

Darstellung von *d-meso*-Weinsäure-dibornylester.

Durch ein auf 120–130° gehaltenes Gemisch von entwässerter *meso*-Weinsäure (20 g) und *d*-Borneol (70 g) wurde 48 Stdn. ununterbrochen trocknes Salzsäuregas geleitet, wobei man das sublimierte Borneol dann und wann durch Abschaben und Umrühren in das Reaktionsgemisch zurückbrachte. Die entstandene gallert-artige Masse wurde in Äther gelöst, mit einer wäßrigen Natriumcarbonat-Lösung und dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Das vom Äther befreite Produkt wurde zur Entfernung von unverändertem Borneol der Dampf-Destillation unterworfen. Der so erhaltene rohe Ester (18.2 g) krystallisierte aus Methanol in prismatischen Nadeln vom Schmp. 84–85°;  $[\alpha]_D^{24} = 31.50^0$ , in absol. Alkohol,  $c = 0.922$ .

Halogenierung von *meso*-Weinsäure-*d*-bornylester mit Phosphor-pentachlorid.

Die Halogenierung wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie beim entsprechenden Menthylderivat. Die Chlorverbindung destillierte bei 64° unter 10 mm als blaßgelbes Öl: Sdp.<sub>684</sub> 184°;  $d^{25} = 0.9058$ ;  $[\alpha]_D^{25} = 5.87^0$ .

Chlor-äpfelsäure-bornylester, C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>Cl. Ber. Cl 8.06. Gef. Cl 8.9.

Die Hydroxylierung der obigen Verbindung mittels alkohol. Kalis und Silberoxyds wurde ähnlich wie beim β-Chlor-äpfelsäure-menthylester ausgeführt; jedoch zeigte die schließlich erhaltene freie Säure keine Drehung.

## Zusammenfassung.

Die Umwandlung der *meso*-Weinsäure in eines der aktiven Enantiomorphen ist möglich, da *meso*-Weinsäure-*l*-menthylester, wenn er der Waldenschen Umkehrung unter asymmetrischen Bedingungen unterworfen wird, eine optisch aktive Chlorverbindung liefert, die durch Hydroxylierung *l*-Weinsäure und bei der Reduktion *l*-Äpfelsäure ergibt. Ähnliche Versuche mit dem *d*-Bornylester der *meso*-Weinsäure waren erfolglos.

Der eine von uns (V. A. Rao) möchte der Regierung von Madras seinen Dank für ein ihm gewährtes Stipendium aussprechen.

## 267. Paul Schorigin und A. Toptschiew: Die Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Stickstoffdioxid in der Gasphase bei (bzw. ohne) Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

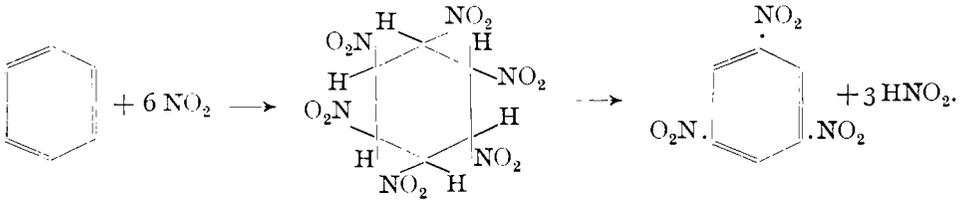
[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejew-Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juni 1934.)

Die Frage nach der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Stickstoffoxyden, ohne Anwendung von Salpetersäure, ist bereits der Gegenstand von mehreren Untersuchungen gewesen. So hatte Wieland<sup>1)</sup> gezeigt, daß Benzol beim Erwärmen mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in zugschmolzenen Röhren unter Bildung von 1.3.5-Trinitro-benzol reagiert; dabei bilden sich auch Oxydationsprodukte (Oxalsäure und CO<sub>2</sub>). Zur Erklärung

<sup>1)</sup> B. 54, 1776 [1921].

des Mechanismus dieser Reaktion nimmt der genannte Autor an, daß zuerst 6  $\text{NO}_2$ -Gruppen sich an die drei Doppelbindungen des Benzols anlagern:

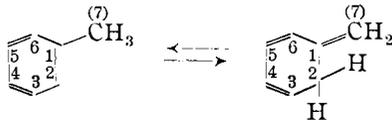


Das instabile Zwischenprodukt (Hexanitro-cyclohexan) spaltet sofort 3 Mol.  $\text{HNO}_2$  ab und wandelt sich dabei in 1,3,5-Trinitro-benzol um. Bei dieser Untersuchung konnte Wieland keinen geeigneten Katalysator, der das Nitrieren mit  $\text{NO}_2$  begünstigte, auffinden.

