man die Einwaage kurz mit 30-proc. Phosphorsäure auf und maß das entwickelte Gas. Zur Ermittlung des Borgehaltes wurde in eine Lösung der Einwaage in 1 n-Natronlauge Perhydrol eingetropft, die Lösung auf etwa 10 ccm eingengt und mit Salzsäure gegen Bromkresolpurpur als Indikator neutralisiert. Nach Mannit-zugabe titrierte man die Borsäure mit 0,1 n-Natronlauge nach H. Schäfer und A. Sievers²²⁾.

$[BH_3(CN)] Li \cdot C_4H_8O_2$ (134,9)	Ber. H 2,24	CN 19,28	B 8,02	Li 5,14
	Gef. » 2,00	» 19,15	» 8,04	» 5,26

Bei einem weiteren Ansatz wurden der ätherischen Lösung von Lithium-cyano-borhydrid statt 5 ccm 30 ccm Dioxan zugesetzt, da der Festkörper aus diesem Lösungsmittelgemisch umzukristallisieren ist. Beim langsamen Abkühlen erhielt man die S. 202 abgebildeten Kristalle, die nach 4-stündigem Trocknen bei 20° und 12 Torr bei geringer oberflächlicher Verwitterung 2 Mol Kristall-Dioxan enthielten.

$[BH_3(CN)] Li \cdot 2 C_4H_8O_2$ (223,0)	Ber. H 1,36	CN 11,67	Li 3,11
	Gef. » 1,52	» 12,86	» 3,40

Der Analyse nach enthalten die Kristalle noch 1,77 Mol Dioxan; die Differenz gegenüber 2 Mol ist auf die oberflächliche Verwitterung zurückzuführen.

Unlöslich in Benzol, etwas in Chloroform, gut in Tetrahydrofuran und heißem Dioxan, sehr gut löslich in Alkohol und Wasser.

Das Komplexsalz zersetzt sich in wäßriger Lösung erst beim Erwärmen nach Zugabe von 2n-Mineralssäure unter Wasserstoffentwicklung.

²¹⁾ Dargestellt nach P. Hornberger, Diplomarbeit, Tübingen (1950).

²²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. **121**, 172 (1941).

Kurchi-Alkaloide, VIII. Mitteilung¹⁾

Über Conessin und Apo-conessin. Über Konkurchin

Von Alfred Bertho

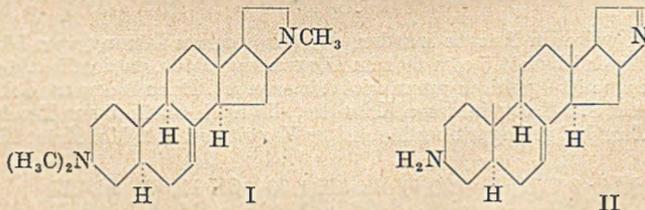
(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München)

(Mit 1 Figur im Text)

(Eingelaufen am 27. Juni 1951)

Das Verhalten der Doppelbindung des Conessins
beim Hofmannschen Abbau

In der vorausgehenden Abhandlung¹⁾ konnte für Conessin (Trimethyldihydrokonkurchin) $C_{24}H_{40}N_2$ und Konkurchin $C_{21}H_{32}N_2$ das Ringgerüst im einzelnen ermittelt werden und die Stellung der seitenständigen basischen Gruppe $N(CH_3)_2$ bzw. NH_2 am C_3 , jene der beiden Alkaloiden gemeinsamen Doppelbindung („Conessindoppelbindung“) unter Zuhilfenahme der Bartonschen Methode der molekularen Rotationsdifferenzen²⁾ zwischen C_7 und C_8 des Steroidsystems festgelegt werden (I und II). Diese letzteren beiden Feststellungen erfolgten schließlich, ohne auf das Apoconessin $C_{23}H_{35}N$ Bezug zu nehmen, das als Produkt des Hofmannschen Abbaues des Conessins zunächst dabei zu berücksichtigen war. In dem die Entstehung des Apoconessins betreffenden Abschnitt³⁾ war bereits einleitend davon die Rede,



daß der Unterschied im Verhalten des Conessins beim Hofmannschen Abbau gegenüber seinem Dihydroprodukt Dihydroconessin $C_{24}H_{42}N_2$, das unter identischen Bedingungen

¹⁾ Ann. 569, 1 (1950), VII.

²⁾ Zusammenfassung Angew. Chem. 61, 57 (1949).

³⁾ loc. cit. 1, S. 6.

nicht abgebaut wird⁴⁾), möglicherweise darin gesucht werden könnte,

„daß die „Conessindoppelbindung“ für die leichte Ablösung der seitenständigen basischen Gruppe Voraussetzung ist und erst mit deren Eliminierung die Öffnung des Ringes eintritt. Es wäre dann eventuell damit zu rechnen, daß . . . die Beseitigung der basischen seitenständigen Gruppe durch Hofmannschen Abbau im Apoconessin zur Ausbildung eines konjugierten Systems unter Einbeziehung der „Conessin-doppelbindung“ führt. Jedoch zeigt das UV-Spektrum des drei Doppelbindungen enthaltenden Apoconessins keine merklichen Anzeichen für eine Konjugation zweier oder aller dieser Doppelbindungen“.

Wie an gleicher Stelle vermerkt ist, konnte damals das UV-Spektrum des Apoconessins, das ich Herrn Prof. Kortüm in Tübingen verdankte, aus technischen Gründen nur bis 42300 cm^{-1} (entsprechend 2360 \AA) aufgenommen werden. Während der Drucklegung der die zitierten Sätze enthaltenden Arbeit erschien eine Abhandlung von R. D. Haworth, J. McKenna und G. H. Whitfield⁵⁾, die sich ebenfalls mit dem UV-Spektrum des Apoconessins und des aus ihm durch Emde-Abbau hervorgehenden, bereits von E. Späth und O. Hromatka⁶⁾ erhaltenen Pregnatriens $\text{C}_{21}\text{H}_{30}$ befaßt. Spektralkurven sind in der erwähnten Arbeit nicht angegeben. Danach haben diese beiden Verbindungen in Äthylalkohol identische Spektren mit einer Spitze bei $2350 \pm 5\text{ \AA}$ ($\log \epsilon = 4,3$). Da nach den englischen Autoren das erwähnte Pregnatrien mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in Eisessig eine gelbe, mit 90-proc. Trichloressigsäurelösung eine rote Färbung (Rosenheim-Reaktion⁷⁾) gibt, wurde von ihnen auf ein Dien-System geschlossen. Dieses Dien-System mußte sich sowohl im erwähnten Pregnatrien als auch im Apoconessin über zwei Ringe bzw. über einen Ring und eine Seitenkette erstrecken, weil bekanntermaßen Steroide mit derartigen Dien-Systemen im Bereich von $2300\text{--}2500\text{ \AA}$ maximal absorbieren, während bei Dien-Systemen in einem Ring der Steroidmolekel die maximale Absorption bei $2600\text{--}2900\text{ \AA}$ liegt⁸⁾. Aus der genauen Lage des Maximums bei 2350 \AA lassen sich weiterhin nach den von R. B. Woodward⁹⁾ sowie L. F. Fieser, M. Fieser und S. Rajagopalan¹⁰⁾ gegebenen Regeln von neun möglichen Dien-Strukturen für das Pregnatrien $\text{C}_{21}\text{H}_{30}$ sechs ausschließen,

⁴⁾ Ann. 558, 69 (1947), VI.

⁵⁾ Chem. Soc. 1949, 3127.

⁶⁾ Ber. 63, 126 (1930).

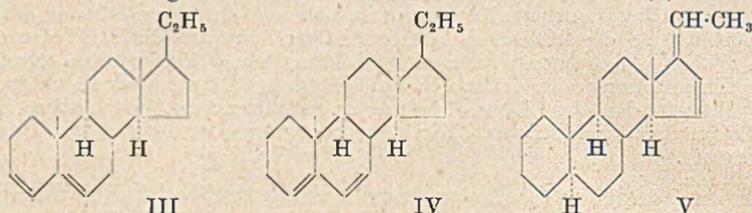
⁷⁾ O. Rosenheim, Biochem. J. 23, 47 (1929); R. Schoenheimer u. E. A. Evans, J. Biol. Chem. 114, 567 (1936).

⁸⁾ H. Dannenberg, Abh. Preuß. Ak. Wiss. 1939, math.-nat. Kl. Nr. 21; K. Dimroth, Angew. Chem. 52, 545 (1939); R. B. Woodward, Am. Soc. 63, 1123 (1941).

⁹⁾ Am. Soc. 64, 72 (1942).

¹⁰⁾ J. org. Chem. 13, 800 (1948).

so daß die unten wiedergegebenen drei Formeln mit jeweils einer dritten isolierten Doppelbindung in Erwägung zu ziehen sind, die theoretisch ein Maximum bei 2340 Å erwarten lassen, was in guter Übereinstimmung mit dem Haworth'schen Wert steht¹¹⁾ (III, IV, V).



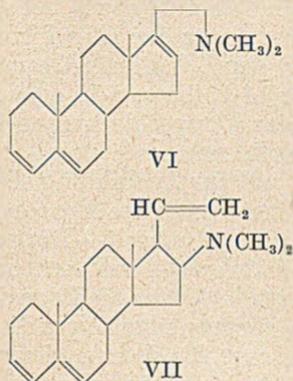
Unter Verwendung eines Unicam-Spektrophotometers ist es mir neuerdings möglich geworden, das UV-Spektrum des Apoconessins in m/1000 abs. äthylalkoholischer Lösung auch unterhalb 2360 Å in allen seinen Feinheiten aufnehmen zu lassen¹²⁾ (s. Figur). Hinsichtlich des früher beobachteten Kurventeils bis 2360 Å ergab sich vollkommene Übereinstimmung. In der vervollständigten Absorptionskurve zeigen sich bei 2331 Å (entsprechend 42900 cm^{-1} , $\log \epsilon = 4,34$) und 2252 Å (entsprechend 44400 cm^{-1} , $\log \epsilon = 4,33$) indessen deutliche Maxima, so daß ich also, wenigstens im Hinblick auf die erste Bande, die Befunde von Haworth c. s.⁵⁾ bestätigen kann.

Überdies konnte ich feststellen, worauf Haworth c. s.⁵⁾ nicht hinwies, daß Apoconessin sowohl die Rosenheim-Reaktion als auch die für Diene typische carmoisinrote Färbung mit Antimontetrachlorid in Chloroform (Carr-Price-Reaktion) gibt. An dem Vorhandensein einer Dien-Struktur, also eines Systems konjugierter Doppelbindungen im Apoconessin, kann nach diesen Befunden kein Zweifel sein. Unter Berücksichtigung der von mir ermittelten Strukturformel des Conessins (I) befindet es sich im Apoconessin in Δ^3, Δ^5 -Stellung, wobei die Δ^3 -Doppelbindung durch Ablösung der seitenständigen Dimethylamino-Gruppe im Hofmann'schen Abbau, die Δ^5 -Doppelbindung durch Verlagerung der Δ^7 -Doppelbindung des Conessins („Conessin-Doppelbindung“) im Bestreben zur Ausbildung eines konjugierten Systems zustande kommt. Die Unfähigkeit des Apoconessins, Maleinsäureanhydrid zu addieren, erklärt sich aus der *trans-trans*-Konfiguration der beiden Doppel-

¹¹⁾ Wenn man der Berechnung λ_{max} für Butadien = 2140 Å zugrunde legt, ergibt sich obiger Wert 2340 Å; mit dem üblicherweise benutzten Wert λ_{max} für Butadien = 2170 Å (vgl. H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1943) erhöht sich der λ_{max} -Wert für das Pregnatrien allerdings auf 2370 Å.

¹²⁾ Herrn Prof. Dr. G. Scheibe bin ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Spektrophotometers, Herrn Dipl.-Ing. R. Fauß für die Aufnahme der Kurve sehr zu Dank verpflichtet.

bindungen, ein Verhalten, wie es in gleicher Weise beim Solasodien, einem Umwandlungsprodukt des Alkaloids Solasodin beobachtet wird¹³⁾. In beiden Fällen ist die freie Drehbarkeit um die zentral gelegene C_4-C_5 -Bindung aufgehoben. Als Strukturformeln für Apo-conessin ergeben sich damit VI oder VII, wobei, je nach dem Ablauf des Hofmannschen Abbaues am Heterocyclus, die dritte Doppelbindung in $C_{16}-C_{17}$ oder in einer Vinyl-Seitenkette erscheint.



Von weiteren Farb-reaktionen des Apo-conessins sei der positive Ausfall der Liebermann-Burchard-Reaktion und der Kellerschen Probe erwähnt, welche letztere an und für sich typisch ist für β -Indole. Beide Farbreaktionen sind mit Conessin negativ.

Eine starke Stütze für die Annahme der „Conessin-Doppelbindung“ in 7-8-Stellung des Conessins, die in dem gegebenen Zusammenhang weiterhin interessieren mußte, ist im Verhalten der künstlich zu gewinnenden Isomeren des Conessins, i. e. deren

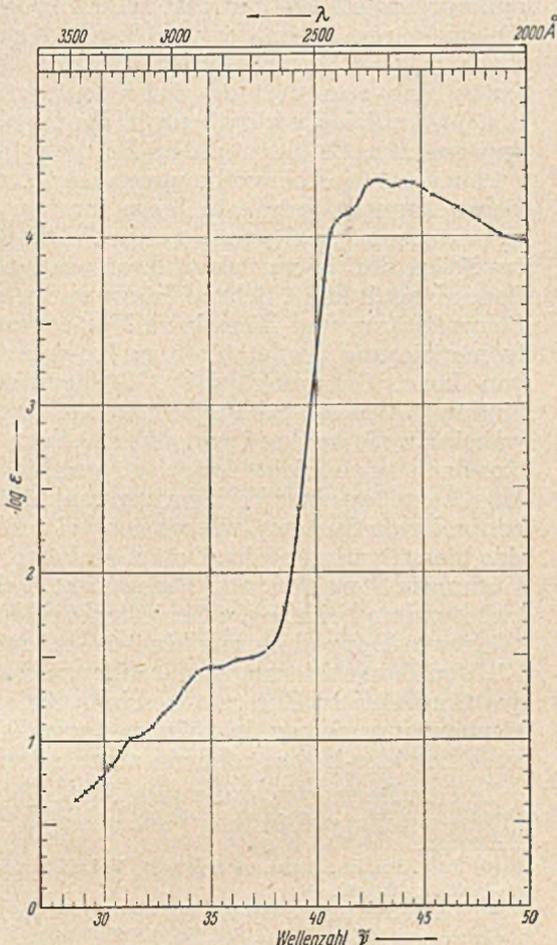


Fig. 1.
m/1000 Apoconessin
abs. Äthanol

¹³⁾ L. A. Briggs, R. P. Newbold und N. E. Stace, Chem. Soc. 1942, 16.

quartären Dimethyldiammonium-hydroxyde, unter den bei Conessin zum Erfolg führenden Bedingungen des Hofmannschen Abbaues zu erblicken, der bekanntlich bei der quartären Base aus Conessin außerordentlich leicht erfolgt und zu Apoconessin führt. Hier wurden die quartären Basen des S. Siddiqui bzw. S. Siddiqui und S. K. Vasistha erhaltenen sirupösen Iso-conessins¹⁴⁾ bzw. festen Neo-conessins¹⁵⁾ untersucht, während das von Haworth c. s.⁵⁾ kürzlich beschriebene Hetero-conessin aus den unten angegebenen Gründen außer Betracht bleiben mußte. In beiden Fällen ergab sich ein vollkommen negatives Resultat. Die quartären Basen konnten jeweils in Form ihrer quartären Jodide bzw. Perchlorate zurückerhalten werden. Dieses negative Resultat ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß bei der Isomerisierung des Conessins mit konz. Schwefelsäure zu Iso-conessin¹⁴⁾ bzw. mit konz. Schwefelsäure und Eisessig zu Neo-conessin¹⁵⁾ bei 0° sowie bei der Isomerisierung des letzteren zu Iso-conessin unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure¹⁵⁾ Verlagerung der „Conessin-Doppelbindung“ von 7-8-Stellung nach 8-14 bzw. 14-15 bzw. 9-11 erfolgt, wobei für die beiden Isomeren die Lage der Doppelbindungen im einzelnen noch nicht festgelegt werden soll, und daß damit die Möglichkeit zu einer Verlagerung nach 5-6 und zur Ausbildung eines konjugierten Systems, wie sie sich bei der Entstehung des Apoconessins bietet, verlorengeht. Derartige Verschiebungen der 7-8-Doppelbindung in Steroiden in die Ringe C und D sind in größerer Anzahl und insbesondere beim sog. γ -Cholestenol bekannt^{16, 17)}. Nur die Lage der „Conessin-Doppelbindung“ in 7-8-Stellung vermag überhaupt diese leichten Isomerisierungen plausibel zu erklären. Die Isomerisierung des Conessins zu Hetero-conessin⁵⁾ dürfte dagegen einem anderen Mechanismus folgen, weil in analoger Weise aus Dihydroconessin auch Dihydro-hetero-conessin zu erhalten ist.

In dem Bestreben, eine zweite Doppelbindung in Konjugation zur „Conessin-Doppelbindung“ zu erzeugen, wurde α -Oxyconessin^{18, 1)},

¹⁴⁾ Proc. Indian. Acad. of Sciences, Vol. II Nr. 5, 426 (1935).

¹⁵⁾ C. A. 40, 580.

¹⁶⁾ Fr. Schenck, K. Buchholz und O. Wiese, Ber. 69, 2696 (1936); Wintersteiner und Moore, Am. Soc. 65, 1507 (1943); W. Buser, Helv. 30, 1379 (1947); Ph. A. Plattner, H. Heusser, F. Troxler, A. Segre, Helv. 31, 852 (1948).

¹⁷⁾ Wie aus einer Fußnote Helv. 32, S. 976 (1949) von D. H. R. Barton und W. J. Rosenfelder hervorgeht, wird das echte γ -Cholestenol (= Δ^7 -Cholestenol) aus 7-Dehydro-cholesterin durch katalytische Hydrierung in neutraler Lösung oder durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in homogener Form erhalten, so daß bei diesem wiederholt mit mehr oder weniger wechselnden und teilweise sogar vollkommen abweichenden Kennzahlen beschriebenen Körper die Methode der molekularen Rotations-differenzen anwendbar wird. Diese Tatsache war mir s. Z. entgangen. Vgl. loc. cit. 1), S. 11. Als Differenz $[M]_D$ (Cholestanol) — $[M]_D$ (γ -Cholestenol) ergibt sich (+89) — (+8) = +81°.

¹⁸⁾ A. Bertho, A. 557, 233 (1947), IV.

dessen Oxygruppe in 6-Stellung (Allylstellung), also benachbart zur Doppelbindung steht, zu dehydratisieren versucht. In zahlreichen Versuchen u. a. mit Phosphoroxychlorid in Benzol und Dimethylanilin, dann mit Toluolsulfosäure, wurde nur bei den zuerst genannten Bedingungen die dehydratisierte Base $C_{24}H_{38}N_2$ erhalten, die in Form ihres Jodids isoliert werden konnte. Das gleiche Jodid wurde indessen auch erhalten, als α -Oxyconessin mit verd. Jodwasserstoffsäure im Exsiccator zur Trockne gebracht wurde. Es ist deutlich verschieden vom Jodid des α -Oxyconessins. Die jenem Jodid zugrunde liegende freie Base ließ sich bisher noch nicht in befriedigender Weise isolieren.

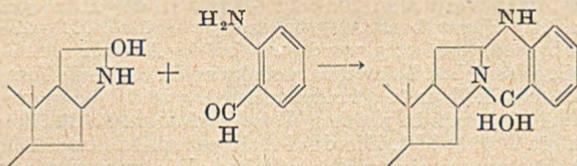
In der gleichen Absicht, eine zweite Doppelbindung in das Molekül zu legen, wurde das Benzoat des α -Oxyconessins bereitet und im Hochvacuum bei $320-330^\circ/0,005$ mm der Pyrolyse unterworfen, was zu keinem Ergebnis führte. Das Acylderivat destillierte bereits bei $230-234^\circ$ größtenteils unzersetzt über. Es entstand dabei etwas Benzoesäure, eine dehydratisierte Base wurde indessen nicht beobachtet.

Der Versuch, Conessin in Allylstellung zur Doppelbindung mit Bromsuccinimid zu bromieren, verlief stets negativ.

Schließlich wurde noch das Epoxyd des Conessins¹⁾ mit Äthylmagnesiumjodid umgesetzt. Eine Aufspaltung des Epoxyd-Ringes war dabei zweifellos erfolgt, doch entsprach das in geringer Menge erhaltene Reaktionsprodukt nicht dem normalerweise entstehenden äthylierten Carbinol¹⁹⁾, sondern einer Verbindung $C_{18}H_{30}O_3N_4$. Dagegen unterblieb mit Lithiumphenyl jeder Umsatz.

Zur Konstitution des Konkurchins

In der vorausgehenden Abhandlung¹⁾ war für Konkurchin Formel II abgeleitet worden, nach der es als Derivat des von K. Lang²⁰⁾ zuerst beobachteten, von C. Schöpf und F. Bossert²¹⁾ rein erhaltenen Δ^1 -Pyrrolins erscheint. Nach diesen Autoren kondensiert sich Δ^1 -Pyrrolin²¹⁾ ebenso wie γ -Aminobutyraldehyd-diäthylacetal²²⁾, aus dem es sich gewinnen läßt, mit o-Aminobenzaldehyd in neutraler bzw. schwach saurer Lösung bei 25° zu 2,3-Trimethylen-1,2-dihydro-chinazolinium-hydroxyd. Das entsprechende Dihydrochinazolinium-Derivat aus Konkurchin und o-Aminobenzaldehyd, das ich s. Z. aus Mangel an Material nicht mehr



¹⁹⁾ M. J. Uschakow und O. S. Madajewa, C. 1939, II, 4488.

²⁰⁾ H. 241, 68 (1936).

²¹⁾ Diss. F. Bossert, T. H. Darmstadt 1948.

²²⁾ Cl. Schöpf und F. Oechsler, A. 523, 25 (1936).

gewinnen konnte²³⁾, ließ sich ohne Schwierigkeit bereiten, als beide bei $p_{\text{H}} = 5$ in wäßriger Lösung bei 24° aufeinander zur Einwirkung gelangten. Die alsbald einsetzende Bildung der quartären Base $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{ON}_3$ war an der intensiven Gelbfärbung erkennbar. Ihre Abscheidung erfolgte als Diperchlorat $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und als Dipikrat $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{O}_{14}\text{N}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von denen das letztere kristallisiert erhalten werden konnte. Es ist bemerkenswert, daß mit dem basischen o-Aminobenzaldehyd keine Kondensation zur Arylidenbase einsetzt, wie sie als typische Reaktion des Konkurchins mit sauren Aldehyden (Salicylaldehyd, Benzaldehyd) zu beobachten ist²⁴⁾.

Bei der Umsetzung des Konkurchins mit Phenylcyanat in benzolischer Lösung ließen sich zwei wohl kristallisierte Körper vom Schmp. 195–196° und 149–150° ermitteln, wovon der erstere den unter Beteiligung der Aminogruppe des Konkurchins entstandenen Monoharnstoff $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{ON}_3$ darstellt, während der andere noch nicht zu charakterisieren war.

Herrn S. B. Rao von den Navaratna Laboratories in Cochin (Indien) bin ich für wiederholte Sendungen von Kurchi-Rinde, der Fa. C. H. Beehringer Sohn in Niederengelheim a. Rh. für die Bereitung der Rindenextrakte zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

UV-Spektrum des Apoconessins

Zur Verwendung gelangte ein *Unicam* S. P. 500 photoelektrisches Quarz-Spektrophotometer der Firma Unicam Instruments (Cambridge) Ltd., Arbury Works, Cambridge, England. Die Versuchsbedingungen sind beim Kurvenbild auf S. 213 angegeben.

Farbreaktionen des Apoconessins

- Rosenheim*-Reaktion. S. S. 212.
- Carr-Price*-Reaktion. Mit Antimontrichlorid in Chloroform entsteht eine carmoisinrote Färbung bzw. schmierige Fällung gleicher Farbe.
- Liebermann-Burchard*-Reaktion. Beim Einfallen des ersten Tropfens Schwefelsäure in die Essigsäureanhydridlösung des Apoconessins Rotfärbung, bei weiterer Zugabe Grünbraunfärbung, schließlich Gelbfärbung.
- Kellersche* Probe. 0,25mg Substanz in 1 ccm Eisessig mit einer Spur FeCl_3 gibt beim Unterschichten und Durchschütteln mit 1 ccm konz. Schwefelsäure rote Färbung.

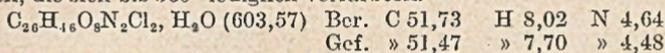
Abbauversuch mit Iso-conessin-dijodmethylat¹⁴⁾

5g Dijodmethylat wurden in 200 ccm Wasser in der Hitze gelöst und mit Silberoxyd aus 3,5g Nitrat (ber. 2,65g) intensiv geschüttelt. Die über einer Glasfritternutsche abgesaugte Lösung wurde wie bei der Apoconessin-Gewinnung^{6, 4)} in einen auf dem Wasserbad befindlichen evakuierten Claisenkolben eingetragen. Nach Aufnahme des Kolbenrückstandes mit Äther und Wasser wurde mit dem wässrigen Anteil nochmals in gleicher Weise verfahren. Schließlich wiederholte man dies noch ein zweites Mal. Die drei Ätheranteile hinterließen nach dem Trocknen mit Pottasche nichts Wesentliches. Die vereinigten wässrigen Destillate lieferten nach dem Einengen mit Salzsäure minimale Mengen eines Platinsalzes, das nicht untersucht wurde. Die stark alkalische Lösung des

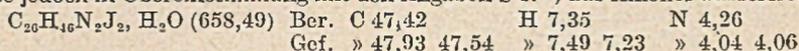
²³⁾ loc. cit. 1), S. 5.

²⁴⁾ A. Bertho, A. 555, 214 (1944).

Kolbeninhaltes wurde durch Durchsaugen von Luft von Äther befreit und aus ihrer einen Hälfte mit Perchlorsäure das Dimethylperchlorat des Isoconessins gefällt, das sofort kristallisiert ausfiel, 1,80 g. Eine Probe des noch nicht beschriebenen Salzes lieferte nach dem Umkristallisieren aus Wasser schöne Prismen, die sich bis 360° lediglich verfärbten.

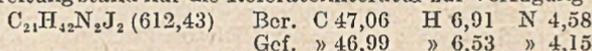


Die zweite Hälfte der alkalischen Flüssigkeit wurde bis zur sauren Reaktion mit Jodwasserstoffsäure versetzt. Die alsbald ausfallenden bräunlichen Kristalle wurden durch Absaugen entfernt, 0,04 g. Um überschüssige Jodwasserstoffsäure zu entfernen, brachte man das Filtrat restlos zur Trockne und kristallisierte den Rückstand (2,4 g) aus 20 ccm Wasser um. Nach geringem Einengen wurde eine Kristallisation von 1,15 g Di-jodmethylat erhalten, das zur Analyse nochmals aus Wasser umkristallisiert wurde. Drusen langer Nadeln. Die vereinigten Mutterlaugen lieferten weitere Anteile. Schmp. 320° u. Zers. (nach Siddiqui¹³) 316—18°). Die Substanz enthält ebenfalls ein Molekül Kristallwasser, kristallisierte jedoch in Übereinstimmung mit den Angaben S's.¹⁴) aus Alkohol wasserfrei.



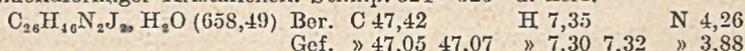
Abbauversuch mit Neo-conessin-dijodmethylat

Aus einem Versuch mit 5 g Conessin ließen sich 1,19 g des in langen weißen Nadeln kristallisierenden Neo-conessin-dijodids gewinnen. Schmp. 351°. Für die Bereitung stand nur die Referatenliteratur zur Verfügung¹⁵).

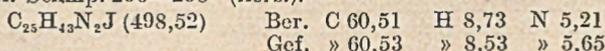


Aus 1,35 g des Dijodids wurde die Base in Freiheit gesetzt, in Äther und nach dessen Abdestillation in 15 ccm Aceton aufgenommen, wobei die Base alsbald in schönen kurzen Nadeln auskristallisierte. 0,785 g. Schmp. 128—29°.

Neo-conessin-dijodmethylat. Dieses Salz ist bisher noch nicht beschrieben worden. 0,785 g Base wurden in 25 ccm reinem Aceton mit 1,3 g Jodmethyl (4 Mol) 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Base ging in der Kälte nicht ganz in Lösung. Das Jodmethylat scheidet sich bereits in der Hitze ab. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt, 0,75 g. Aus Wasser Pakete halbmondförmiger Kriställchen. Schmp. 324—325° u. Zers.



Beim Einengen der Aceton-Mutterlauge auf 1 bis 2 ccm kristallisierten 0,05 g Blättchen aus, die sich ebenso wie die allerletzten Anteile des Ansatzes als ein Monojodmethylat des Neo-conessins erwiesen. Aus Wasser feine Nadelbüschel. Schmp. 296—298° (Zers.).



Der Abbau des Neoconessin-dijodmethylates wurde in zwei Versuchen, wie beim Isoconessin-dijodmethylat beschrieben, durchgeführt. Das Ergebnis war beide Male negativ. Beim Einengen der wässrigen Lösung des Kolbeninhaltes mit Jodwasserstoffsäure ergab sich nach dem Entfernen gelbbrauner amorpher Anteile eine gelbe Kristallkruste, die nach zweimaliger Umkristallisation zu aus halbmondförmigen Kristallen bestehenden Rosetten des Neo-conessin-dijodmethylates führten.

Versuche zur Wasserabspaltung aus α -Oxyconessin

a) Mit Phosphoroxchlorid in Benzol. 0,42 g α -Oxyconessin¹⁶) in 10,5 ccm trockenem Benzol wurden mit 4,2 ccm Phosphoroxchlorid 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser

gegossen, zweimal ausgeöthert, alkalisiert und dreimal ausgeöthert. Nach dem Überführen der Base in 10-proc. Essigsäure und Entfernen jeglichen Äthers durch einen Luftstrom wurde mit konz. Jodkaliumlösung das Jodid der dehydratisierten Base ausgefällt, das zunächst aus 10-proc. Essigsäure, dann aus Wasser umkristallisiert wurde. Derbe dicke Platten, oft von Spatenform. Schmp. 268° u. Zers.

$C_{22}H_{38}N_2$, 2 HJ (610,42) Ber. C 47,22 H 6,60 N 4,59
Gef. » 47,26 47,22 47,06 » 6,24 6,68 6,58 » 4,25 4,20

b) Mit Jodwasserstoffsäure. Beim Eindunsten von α -Oxyconessin mit verd. Jodwasserstoffsäure im Exsiccator entsteht neben mehr oder weniger großen Mengen von Jodaddukten, von denen abfiltriert wird, ein hellgelbes kristallisiertes Jodid, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser scharf bei 268° u. Zers. schmolz und mit obigem identisch war.

Gef. C 47,06 46,87 46,89 H 6,58 6,54 6,33 N 4,32

Zum Vergleich wurde das Dijodid des α -Oxyconessins bereitet. Es läßt sich aus der essigsäuren Lösung der Base mit konz. Jodkaliumlösung leicht erhalten. Umkristallisation aus 10-proc. Essigsäure liefert farblose bis gelbliche Blätter vom Schmp. 261° u. Zers.

$C_{24}H_{42}ON_2J_2 \cdot H_2O$ (646,45) Ber. C 44,59 H 6,86 N 4,33
Gef. » 44,58 44,51 » 6,63 6,62 » 3,97

Pyrolyseversuche mit Benzoyl- α -oxyconessin

Benzoyl- α -oxyconessin. 0,90 g α -Oxyconessin werden in 5 ccm abs. Pyridin gelöst und mit 1,25 ccm Benzoylchlorid versetzt. Die bei Zimmertemp. aufbewahrte tiefrote Lösung wird nach einem Tag in 125 ccm Wasser gerührt und 5 Stunden stehengelassen, hernach die wässrige Lösung schwefelsauer einmal mit Petroläther (40/60°) ausgeschüttelt, alkalisiert mit Soda und dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat einen Tag getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Petroläthers im Exsiccator ein rotgelbes Öl, das beim Stehen im Eisschrank weitgehend zu Rosetten erstarrt. Diese wurden abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. 0,60 g (= 52% d. Th.). Aus Aceton große viereckige Kristalle vom Schmp. 163—163,5°.

$C_{31}H_{44}O_2N_2$ (476,68) Ber. C 78,10 H 9,30 N 5,88
Gef. » 77,89 78,57 » 9,03 9,48 » 5,87

Pyrolyse. 0,50 g der benzoylierten Base wurden in einem kleinen Claisen-Kolben im Hochvakuum bei 0,005 mm in einem Nitratbad bis auf 320—330° erhitzt. Bereits bei 230—234° destillierte wenigstens die Hälfte des heftig siedenden Inhalts in das Ansatzrohr, in dessen tieferem Teile sich etwas weißer Beschlag bildet. Kälbcheninhalt und Destillat wurden getrennt aufgearbeitet. Das Destillat bestand aus unverändertem Ausgangsprodukt. Aus dem Kolbeninhalt ließen sich außer etwas Benzoesäure keine definierten Produkte gewinnen.

Grignardierung des Conessin-epoxyds

0,558 g Epoxyd¹⁾ in 5 ccm abs. Äther wurden tropfenweise mit einer aus 455 mg Jodäthyl und 70 mg Magnesiumspänen in 10 ccm Äther (2-faches d. Th.) bereiteten Grignardlösung versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Der Äther wurde dann auf wenigstens ein Viertel des ursprünglichen Volumens abdestilliert, der Rückstand mit 10 ccm abs. Benzol versetzt und weitere 3 Stunden auf dem Wasserbad stark gekocht. Hernach wird die Mischung mit Ammoniak-Ammoniumchloridlösung behandelt, noch etwas Äther zugegeben und die Benzol-Äther-Lösung über Pottasche getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wird das Öl in verd. Schwefelsäure aufgenommen, zweimal ausgeöthert, mit Natron alkalisiert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Diese

letztere Lösung liefert nach dem Trocknen mit Pottasche ein Öl, das in 3 ccm Aceton aufgenommen wurde. Die sich zunächst im Eisschrank einstellende minimale Abscheidung von kurzen Kriställchen wurde verworfen. Nach Absaugen und Einengen auf 2 ccm bilden sich einzelne Rosetten aus spießigen Kristallen, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurden. Durch weiteres Einengen auf die Hälfte läßt sich aus der schließlich sirupösen Mutterlauge ein weiteres Kristallisat gewinnen. Aus der allerletzten Mutterlauge können durch Extraktion mit Petroläther (40/80°) die letzten Reste des Körpers ausgezogen werden. Aus Aceton Sterne, die bei 197—198° nach kurzem Sintern schmelzen.

$C_{48}H_{50}O_3N_4$ (761,14) Ber. C 75,74 H 10,59 N 7,36
Gef. » 75,78 75,66 » 11,01 10,78 » 7,31

Einwirkung von o-Aminobenzaldehyd auf Konkurchin

Eine filtrierte Lösung von 160 mg Konkurchin²⁴) in 1 ccm n-HCl wurde zu einer filtrierten erkalteten Lösung von o-Aminobenzaldehyd gegeben, die durch kurzes Aufkochen von 160 mg Aldehyd in 400 ccm Wasser zuzüglich 4 ccm n-HCl bereitet worden war. Das filtrierte Gemisch wurde dann mit verd. Natronlauge auf $p_H = 5$ gebracht und stand dann einen Tag bei Zimmertemperatur. Die nach kurzer Zeit auftretende intensive Gelbfärbung ändert sich nicht mehr. Der Ansatz wurde in zwei gleiche Hälften geteilt ([a] und [b]).

(a) erhielt 150 mg feste Pikrinsäure, wobei 160 mg leuchtend gelbes amorphes Pikrat ausfielen. Durch zweimaliges Auflösen in Aceton und Zugabe des 5-fachen an niedrigsiedendem Petroläther (Sdp. 40—80°) läßt sich das Salz in Form feiner Nadelchen gewinnen. Es schmilzt bei 177° u. Zers. nach längerem Sintern. Die Analysenproben wurden 3 Stunden bei 115° getrocknet.

$C_{46}H_{43}O_{14}N_6$, H_2O (891,82) Ber. C 53,87 H 5,09 N 14,14
Gef. » 53,47 53,53 » 5,44 5,65 » 14,43

(b) erhielt 125 mg 40-proc. Überchlorsäure, wobei sich zunächst kein Niederschlag bildete. Die im Exsiccator zur Trockne gebrachte Lösung schied gelbe Kristalle und Häute ab. Erstere wurden durch Aufnehmen in wenig kaltem Wasser, das die Häute schlechter löste, entfernt, diese dann aus 10 ccm heißem Wasser umgefällt, wobei eine leuchtend orangefelbe körnige Abscheidung erfolgte, die abgesaugt wurde. Eine zweite Ausbeute ergab sich beim Einengen. Das Perchlorat schmilzt bei 238—248° zu zäher Masse u. Zers. Zur zweiten Analyse wurde die Substanz 4 Stunden bei 115° i. V. getrocknet.

$C_{28}H_{39}O_8N_3Cl_2$, H_2O (634,54) Ber. C 53,00 H 6,51 N 6,62
Gef. » 52,80 53,29 » 6,88 6,40 » 6,75 6,95

Umsetzung von Konkurchin mit Phenylcyanat

0,31 g Konkurchin werden in 10 ccm reinstem Benzol gelöst und 0,25 g Phenylcyanat (etwas mehr als 2 mmol) zugesetzt. Hierbei tritt keine wesentliche Erwärmung und auch keine wesentliche Abscheidung auf. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung auf dem Wasserbad eine Stunde zum Sieden erhitzt und dann das Lösungsmittel im Exsiccator restlos entfernt. Der blasige Rückstand kristallisiert nach dem Anreiben mit Aceton durch. 0,20 g. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Aceton und zweimaliges aus Aceton allein wird eine in langen Nadeln kristallisierende farblose Substanz vom Schmp. 195—196° (unter schwacher Verfärbung und Gasentwicklung) erhalten, die sich als Monoharnstoff des Konkurchins erweist.

$C_{28}H_{37}ON_3$ (431,59) Ber. N 9,74
Gef. » 9,75 9,59

Die erste Umkristallisationsmutterlauge lieferte bei weiterem Einengen zwei Kristallisate, die gemeinsam zweimal aus Aceton umkristallisiert wurden. Die erhaltenen Nadelbüschel schmelzen bei 149—150° nach kurzem Sintern.

Die Dehydrierung von α -Aryl- β -dihydroaryl-äthanen

Von Emil Buchta und Wilhelm Kallert*)

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen)

(Eingelaufen am 12. Juli 1951)

Bei der Schwefel-Dehydrierung eines partiell hydrierten Chrysen-Derivates mit angularer Methylgruppe am C-Atom 10 und einer Methoxygruppe am Ring D isolierten wir**) eine bei 249,5–250,5° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O$, die wir für 2-Methoxy-chrysen¹⁾ halten. Zur Sicherstellung der Konstitution dieses Dehydrierungsproduktes dachten wir an folgende Synthese: Das durch Umsetzung von 6-Methoxy-tetralon-(1) mit β -Phenäthyl-magnesiumbromid — über den tertiären Alkohol unter Wasserabspaltung — erhaltene 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin²⁾ (I) unter Wasserstoffverschiebung zum Hexahydro-chrysen-Derivat zu cyclisieren und schließlich mit Schwefel zu dehydrieren. Die Behandlung des 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalins vom Schmp. 54–55° mit Phosphorsäure oder Zinntetrachlorid führte zu einem flüssigen Isomeren.

In der Annahme, das gewünschte Hexahydro-chrysen-Derivat in Händen zu haben, wurde die Dehydrierung mit Schwefel durchgeführt. Dabei stellte sich aber heraus, daß nicht das 2-Methoxy-chrysen vorlag, sondern eine Verbindung mit anderem Schmp. und anderen Eigenschaften, die Cyclisierung zum Hexahydro-chrysen-Derivat also nicht vor sich gegangen sein konnte. Zur Aufklärung der Isomerisierung des 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalins war es daher notwendig, mit diesem selbst Dehydrierungsversuche durchzuführen. Über die dabei erzielten Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

A. Dehydrierung mit Selen

Als erstes Dehydrierungsmittel benutzten wir Selen, das bei einer Temperatur von 330–340° aus I in 30-proc. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 49–49,5° und der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O$ liefert. Es handelt sich um das 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-naphthalin (II). Bei der Destillation des rohen Reaktionsproduktes wurde aus dem tiefsiedenden Vorlauf eine geringe Menge (etwa 3% des Ansatzes) einer leicht sublimierenden Verbindung

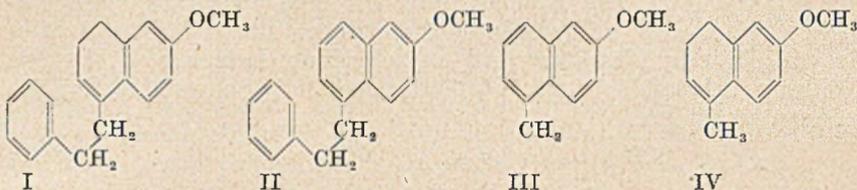
*) Diplomarbeit W. Kallert, Erlangen (Juni 1951).

**) W. Dauner, Dissertation Erlangen (Februar 1951).

¹⁾ Bezifferung siehe L. Ruzicka und R. Markus, *Helv.* **23**, 385 (1940) bzw. M. S. Newman und J. A. Cathcart, *J. org. Chem.* **5**, 618 (1940).

²⁾ W. Haagner (Diplomarbeit Erlangen 1946), s. a. E. Buchta, H. Galster und S. Dauner, *Versuche zur Synthese von Steroiden*, VI. *Mitteil. B.* **32**, 203 (1949).

vom Schmp. 41,5–43° isoliert, die einen nerolinähnlichen Geruch aufweist. Die Analysenwerte entsprechen gleich gut den Formeln $C_{12}H_{12}O$ und $C_{13}H_{14}O$. Demnach könnte hier 6-Methoxy-1-methylnaphthalin (III) oder 6-Methoxy-1-äthyl-naphthalin vorliegen,



deren Entstehung so zu erklären wäre, daß bei der hohen Dehydrierungstemperatur aus der β -Phenäthyl-Seitenkette Toluol bzw. Benzol abgespalten wird. Daß Abspaltungen von Seitenketten bei der Selen-Dehydrierung möglich sind, dafür gibt es in der Literatur Beispiele. So beobachteten L. F. Fieser und E. B. Hershberg³⁾ die Abspaltung von Buttersäure aus γ -[8-Methoxy-tetralyl-(1)]-buttersäure.

Die Frage nach der Konstitution unserer leichtflüchtigen Verbindung glauben wir zugunsten von 6-Methoxy-1-methylnaphthalin (III) entschieden zu haben. G. Haberland⁴⁾ hat bei der Schwefeldehydrierung eines Gemisches von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydro-naphthalin und [6-Methoxy-tetralylen-(1)]-methan 6-Methoxy-1-methyl-naphthalin vom Schmp. 48° erhalten. Wir haben das von S. Maier⁵⁾ aus 6-Methoxy-tetralon-(1) und Methylmagnesiumjodid synthetisierte 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydro-naphthalin (IV) mit Schwefel dehydriert. Dabei fanden wir für das 6-Methoxy-1-methyl-naphthalin einen Schmp. von 48,5–49°. Mischschmp. mit dem Spaltprodukt 48–49°. Daraus darf mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das Spaltprodukt trotz des um 6 Grad niedrigeren Schmp. selbst auch 6-Methoxy-1-methyl-naphthalin ist, dessen Schmp. durch ganz geringe Mengen des Aethylhomologen herabgesetzt wird.

B. Dehydrierung mit Schwefel

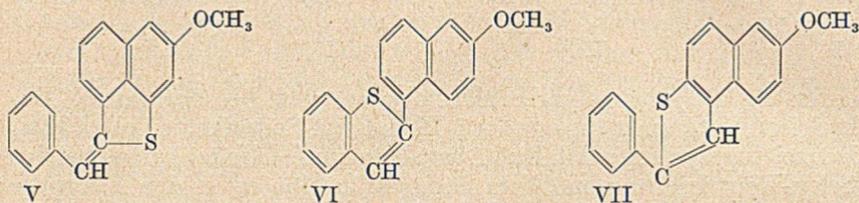
Anschließend sind wir zum Schwefel als Dehydrierungsmittel übergegangen und konnten mit 1 Mol Schwefel und bei einer Temperatur um 220° aus I die Verbindung II erhalten. Wird dagegen I mit 3 Mol Schwefel zur Dehydrierung angesetzt, dann entsteht in etwa 35-proc. Ausbeute eine aus Alkohol-Benzol in schönen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 144°. Die Analyse

³⁾ Am. Soc. 58, 2382 (1936).

⁴⁾ B. 69, 1380 (1936).

⁵⁾ Dissertation Erlangen (Mai 1951).

ergibt niedrigere C,H-Werte als der Formel II entspricht und die qualitative Prüfung auf Schwefel fällt positiv aus. Die Ergebnisse der C-, H- und S-Bestimmung entsprechen der Summenformel $C_{19}H_{14}OS$ und wir schreiben der Verbindung eine der Strukturen V, VI oder VII zu. Die Entscheidung für eine dieser drei Möglichkeiten wird sich wahrscheinlich nur durch die Synthese treffen lassen. In der Literatur sind verschiedene Beispiele^{6,7)} für die Bildung schwefelhaltiger Verbindungen bei Schwefel-Dehydrierungen zu finden.



C. Dehydrierung mit Chloranil

Da bei der Dehydrierung von I sowohl mit Selen als auch mit Schwefel die Ausbeuten an II nicht befriedigten, erhofften wir mit Chloranil in siedendem Xylol eine Ausbeutesteigerung, da hier bei einer um 200° bzw. 100° tiefer liegenden Temperatur gearbeitet werden kann. Das Chloranil ist von amerikanischen Autoren^{8,9)} mit gutem Erfolg zur Dehydrierung partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe benutzt worden. Als Beispiele seien genannt der Übergang von Phenyl-cyclohexen in Biphenyl, von 1-p-Biphenyl-cyclohexen in Terphenyl, von 9,10-Dihydro-anthracen in Anthracen, von 1,2,3,4-Tetrahydro-phenanthren in Phenanthren und von Tetralin in Naphthalin. In neuerer Zeit diente das Chloranil auch zur Dehydrierung partiell hydrierter heterocyclischer¹⁰⁾ Verbindungen. Das Ergebnis der Chloranil-Dehydrierung von 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin (I) ist insofern überraschend, als die gewonnene Verbindung mit II nicht identisch ist. Es entsteht eine in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmp. 90°. Die feste Verbindung zeigt am Tageslicht geringe, unter der UV-Lampe starke violettblaue Fluoreszenz. Die alkoholische Lösung fluoresziert ebenfalls am Tageslicht violettblau.

⁶⁾ L. F. Fieser, *Am. Soc.* **55**, 4977 (1933).

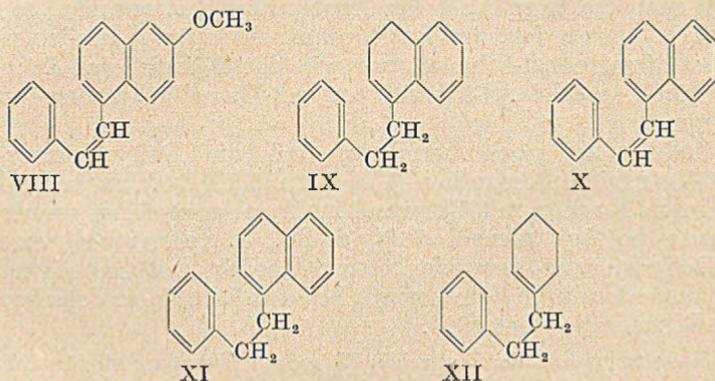
⁷⁾ L. Ruzicka und A. G. van Veen, *A.* **476**, 70 (1929).

⁸⁾ R. T. Arnold und C. J. Collins, *Am. Soc.* **61**, 1407 (1939).

⁹⁾ Dieselben und Wm. Zenk, ebenda **62**, 983 (1940).

¹⁰⁾ B. M. Barclay und N. Campbell, *Chem. Soc.* **1945**, 530; Ng. Ph. Buu-Hoï, Ng. Hoán und Ng. H. Khôi, *J. org. Chem.* **14**, 492 (1949); Ng. Ph. Buu-Hoï, Ng. Hoán, Ng. H. Khôi und Ng. D. Xuong, *J. org. Chem.* **14**, 802 (1949); C. S. Barnes, H. K. Pausacker und G. J. Schubert, *Chem. Soc.* **1949**, 1381.

Es wird leicht Brom addiert, die Analyse entspricht der Formel $C_{19}H_{16}O$. Nur Struktur VIII wird diesen Angaben völlig gerecht. Die Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Da aber bisher kein Fall bekannt ist, wonach Chloranil in siedendem Xylol imstande ist, eine R- CH_2 - CH_2 -R'-Gruppierung, wobei R einen aromatischen und R' einen partiell hydrierten aromatischen Rest bedeutet, zu α,β -Diaryl-äthylenen zu dehydrieren, werden im folgenden eine Anzahl Modellversuche beschrieben. Das Ergebnis dieser Versuche beweist klar, daß die Reaktion tatsächlich so verläuft und die Struktur von VIII als gesichert gelten kann.



Am Beispiel der Dehydrierung des 1-(β -Phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalins (IX) könnte am überzeugendsten der Übergang von I in VIII unterbaut werden, weil das zu erwartende α -Phenyl- β -(1-naphthyl)-äthylen (X) bereits bekannt ist¹¹). Sein Schmp. ist mit 72,5–73,5° angegeben. Tatsächlich geht IX durch Kochen mit Chloranil in Xylol zu 12% in eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 72,5–73° über. In ihren Löslichkeits-eigenschaften gleicht sie weitgehend der Verbindung VIII, zeigt aber fast keine Fluoreszenz. Die Analysenwerte beweisen die Formel $C_{18}H_{14}$. Als zweites Produkt konnte in reichlicher Menge 1-(β -Phen-äthyl)-naphthalin (XI) gewonnen werden.

XI ist bereits von J. W. Cook und C. L. Hewett¹²) aus IX durch Dehydrierung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 0° dargestellt worden. Der Sdp. stimmt mit dem unsrigen überein. Den Schmp. des Dipikrates fanden wir bei 120–121° statt 116–117°.

Weiterhin konnten wir in einer Ausbeute von 31% das β -Phen-äthyl-cyclohexen-(1) (XII) zu Stilben dehydrieren. Interessant ist,

¹¹) E. Balla, C. r. 198, 947 (1934).

¹²) Chem. Soc. 1934, 365.

daß die Dehydrierung in siedendem Toluol ebenfalls zur Bildung von Stilben führt, wobei die Ausbeute auch noch 27% beträgt.

Wenn man annimmt, daß die erste Stufe der Dehydrierung der α -Aryl- β -dihydroaryl-äthane eine Aromatisierung des partiell hydrierten aromatischen Restes R' ist, dann ist es naheliegend, z. B. auch das Dibenzyl mit in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Der Versuch zeigt, daß es in 23-proc. Ausbeute zu Stilben dehydriert werden kann. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Beobachtung von N. Dost und K. van Nes, die vor kurzem¹³⁾ die gleiche Reaktion in besserer Ausbeute (64%) verwirklichen konnten.

Faßt man die Ergebnisse des Abschnittes C zusammen, so kann ausgesprochen werden, daß im Chloranil ein Mittel gefunden wurde, α -Aryl- β -dihydroaryl-äthane und, wie das Beispiel des Dibenzyls zeigt, auch α,β -Diaryl-äthane zu α,β -Diaryl-äthylenen zu dehydrieren.

Schließlich sei noch berichtet, daß die Dehydrierung von 1,1,6,6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5) zum 1,1,6,6-Tetraphenyl-hexatrien durch Kochen mit Chloranil in Xylol ausgeführt wurde. Die Ausbeute beträgt hierbei 50% d. Th. J. Schmitt¹⁴⁾ erreichte diese Dehydrierung entweder durch Kochen mit Selendioxyd in Essigsäure oder durch Erhitzen mit Selen auf 300° oder Verschmelzen mit p-Benzochinon bei 180°.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin (I)

46,2 g ($\frac{1}{4}$ Mol) β -Phenäthylbromid werden mit 6 g Magnesium in 120 ccm abs. Äther zur Grignardlösung umgesetzt. Dazu läßt man unter Eiskühlung und gutem Rühren 35,2 g ($\frac{1}{5}$ Mol) 6-Methoxy-tetralon-(1) in 600 ccm Äther zutropfen, spült mit 100 ccm Äther nach und erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden. Die Zersetzung mit Eis-Säure soll erst nach etwa 12 Stunden ausgeführt werden.

Ausbeute 32 g, 63% d. Th. gegenüber 33% nach der alten Vorschrift²⁾. I läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Schmp. 54—55°. Es bildet ein karminrotes Dipikrat vom Schmp. 90—92°.

$C_{19}H_{20}O \cdot 2 C_6H_5O_7N_3$ (722,6) Ber. C 51,53 H 3,63 N 11,64
Gef. » 51,67, 51,85 » 3,79, 3,82 » 11,55

Dehydrierung von

6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin (I) mit Selen

5 g Substanz, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt sind, werden mit 2,7 g Selen 7 Stunden auf 330—340° erhitzt. Schon nach 6 Stunden ist die Selenwasserstoff-Entwicklung praktisch beendet. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrfach mit

¹³⁾ R. 70, 403 (1951).

¹⁴⁾ A. 547, 111 (1941).

verd. Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

Die Destillation ergibt bei 3—5 mm und 103—109° einen Vorlauf, der nach einigem Stehen fest wird. Hieraus können durch mehrfaches Sublimieren 40 mg einer farblosen, locker kristallinen Substanz gewonnen werden. Schmp. 41,5—43°. Mischschmp. mit synthetischem 6-Methoxy-1-methyl-naphthalin (III) 48—49°. Mischschmp. mit 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-naphthalin (II): zerfließt bereits beim Zusammenmischen bei Raumtemperatur.

$C_{12}H_{12}O$ (172,2)	Ber. C 83,68	H 7,03
$C_{13}H_{14}O$ (186,3)	Ber. » 83,84	» 7,58
	Gef. » 84,00, 84,23	» 7,12, 7,30

Hauptfraktion:

Sdp. 158—163°/0,1—0,15. Ausbeute 1,5 g (30% d. Th.) erstarrt beim Reiben. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 49—49,5°.

$C_{19}H_{18}O$ (II) (262,3)	Ber. C 86,98	H 9,92
	Gef. » 86,93, 86,78	» 7,12, 6,88

6-Methoxy-1-methyl-naphthalin (III)

1,54 g 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydro-naphthalin (IV) werden mit 0,28 g Schwefel-Pulver 6 Stunden auf 200—220° erhitzt. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wird direkt der Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei 70—80° unterworfen. Das rohe Sublimat ist kristallin, mit Öltröpfchen durchsetzt. Es wird auf Ton abgedrückt und noch mehrere Male unter jeweiligem Verwerfen der ersten Anteile sublimiert, bis der Schmp. konstant bleibt. Schmp. 48,5—49°.

$C_{12}H_{12}O$ (172,2)	Ber. C 83,68	H 7,03
	Gef. » 83,42	» 7,05

Dehydrierung von

6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin (I) mit Schwefel

a) Im Molverhältnis 1:1 unter Bildung von 6-Methoxy-1-(β -phenäthyl)-naphthalin (II).

4,0 g von I werden mit 0,48 g Schwefel-Pulver 6 Stunden auf 220—230° erhitzt. Es wird wie üblich aufgearbeitet und man erhält aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 48—49°. Mischschmp. mit II 49—49,5°.

b) Im Molverhältnis 1:3 unter Bildung der Verbindung V, VI oder VII.

6,2 g Substanz werden mit 2,2 g Schwefel-Pulver 6 Stunden auf 220—245° erhitzt. Beim Sublimieren des Reaktionsgemisches werden bei 0,3—0,6 mm und etwa 220° zuerst 2,5 g eines gelbroten Öles, das wahrscheinlich aus rohem II besteht, aufgefangen. Dann sublimiert eine rotgelbe Kristallmasse, die durch Verreiben mit Petroläther vom anhaftenden Öl befreit wird. Man erhält so ein gelbgraues trockenes Pulver. Ausbeute 2,4 g (33% d. Th.). Die Verbindung wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol oder auch aus Alkohol allein (eventuell über Kohle) gereinigt und besteht dann aus farblosen, glänzenden langen Nadeln. Schmp. 144°.

$C_{19}H_{14}OS$ (290,2)	Ber. C 78,57	H 4,86	S 11,05
	Gef. » 78,25	» 4,83	» 10,74, 10,89

Allgemeine Arbeitsweise bei der Chloranil-Dehydrierung

Die zu dehydrierende Verbindung wird in Xylol mit etwa 2% Überschub über die berechnete Menge an Chloranil am Rückfluß zum Sieden gebracht. Auf je 2 Atome abzuspaltenden Wasserstoff wird ein Mol Chloranil, das durch

Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt wurde, angesetzt. Die Kochzeit wurde einheitlich auf 24 Stunden festgelegt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wird vom ausgeschiedenen Chloranil und Tetrachlorhydrochinon abfiltriert und das Filtrat im Schütteltrichter wiederholt mit etwa 5-proc. Lauge unter Zusatz von jedesmal einigen Gramm Natriumdithionit gewaschen. Wenn die Xyloschicht erheblich aufgehellt ist und die Waschlauge fast farblos bleibt, wird noch einige Male mit Wasser ausgeschüttelt und schließlich das Xylol auf dem Wasserbad bei schwachem Vakuum abdestilliert. Wenn das Chloranil nicht vollständig entfernt ist, ist bei der jetzt folgenden Destillation des Reaktionsproduktes das Destillat schwarzbraun gefärbt und es läßt sich keine brauchbare Trennung erreichen.

α-Phenyl-β-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-äthylen (VIII)

13,2 g 6-Methoxy-1-(β-phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin (I) werden, wie vorstehend beschrieben, mit 26 g Chloranil in 100 ccm Xylol durch 24-stündiges Kochen am Rückfluß dehydriert. Die Aufarbeitung geschieht wie beschrieben. Sdp. 200—205°/1. Ausbeute 6 g (45% d. Th.). Erstarrt beim Reiben.

Das Rohprodukt wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und besteht dann aus farblosen, weichen Nadeln. Schmp. 90°. Die feste Substanz und noch mehr die Lösung zeigen violettblaue Fluoreszenz, die unter der Quarzlampe noch wesentlich stärker wird.

$C_{18}H_{16}O$ (260,1) Ber. C 87,65 H 6,20
Gef. » 87,30, 87,46 » 6,13, 6,21

α-Phenyl-β-(1-naphthyl)-äthylen (X)

71 g 1-(β-Phenäthyl)-3,4-dihydro-naphthalin (IX) werden durch 24-stündiges Kochen mit 150 g Chloranil (Molverhältnis 1:2) in 700 ccm Xylol dehydriert. Es wird, wie vorne angegeben, aufgearbeitet.

Bei der Destillation werden drei Fraktionen aufgefangen, die jede für sich nochmals destilliert werden.

Fraktion I: Sdp. 143—146°/0,7—1, 20 g gelbes Öl (28% d. Th.).

Ein Teil wird in das Dipikrat übergeführt, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Schmp. 120—121°.

Nach Zersetzen des Dipikrates wird nochmals destilliert. Sdp. 175—179°/5. (Nach J. W. Cook und C. L. Hewett²²) Sdp. 175°/5).

$C_{18}H_{16}$ (232,3) Ber. C 93,06 H 6,94
Gef. » 93,23 » 6,97

Fraktion II: Sdp. 156—160°/0,7—1, unverändertes IX, bildet kein Pikrat.

Fraktion III: Sdp. 177—190°/1 ölig, hellgelb, wird beim Reiben allmählich teilweise kristallin. Auf Ton abgedrückt erhält man 8,4 g (12% d. Th.) festes Rohprodukt von X, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol mit Kohle gereinigt wird. Farblose weiche Nadeln, die unter der Quarzlampe schwach violett fluoreszieren. Schmp. 72,5—73°.

$C_{18}H_{14}$ (230,3) Ber. C 93,87 H 6,13
Gef. » 93,66 » 6,14

Stilben aus β-Phenäthyl-cyclohexen-(1)

9 g β-Phenäthyl-cyclohexen-(1) (XII) werden mit 36 g Chloranil (Molverhältnis 1:3) in 140 ccm Xylol 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Weiterverarbeitung geschieht wie vorne angegeben.

Bei der Destillation ergibt sich ein geringer Vorlauf vom Sdp. 140—143°/11 bis 12, aus dem noch 0,3 g Stilben, aber kein Dibenzyl isoliert werden kann.

Beim Sdp. 171—173°/16 werden 2,4 g (31% d. Th.) Stilben aufgefangen. Es wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 124°. Mischschmp. mit synthetischem Stilben: 124—124,5°.

$C_{14}H_{12}$ (180,2)	Ber. C 93,29	H 6,71
	Gef. » 92,96	» 6,77

Die gleiche Reaktion, im Molverhältnis 1:2 angesetzt, jedoch in siedendem Toluol ausgeführt, läßt 27% d. Th. an Stilben gewinnen.

Stilben aus Dibenzyl

6 g Dibenzyl werden mit 13 g Chloranil in 60 ccm Xylol 24 Stunden am Rückfluß gekocht.

Die Destillation ergibt beim Sdp. 138—147°/12 3,6 g unverändertes Dibenzyl (2-mal destilliert) als Vorlauf.

Beim Sdp. 160—164°/12 werden 1,4 g (23% d. Th.) sofort erstarrendes Stilben gewonnen. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol besteht es aus farblosen Blättchen. Schmp. 123,5—124°. Mischschmp. mit synthetischem Stilben 124°.

$C_{14}H_{12}$ (180,2)	Ber. C 93,29	H 6,71
	Gef. » 93,03, 92,98	» 6,70, 6,63

1,1,6,6-Tetraphenyl-hexatrien

1,2 g 1,1,6,6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5) werden mit 1,15 g Chloranil (Molverhältnis 1:1,5) in 15 ccm Xylol 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Man erhält nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid 0,6 g (50% d. Th.) gelbgrüne Kristalle.

Durch abwechselndes Umkristallisieren aus Anisol und Essigsäureanhydrid wird weiter gereinigt. Schmp. 202—204°.

$C_{30}H_{24}$ (384,5)	Ber. C 93,71	H 6,29
	Gef. » 93,53, 93,38	» 6,46, 6,42

Die Reduktion von β -Keto-carbonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid

Von *Emil Buchta* und *Helmut Bayer*

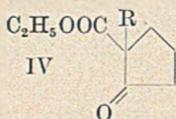
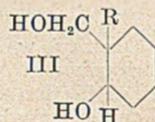
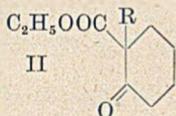
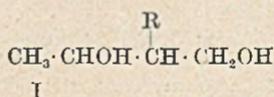
(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen)

(Eingelaufen am 27. Juli 1951)

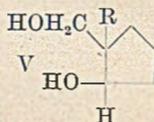
Im Rahmen unserer Versuche zur Synthese von Steroiden*) interessieren wir uns für die beiden noch nicht bekannten cyclischen Ketone, 9-Methyl-decalon-(6) und 8-Methyl-hexahydro-indanon-(5). Einer von den in Aussicht genommenen Synthesewegen geht über das 1-Methyl-1-oxymethyl-cyclohexanol-(2) (III b) bzw. 1-Methyl-1-oxymethyl-cyclopentanol-(2) (V b). Die Darstellung dieser beiden 1,3-Diole gelang uns durch Reduktion des 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylesters-(1) (II) bzw. 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäureäthylesters-(1) (IV) mit Lithium-aluminiumhydrid.

*) Letzte (VI.) Mitteil. B. 82, 203 (1949).

Die Reduktionsversuche an diesen beiden cyclischen β -Keto-carbonsäureestern führten wir erst dann aus, nachdem wir uns am Beispiel des Acetessigesters und seines α -Methyl- und α -Benzyl-Derivates überzeugen konnten, daß der Übergang von β -Keto-carbonsäureestern zu 1,3-Diolen (I) mit diesem in den letzten Jahren viel benützten Reduktionsmittel möglich ist.



- a: R = H
 b: R = CH₃
 c: R = CH₂·C₆H₅



Wir suspendieren das LiAlH₄ in abs. Äther und lassen unter Eiskühlung bzw. bei der Siedetemperatur des Äthers die ätherische Lösung des β -Keto-carbonsäureesters zutropfen. Nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser können die gebildeten 1,3-Diole aus der getrockneten ätherischen Lösung durch Vakuumdestillation gewonnen werden. Nur im Falle des Butandiol-(1,3) ist die Aufarbeitung etwas umständlich, da dieses Diol sehr leicht in Wasser und schwer in Äther löslich ist. Das 1-Methyl-1-oxymethyl-cyclohexanol-(2) (IIIb) und das 1-Methyl-1-oxymethyl-cyclopentanol-(2) (Vb) sind kristalline Verbindungen, die innerhalb weiter Grenzen schmelzen und wahrscheinlich Gemische von *cis*- und *trans*-Form darstellen.

Beschreibung der Versuche

Butandiol-(1,3) (Ia)

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 4,0 g LiAlH₄ mit 100 ccm abs. Äther 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die LiAlH₄-Suspension in Eis gekühlt und unter weiterer Kühlung die Lösung von 9,75 g Acetessigestor (frisch destilliert) in 50 ccm trockenem Äther innerhalb von etwa 20 Min. zugetropft. Bei Zimmertemperatur rührt man noch 30 Min. weiter und tropft hernach unter guter Eiskühlung vorsichtig 20 ccm Wasser zu, wobei sich der Äther gut vom entstehenden Hydroxyniederschlag trennt. Beim Abdestillieren des vorher abdekantierten Äthers hinterbleibt nur ein geringfügiger Rückstand. Der verbliebene Niederschlag wird in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 20-proc. Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei teilweise Lösung des Niederschlags eintritt, und dann durch ein leichtdurchlässiges Filter abgenutscht. Das Filtrat macht man unter leichtem Erwärmen mit Ammoniaklösung schwach alkalisch und nutscht von dem entstandenen Niederschlag wiederum ab, was einige Zeit in Anspruch nimmt. Das wäßrige Filtrat dampft man i. V. bei 50° ein, extrahiert den zurückbleibenden

Salzrückstand viermal mit je 8 cem abs. Äthanol und engt die filtrierten Extrakte i. V. ein. Von geringen Mengen festen Salzes filtriert man wiederum ab, wäscht das Filter mit wenig abs. Äthanol nach und destilliert nach Vertreiben des Alkohols i. V. Farbloses, süß schmeckendes Öl vom Sdp. 101—103°/10. Ausbeute 2 g (30% d. Th.).

$C_4H_{10}O_2$ (90,12)	Ber. C 53,31	H 11,18
	Gef. » 53,11	» 11,18

2-Methyl-butandiol-(1,3) (Ib). Zur Suspension von 4,0 g $LiAlH_4$ in 100 cem trockenem Äther werden unter Eiskühlung 14,4 g α -Methyl-acetessigester, gelöst in 50 cem abs. Äther, langsam zugetropft. Nachdem man noch 1 Stunde bei 0° weitergerührt hat, läßt man unter guter Eiskühlung vorsichtig 20 cem Wasser zutropfen. Der anfallende Hydroxydschlamm wird abgesaugt, auf der Nutsche achtmal mit kleinen Portionen Äther aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Nach Trocknen der ätherischen Filtrate mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand i. V. destilliert. Farbloses Öl vom Sdp. 111—112°/17. Ausbeute 6,2 g (60% d. Th.).

$C_6H_{12}O_2$ (104,15)	Ber. C 57,68	H 11,53
	Gef. » 57,63	» 11,69

2-Benzyl-butandiol-(1,3) (Ic). 4,0 g $LiAlH_4$ werden in 100 cem abs. Äther suspendiert und dann 16,5 g α -Benzyl-acetessigester, gelöst in 50 cem Äther, so zugetropft, daß der Äther stets im gelinden Sieden bleibt. Nachher wird noch 15 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt und dann unter Eiskühlung 20 cem Wasser zugetropft. Wie beim 2-Methyl-butandiol beschrieben, wird abgenutscht, der Hydroxydkuchen gründlich mit Äther gewaschen, das Lösungsmittel getrocknet und abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Farbloses dickes Öl vom Sdp. 135—136°/0,6. Ausbeute 9,5 g (70% d. Th.).

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,24)	Ber. C 73,31	H 8,95
	Gef. » 73,52	» 8,92

1-Oxymethyl-cyclohexanol-(2) (IIIa)

12,77 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester-(1) (II) werden in 50 cem Äther gelöst und mit der Suspension von 4,0 g $LiAlH_4$ in 100 cem Äther in der gleichen Weise reduziert, wie es im Beispiel des 2-Benzyl-butandiol-(1,3) angegeben wurde. Bei der Destillation erhält man bei 15 mm bis 120° einen Vorlauf von etwa 4,0 g und anschließend bei 1,2 mm ein farbloses dickes Öl, das bei nochmaliger Destillation zwischen 108—111°/1,3 übergang. Ausbeute: 1,7 g (17% d. Th.).

$C_8H_{14}O_2$ (130,18)	Ber. C 64,57	H 10,84
	Gef. » 64,77	» 10,60

1-Methyl-1-oxymethyl-cyclohexanol-(2) (IIIb). 7,0 g $LiAlH_4$ werden in 200 cem abs. Äther suspendiert und unter Eiskühlung wird langsam die Lösung von 27,62 g 1-Methylcyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester-(1) in 60 cem abs. Äther zugetropft. Anschließend wird noch 1 Stunde bei 0° weitergerührt und darauf tropft man 40 cem Wasser unter Eiskühlung vorsichtig zu. Es wird wie beim 2-Methyl-butandiol-(1,3) angegeben aufgearbeitet.

Bei der Vakuumdestillation erhält man als Hauptfraktion ein farbloses zähes Öl vom Sdp. 100—101°/0,1, das nach einiger Zeit zu einer gallertigen opaleszierenden Kristallmasse erstarrt, welche erst nach mehrtägigem Stehen völlig fest und hart wird. Ausbeute 12,0 g (56% d. Th.).

Auch der aufgefangene Vor- und Nachlauf erstarrte nach einigen Stehen kristallin. Insgesamt wurden 18,75 g erstarrte Substanz erhalten (87% d. Th.).

$C_8H_{16}O_2$ (144,21)	Ber. C 66,63	H 11,18
	Gef. » 66,53, 66,90	» 11,12, 11,09

Die Verbindung läßt sich wie folgt umkristallisieren: Man versetzt mit Petroläther und gibt in der Wärme so viel Benzol zu, bis Lösung eingetreten ist und darauf wieder so viel Petroläther, bis eben eine milchige Trübung auftritt. Beim Erkalten kristallisiert die Verbindung in kleinen körnigen Kristallen aus, die bei 35° und 0,01 mm 4 Stunden lang getrocknet werden. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren beginnt die Substanz ab 50° zu schmelzen, bis bei 89—90° die letzten Reste geschmolzen sind.

1-Oxymethyl-cyclopentanol-(2) (Va)

Zu 4,0 g LiAlH₄, in 150 ccm abs. Äther suspendiert, werden unter Eiskühlung 11,72 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäureäthylester-(1) (IV), gelöst in 50 ccm Äther, langsam zugetropft. Anschließend erhitzt man noch 20 Min. unter schwachem Rückfluß. Es wird dann mit 20 ccm Wasser unter Eiskühlung zersetzt und wie beim 2-Methyl-butandiol-(1,3) aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation erhält man 4,0 g eines dünnflüssigen Vorlaufes und eine höher siedende Fraktion, die bei der nochmaligen Destillation bei 134—136°/11 übergeht. Dickes farbloses Öl, Ausbeute 1,9 g (22% d. Th.).

C ₆ H ₁₂ O ₂ (116,16)	Ber. C 62,01	H 10,41
	Gef. » 61,99, 61,70	» 10,47, 10,49

1-Methyl-1-oxymethyl-cyclopentanol-(2) (Vb). Zur Suspension von 4,0 g LiAlH₄ in 100 ccm abs. Äther werden unter Eiskühlung 12,77 g 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäureäthylester-(1), gelöst in 50 ccm Äther, zugetropft. Hernach rührt man noch 1 Stunde unter Eiskühlung weiter, versetzt wie oben mit 20 ccm Wasser und arbeitet im übrigen wie beim 2-Methyl-butandiol-(1,3) auf.

Bei der Destillation geht bei 113—115°/2,6 ein farbloses Öl über, das oft schon im Kühlrohr oder in der Vorlage zu einer feinkristallinen, fast gallertigen, trüben Masse erstarrt. Ausbeute 6,4 g (66% d. Th.).

C ₇ H ₁₄ O ₂ (130,18)	Ber. C 64,57	H 10,84
	Gef. » 64,22	» 10,97

Die Substanz zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Die bei Zimmertemperatur halb feste Kristallmasse schmilzt bei 55° vollständig. Bisher gelang es noch nicht, sie umzukristallisieren.



(Abgeschlossen am 25. August 1951)

CHEMISCHE BERICHTE

(früher: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft)

Herausgegeben von Clemens Schöpf, Darmstadt

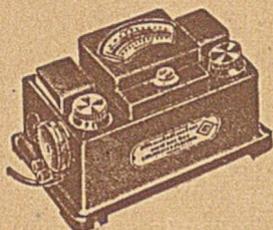
84. Jahrgang, 1951. Erscheint in 10 Heften. Bezugspreis DM 75.—
(einschl. Jahresregister), Einzelheft DM 8.—. Gegr. 1868

Inhaltsangabe zu Heft Nr. 5-6 · 84. Jahrgang 1951

- A. Kofler, Zur Kenntnis der Hexachlor-cyclohexane, II. Mitteil.: Zweistoffsysteme
- W. Troibs u. H. Röhnert, Über die Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure und ihre analytische Verwendung zur Herausarbeitung von Ketonen
- W. Treibs, Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, XV. Mitteil.: Über die Grignard-Reaktion und die Zerewitinoff-Bestimmung bei peroxydischen Verbindungen
- K. Freudenberg u. G. Gohrke, *p*-Cumaralkohol und sein Dehydrierungspolymerisat
- W. Mathes, W. Sauermilch u. Th. Klein, Die Oxydation von Pyridinhomologen in der Gasphase
- Br. Böttcher u. Fr. Bauer, Über Trithione, V. Mitteil.
- H. Beyer u. W. Lässig, Über Thiazole, VI. Mitteil.: Das Verhalten des Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylesters bei der Hantzschschen Thiazolsynthese
- B. Helferich u. H. Schirp, Eine neue Methode zur Darstellung der Pentaacetyl-*al-d*-galaktose
- K. Freudenberg, R. Kraft und W. Heimberger, Über den Sinapinalkohol, den Coniferylalkohol und ihre Dehydrierungspolymerisate
- M. Soyhan, Notiz über die Oxydation von 2,3-Dimethyl-chinoxalin mit Selendioxyd
- H. Beyer u. Elfr. Kreutzberger-Reese, Über Thiazole, VII. Mitteil.: Die Überführung der S-Methyl- β -[thiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazide in 1-[Thiazolyl-(2)]-1.2.4-triazole
- H. Beyer u. A. Kreutzberger, Über Thiazole, VIII. Mitteil.: Synthesen esterartiger Abkömmlinge der Hydrazo- und Azothiazole-(2.2')
- R. Tschesche, K. H. Köhncke u. Fr. Korte, Über Pteridine, II. Mitteil.: Die Synthese der 9-Oxy-pteroyl-glutaminsäure
- F. Böhlmann, Konstitution und Lichtabsorption, I. Mitteil.: Carbonyl-Derivate
- H. Dannenberg u. H. Brachert, Synthese des 1-Methylpyrens u. des 1.2-Dimethyl-pyrens
- H. Beyer u. A. Kreutzberger, Über Thiazole, IX. Mitteil.: Die benzinartige Umlagerung der Hydrazothiazole-(2.2') zu 2.2'-Diamino-dithiazolylen-(5.5')
- W. Langenbeck u. G. Zimmermann, Racematspaltung des *d, l*-Leucins über seine Ester
- W. Langenbeck u. H. Boser, Notiz über Pyrrolon (γ -Aminocrotonsäure-lactam)
- R. Grewe, H. Pohlmann und M. Schnoor, Ein neuer Weg zum Morphinan
- W. Langenbeck u. H. J. Haase, Die Parahimantine von Naphthylimidazol
- H. Brockmann u. R. Randobrock, Synthese und Absorptionsspektren einiger *meso*-Naphthodianthren-Derivate
- F. Böhlmann, Konstitution und Lichtabsorption, II. Mitteil.: Diacetylen-Verbindungen
- R. Kuhn u. H. R. Hensel, 4,4'-Dichlor-salicil
- R. Kuhn u. K. Dury, Alkalischer Abbau von Aurcomycin und Terramycin
- R. Kuhn u. H. Zahn, Über Kumulene IV, Oktaheptaene

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 848122

Soeben erscheint:

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.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTRASSE

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.