

dingt. Offenbar sind hier energetische und geometrische Faktoren (Symmetrie) viel wichtiger.

Eingegangen am 21. Januar 1963 [Z 434]

[1] Pentaphenyl-pyrrolonium-perchlorat (sehr empfindlich gegen O_2): R. Kuhn u. H. Kainer, Chem. Ber. 85, 498 (1952); 2,3-Biphenylen-(2,2')-5-phenyl-tetrazolium-Radikal (sehr empfindlich gegen H^+ u. a.): R. Kuhn u. D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 (1952).

Hydrierung von o-Nitro-benzonitril zu Anthranilamid

Von Dr. H. Moll, Prof. Dr. H. Musso und cand. chem. H. Schröder

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Lausanne und Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Bei der Hydrierung über Palladium oder Platin in Methanol nimmt o-Nitro-benzonitril (1) in 30 min 3 Mol Wasserstoff auf. o-Amino-benzamid (2) wird mit 90 % Ausbeute isoliert [1]. Hydriert man (1) in Gegenwart von schwerem Wasser (14,1 % ^{18}O) [2], so wird in (2) kein ^{18}O eingebaut (0,00 % ^{18}O); unterwirft man (2) den gleichen Hydrierbedingungen, so isoliert man es unmarkiert wieder (0,05 % ^{18}O).

Bei der Hydrolyse von o-Amino-benzonitril (3) in schwerem Wasser erhält man markiertes (2) (13,3 % ^{18}O). Eine katalytische Hydrolyse des Nitrils durch am Katalysator adsorbiertes Hydrierwasser ist auszuschließen, denn dieses müßte in 30 min wenigstens teilweise mit dem zugesetzten markierten Wasser austauschen. Außerdem wird (3) bei der Hydrierung in Gegenwart von Wasser nicht verseift.

Der Amidsauerstoff in (2) stammt also nicht aus dem bei der Hydrierung gebildeten Wasser, sondern ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe greift die Nitrilgruppe von (1) während der Hydrierung an.

Eingegangen am 28. Januar 1963 [Z 441]

[1] H. Rupe u. H. Vogler, Helv. chim. Acta 8, 832 (1925).

[2] Der natürliche ^{18}O -Gehalt ist von den Analysenwerten abgezogen. Analysenmethode nach H. Dahn, H. Moll u. R. Menassé, Helv. chim. Acta 42, 1225 (1959).

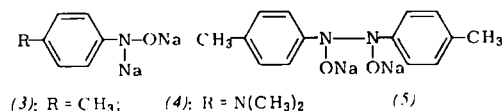
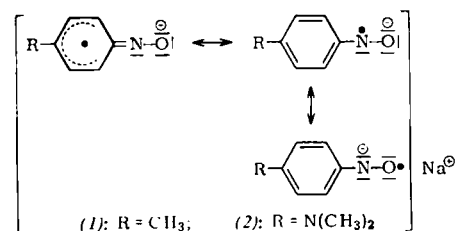
Stabile Radikale durch Addition von Natrium an aromatische Nitroso-Verbindungen

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Ing. S. M. Hage

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Wie wir fanden, addiert p-Nitroso-toluol beim Schütteln mit Natriumpulver in trockenem Äther unter Stickstoff bei 5–10 °C sehr rasch ein Äquivalent Natrium unter Bildung eines tiefgrünen, in Äther anscheinend nur kolloidal löslichen Radikals (1). Daß das ungepaarte Elektron in beträchtlichem Maße am Phenylrest auftritt, zeigt das linienreiche ESR-Spektrum [1]. – Bei 1 h Schütteln mit überschüssigem Natrium geht (1) in das rotbraune, ätherunlösliche (3) über, das beim Schütteln mit 0,5 Mol Sauerstoff das grüne Radikal zurückbildet.

In Tetrahydrofuran führt die gleiche Umsetzung zu einer roten Lösung von (3), die bei dosierter Sauerstoffzugabe in eine klare tiefgrüne Lösung von (1) übergeht. In dieser Lösung liegen etwa 25 % des Natriumaddukts als Radikal vor (ESR-Messung). Somit dürfte (1) mit dem nichtradikalischen Dimeren (5) im Gleichgewicht stehen. Bei der Hydrolyse von (1) bildet sich p,p'-Azoxytoluol in 48 % Ausbeute, und zwar ganz überwiegend die cis-Form [2]; aus (3) entsteht N-[p-Tolyl]hydroxylamin.



p-Nitroso-dimethylanilin verhält sich gegen Natrium wie p-Nitrosotoluol; das Radikal (ESR-Spektrum) (2) ist bläulich grün, die nichtradikalische Verbindung (4) rot. – Beim Nitrosobenzol ist uns der Nachweis einer radikalischen Mononatriumverbindung noch nicht gelungen.

Eingegangen am 29. Januar 1963 [Z 439]

[1] Elektronenspinresonanz. Vgl. Th. Kauffmann u. S. Hage, Angew. Chem. 73, 680 (1961).

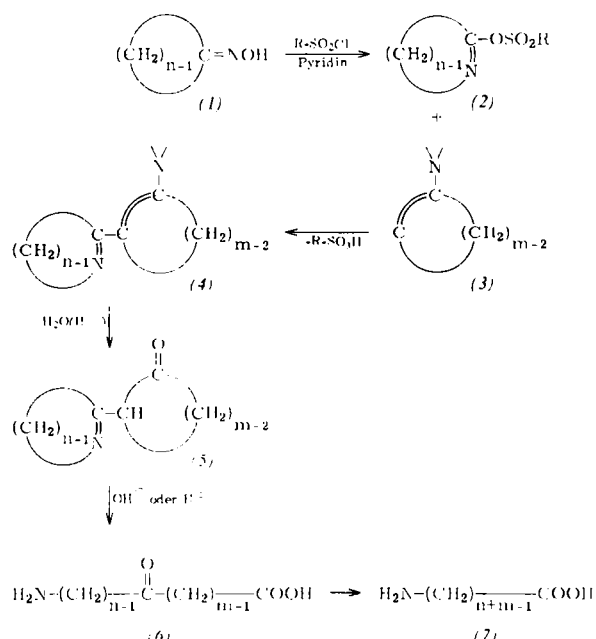
[2] E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 495, 132 (1932).

Acylierung von Enaminen mit Lactimsulfonsäureestern [1]

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Lücke, Dr. V. Meuer [2] und cand. chem. W. Gräßmann

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die glatte Acylierung von Enaminen mit Carbonsäurechloriden [3] läßt sich auch auf Imidosulfonsäureester (2) übertragen, die z. B. durch Beckmann-Umlagerung cyclischer Keton-oxime (1) entstehen und mit Enaminen (3) zu (4)



condensiert werden. Das isolierbare (4) spaltet sich in verdünnter Säure zum ebenfalls faßbaren Imino-keton (5) [4], welches bei geeigneten Ringgrößen mit Alkali oder starken Säuren zur ω -Amino-keto-säure (6) aufgespalten wird. Durch Reduktion entstehen schließlich langkettige ω -Aminocarbon-