Schaarschmidt<sup>2)</sup> hat aromatische Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten von  $\text{NO}_2$ -Gas in ihr Gemisch mit  $\text{AlCl}_3$ , bzw.  $\text{FeCl}_3$ , bei gewöhnlicher Temperatur nitriert; dabei löste sich das  $\text{AlCl}_3$  allmählich unter Bildung von Komplexverbindungen vom Typus  $2 \text{AlCl}_3, 3 (\text{ArH} : \text{N}_2\text{O}_4)$  auf, und es bildeten sich, bei darauffolgendem Versetzen mit Wasser, die entsprechenden Mononitro-Verbindungen,  $\text{ArNO}_2$ .  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  üben keine nitrierende Wirkung aus,  $\text{N}_2\text{O}_3$  dagegen reagiert mit seiner  $\text{NO}_2$ -Gruppe unter Freiwerden von  $\text{NO}$ .

Pink<sup>3)</sup> hat eine Lösung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Nitrieren aromatischer Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen; die Reaktion geht bei schwachem Erwärmen ( $50-60^\circ$ ) vor sich:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Verschiedene, auf diesem Gebiete angemeldete Patente mögen der Kürze wegen unerwähnt bleiben.

Uns interessierte in erster Linie die Nitrierung von Toluol in der Gasphase mit Hilfe von Stickstoffdioxyd, da man hierbei die Bildung von Phenyl-nitro-methan erwarten konnte<sup>4)</sup>. Nach Ansicht des einen von uns<sup>5)</sup> kann nämlich Toluol in zwei tautomeren Formen auftreten (das Gleichgewicht ist stark nach links verschoben):



Die zweite, offenbar energie-reichere Form bildet sich (und zwar wahrscheinlich nur in verhältnismäßig geringer Menge) bei Zufuhr der Energie von außen: beim Erwärmen oder beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht. Unter solchen Bedingungen können also die reagierenden Moleküle ( $\text{NO}_2$ -

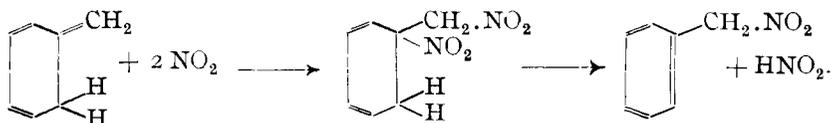
<sup>2)</sup> Angew. Chem. **39**, 1457 [1926].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2536 [1927].

<sup>4)</sup> P. Schorigin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 673 [1930]; C. **1930**, II 2637.

<sup>5)</sup> P. Schorigin, B. **59**, 2504 [1926].

Gruppen) sich nicht nur an die Kern-Doppelbindungen, sondern auch an die Doppelbindung (1 : 7) anlagern:



Durch Anlagerungen an die Doppelbindungen (5 : 6) oder (3 : 4) müssen allerdings gleichzeitig auch die isomeren Nitro-toluole entstehen. Zur Ausführung unserer Versuche haben wir die Quarzglas-Einstecklampe von Heraeus-Hanau (vergl. die Beschreibung der Versuche) angewandt; durch das Belichtungsgefäß wurde das Gemisch von Toluol-Dämpfen mit gasförmigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{CO}_2$  geleitet und mit ultraviolettem Licht bestrahlt; bei den ohne Anwendung von ultravioletten Strahlen zum Vergleich angeführten Versuchen wurde dieselbe Anordnung, aber ohne Einschaltung der Lampe, benutzt.

Die Versuche mit Toluol wurden bei verschiedener Temperatur: bei  $14-15^\circ$ ,  $58-60^\circ$ ,  $105-110^\circ$  und  $140-145^\circ$ , ausgeführt. Das angewandte  $\text{N}_2\text{O}_4$  war vollkommen rein (Sdp.  $22-25^\circ$ ). Als optimale Bedingungen erwiesen sich folgende: Temperatur  $14-15^\circ$ , Zeitdauer 2 Stdn. (bei Anwendung von 40 g Toluol, 180–200 g  $\text{N}_2\text{O}_4$  und 45–50 l  $\text{CO}_2$ ). Beim Bestrahlen treten in Reaktion etwa 55 % (22 g) des angewandten Toluols, und man erhält dabei Phenyl-nitro-methan (etwa 5 g), Mononitro-toluol (etwa 27 bis 28 g eines noch nicht näher untersuchten Gemisches von Isomeren, Sdp.  $217-238^\circ$ ); eine gewisse Menge (16–17 g) von unverändertem Toluol bleibt zurück; die Bildung von Dinitro-toluol und von Benzoesäure wurde nicht beobachtet. Bei Steigerung der Temperatur auf  $58-60^\circ$  bleibt die Ausbeute an Phenyl-nitro-methan dieselbe (5–5.5 g), die Mononitro-toluole bilden sich aber dabei in wesentlich kleinerer Menge (etwa 15 g).

Ohne Mithilfe von ultravioletten Strahlen wurde die Menge von in Reaktion getretenem Toluol und die Ausbeute an Reaktionsprodukten wesentlich geringer, die relativen Mengen von Phenyl-nitro-methan und von Mononitro-toluol ändern sich aber nur unbedeutend; im ganzen verläuft die Umsetzung von Toluol ohne Mitwirkung von ultravioletten Strahlen viel träger, als beim Bestrahlen.

Bei Versuchen mit Benzol erwiesen sich die ultravioletten Strahlen überhaupt ohne merkliche Einwirkung; die Ausbeute an Nitro-benzol war in beiden Fällen dieselbe (rund 20 g Nitro-benzol aus 40 g Benzol). Ebenso wenig beeinflußt die Bestrahlung den Verlauf der Nitrierung von Cyclohexan und *n*-Hexan. Bei Verwendung dieser Kohlenwasserstoffe geht die Umsetzung viel schwieriger vor sich, und die Ausbeute an Nitroprodukten ist viel geringer als beim Toluol und Benzol; aus 15 g Cyclohexan erhielten wir 3–4 g Nitro-cyclohexan, aus 15 g *n*-Hexan nur etwa 1.5 g 2-Nitro-hexan (Sdp.  $175-178^\circ$ ). Als erstes Beispiel für die Anwendbarkeit unserer Methode bei heterocyclischen Verbindungen, haben wir Thiophen nitriert. Ein Vorversuch (ohne Bestrahlung, bei  $10-12^\circ$ ) zeigte, daß die Reaktion ziemlich heftig und unter teilweiser Verharzung vor sich geht, und daß dabei Mononitro-thiophen (Schmp.  $44^\circ$ ) und Dinitro-thiophen (Schmp.  $51-52^\circ$ ) entstehen.

Aus unseren Versuchen kann man folgende Schlüsse ziehen: Für die Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit gasförmigem  $\text{NO}_2$  ist am wesentlichsten die Anwesenheit von Doppelbindungen; günstig wirkt dabei auch die cyclische Struktur; gesättigte Kohlenwasserstoffe mit offener Kette treten am schwierigsten in Reaktion; dabei sucht die eintretende Nitrogruppe die sekundäre Stellung auf (Analogie mit der bekannten Reaktion von Konowalow). Die Einwirkung von ultravioletten Strahlen ist offenbar nur in dem Falle von Bedeutung, wenn der vollkommen symmetrische Bau des Benzolmoleküls durch die Anwesenheit einer Seitenkette, die zur Tautomerisation und zur Bildung eines anderen Systems von konjugierten Doppelbindungen Anlaß geben kann, gestört wird. Die Tatsache, daß die relativen Mengen von Phenyl-nitro-methan und Mononitro-toluol durch Bestrahlung nur unwesentlich verändert werden, spricht aber nicht gegen die Annahme des Vorkommens von Tautomerie beim Toluol; denn seine beiden Formen besitzen Systeme von konjugierten Doppelbindungen, die  $\text{NO}_2$ -Gruppen an verschiedenen Stellen anlagern können; auch in der Nebenform des Toluols wird die Anlagerung offenbar nicht nur an der Doppelbindung (1 : 7), sondern auch an den Doppelbindungen (3 : 4) und (5 : 6) stattfinden.

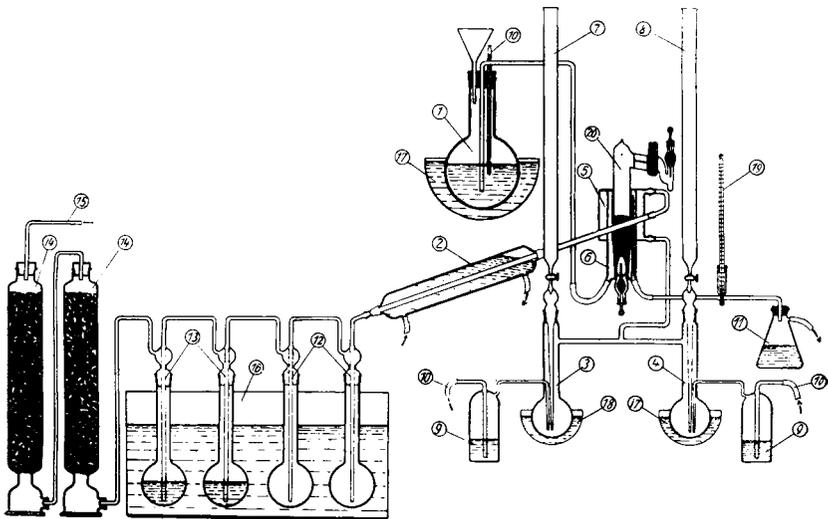
Bei vollkommen symmetrischer Konjugation von Doppelbindungen (wie beim Benzol), sowie bei Abwesenheit jeglicher Doppelbindungen (beim Cyclohexan und *n*-Hexan), üben die ultravioletten Strahlen beim Nitrieren überhaupt keine aktivierende Wirkung auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe aus.

Die Arbeit wird von uns nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Apparatur.

Die Abbildung stellt die von uns angewandte Apparatur dar. 20 ist die Quarzglas-Einstecklampe; durch den Mantel 6 wird die im Kolben 1 erwärmte (bzw. abgekühlte) Flüssigkeit (Wasser oder farbloses Vaselineöl) durch Ab-



saugen der Luft aus dem konischen Kolben 11 geleitet; die Temperatur wird dabei mit 2 Thermometern (10 und 19) kontrolliert. 3 und 4 sind Verdampfungskolben für den Kohlenwasserstoff, bzw. das  $N_2O_4$ , die mit Hilfe von graduierten Büretten 7 bzw. 8 (die Bürette für  $N_2O_4$  ist, zum Vermeiden von freiwilligem Verdampfen von  $N_2O_4$ , mit einem Wasser-Mantel umgeben), in die Kolben mit gewünschter Geschwindigkeit tropfenweise eingeführt werden; man erwärmt dabei die Kolben auf die nötige Temperatur auf den Bädern 17 und 18 und leitet, zur besseren Regelung der Geschwindigkeit der Dampfströme von Kohlenwasserstoff bzw.  $N_2O_4$ ,  $CO_2$ -Ströme durch die  $H_2SO_4$ -Waschflaschen 9 ein. Nach dem Verlassen des Belichtungs-Gefäßes 5 werden die Dämpfe der Reaktionsprodukte im absteigendem Kühler 2, dann in den Kühlflaschen 12 und 13 (die Flaschen 13 enthalten eine Soda-Lösung) und zuletzt in zwei Türmen 14 an aktivierter Kohle adsorbiert. Zur Erleichterung des Durchganges von Gasen und Dämpfen durch das ganze System, werden sie mit Hilfe einer Luftpumpe 15 abgesaugt. Alle Teile unseres Apparates sind miteinander verschmolzen bzw. mit Hilfe von Glasschliffen miteinander verbunden (keine Kork- oder Kautschuk-Stopfen und keine Gummischläuche).

#### Nitrierung von Toluol.

Nach beendeter Reaktion wurde der Inhalt der Kühlflaschen 13 in einen Kolben, der mit angeschliffenem Thermometer und einem mit (ebenfalls angeschliffenem) absteigendem Liebigschen Kühler, durch den Eiswasser geleitet wird, ausgegossen. Durch leichtes Erwärmen ( $25-30^0$ ) wurde alles übriggebliebene  $N_2O_4$  abgetrieben, kondensiert und gesammelt (es wird nach der Rektifikation von neuem zu Versuchen angewandt). Der Rest wurde mit großen Mengen Wasser versetzt; dazu wurden das Waschwasser, mit welchem alle Teile des Apparates ausgespült worden waren, der Inhalt der Kühlflaschen 14 und auch das Kondensat, welches beim Abtreiben der von der aktivierten Kohle adsorbierten Produkte durch überhitzten Wasserdampf erhalten worden war, zugesetzt. Die sich abscheidende Ölschicht wurde abgetrennt, die wäßrige Flüssigkeit mit Äther ausgezogen und das Öl zur ätherischen Lösung gegeben. Die ätherische Lösung wurde mit Soda-Lösung und mit Wasser gewaschen, der Äther abgetrieben und der Rest mit Wasserdampf destilliert (im Kolben bleibt dabei kein Dinitro-toluol zurück). Das übergegangene Öl wird mit 20-proz. Natronlauge behandelt, die alkalische Lösung nach dem Stehen über Nacht vom Öl abgetrennt, mit Äther ausgeschüttelt (ätherische Lösung A) und mit Salzsäure neutralisiert; dabei scheidet sich die krystallinische *aci*-Form des Phenyl-nitro-methans, die sich allmählich unter Umwandlung in die neutrale Form verflüssigt, ab; sie wurde mit Äther ausgezogen usw.; Sdp.<sub>35</sub>  $140-142^0$  (Phenyl-nitro-methan). Die ätherische Lösung A und das in Natronlauge nicht gelöste Öl ergeben ein Gemisch von isomeren Mononitro-toluolen, