

Zuerst bildet sich aus dem Phenolrot der gelbe Monomethyläther, dann der farblose Dimethyläther in der Sultonform. In Dioxan gelöstes Sulton wird auf der Dünnschicht-Platte an die Lösungsmittelfront getragen. Bei pH = 1,7 bildet sich daraus beim Trocknen der entwickelten Platte das rosa Kation. Oberhalb pH = 2 lagert das Sulton beim Trocknen des Startfleckes Wasser an unter Bildung des Dimethyläthers der Carbinolform, ein Teil hydrolysiert zum Monomethyläther. Bringt man das Sulton jedoch in methanolischer Lösung auf, so bildet sich oberhalb pH = 8 unter Anlagerung von Methanol an das Sulton des Dimethyläthers außerdem der Trimethyläther der Carbinolform.

Phenolrot reagiert mit höheren Alkoholen weitgehend ähnlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich mit steigender Kettenlänge erheblich. Der Dimethyläther des Phenolrots lagert Alkohole jedoch sofort an. Diese Reaktion kann wegen der verschiedenen R_f-Werte der gebildeten gemischten Trialkyläther zur Identifizierung von Alkoholen vorgeschlagen werden. Auch mit Ammoniak und mit primären und sekundären Aminen reagiert der Dimethyläther momentan.

Alkoholische Lösungen von Chlorphenolrot, Bromphenolrot und Thymolblau bilden ebenfalls leicht Äther. Lösungen von Bromphenolblau und Bromkresolgrün sind dagegen haltbar.

18

Säurekatalysierte Umlagerungen von N-Halogenguanidinen

A. Heesing, H. Schulze und U. Wernicke, Münster

Die thermische Stabilität der alkylierten N-Chlorguanidine hängt stark von der Stellung der Alkylgruppen ab. Symmetrisch disubstituierte Guanidine geben die stabilsten N-Halogen-Derivate. Eine Erklärung wird durch die große Zahl der möglichen Isomeren und Tautomeren erschwert.

Arylguanidine lassen sich nur dann in N-Halogen-Verbindungen überführen, wenn die Oxydation zu chinoiden, intensiv farbigen Nebenprodukten durch Substitution verhindert wird. Bei arylierten Amiden, Harnstoffen und Amidinen tritt diese Oxydation nicht auf.

Bei der thermischen Zersetzung der N-Halogenguanidine bildet sich weitgehend das Guanidin zurück; daneben werden Alkyl- und Aralkyl-Seitenketten als Aldehyde oder Säuren abgespalten. Chlorierungen im Sinne einer thermisch induzierten Orton-Umlagerung [1] spielen keine Rolle.

Aralkylierte N-Chlorguanidine lagern sich in konz. Schwefelsäure fast momentan zu kernchlorierten Produkten um. Abfangversuche beweisen den intermolekularen Charakter der Umlagerung. Die hohe Geschwindigkeit und das große o/p-Verhältnis zeigen, daß die Reaktion über Cl⁺ (oder das protonierte N-Chlorguanidin) verläuft. Die Reaktion entspricht somit nur formal der Orton-Umlagerung.

Dasselbe Isomerenverhältnis (o:m:p = 7:~0:3) wird auch bei Chlorierungen der Aralkyl-guanidine mit anderen N-Chlorverbindungen (N-Chlor-succinimid, -phthalimid und -acetamid) in konz. Schwefelsäure erhalten. Die durch ein oder zwei CH₂-Gruppen vom Phenylrest getrennte Guanidinium-Gruppe hat somit trotz ihrer Ladung keinen dirigierenden Einfluß auf die Substitution. Aber auch beim N-Phenyl-N-methylguanidin entsteht – bei der Umlagerung seiner N'-Chlor-Verbindung wie bei der Chlorierung mit dem sehr aktiven N-Chlor-N'-n-butyl-guanidin – kaum meta-Derivat (o:m:p = 1:1:4). Die Reaktionen verlaufen deutlich langsamer. Der kleine o-Anteil ist auf die Abstoßung des angreifenden Kations durch die Ladung der Guanidinium-Gruppe zurückzuführen. Die im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten positiv geladenen Erstsubstituenten [2]

[1] E. D. Hughes u. C. K. Ingold, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 35 (1952).

[2] J. H. Ridd u. J. H. P. Utley, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 24.

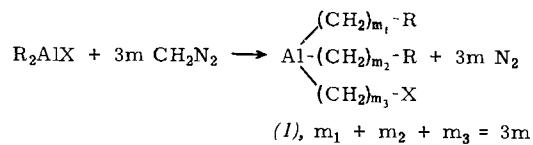
auffallend geringe m-dirigierende Wirkung läßt sich durch die Mesomerie zwischen Phenyl- und Guanidin-Gruppe erklären, durch die der Phenylrest in o- und p-Stellung negativiert wird.

19

Reaktionen von Organoalanen mit Diazomethan

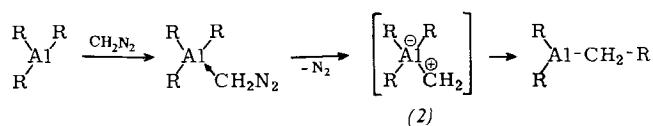
H. Hoberg, Mülheim (Ruhr)

Bei der Einwirkung von CH₂N₂ bei Raumtemperatur auf Organoalane, R₂AlX (X = R, H, Halogen oder OR), entwickelt sich N₂. Rasch verlaufen die Reaktionen, wenn X = Cl, Br oder J ist, wobei sich die entsprechenden Halogenmethylalane R₂Al-CH₂X bilden [1]. Mit X = H oder R entstehen sofort die „Aufbauprodukte“ [1].

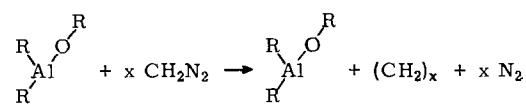


Alane vom Typ al-H sind gegenüber Diazomethan reaktionsfähiger als al-R, während al-CH₃ weniger gut reagiert als al-CH₂-R. Das stimmt mit den Verhältnissen bei der Reaktion zwischen 1-Alkenen und den entsprechenden Al-Verbindungen überein [2]. R₂AlX mit X = F oder OR reagiert mit Diazomethan unter langsamer N₂-Abspaltung ausschließlich Polymethylen. Mit Dialkyl-N-dialkylamino-alanen R₂Al-NR₂ reagiert CH₂N₂ bei Raumtemperatur nicht. Das gleiche gilt für salzartige Verbindungen, z.B. Na[Al(C₂H₅)₄].

Während die Entstehung von „Aufbauprodukten“ durch die intermediäre Bildung eines „inversen Al-Ylids“ [2] erklärt



wird, muß die Polymethylenbildung als eine katalytische Reaktion der Organoalane angesehen werden.



[1] H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1, 15 (1962).

[2] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll u. W. R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629, 121 (1960).

20

Koordinationschemie von Organometallverbindungen der Elemente der Gruppe IVb

F. Huber, Aachen

8-Hydroxychinolin (HOx) reagiert mit R₂PbHal₂ in alkoholischer Lösung auf Zusatz von NH₃ zu gelben, kristallinen Dioxinaten R₂Pb(Ox)₂ (R = CH₃, Zers.-P. > 135 °C; C₂H₅, Zers.-P. > 120 °C; n-C₄H₉, Zers.-P. > 120 °C; C₆H₅, Zers.-P. > 167 °C), während auf Zusatz von Wasser kristalline, ebenfalls gelbe Komplexe der Zusammensetzung R₂PbHal(Ox) ausfallen, die sich aus CH₃OH umkristallisieren lassen. Analoge Verbindungen entstehen beim Vereinigen alkoholischer Lösungen von HOx und R₂PbA₂ (A = NO₃; Carboxylat). Einige Vertreter dieser neuartigen Verbindungen R₂MX(Ox) wurden auch mit M = Sn und Ge dargestellt (siehe Tabelle).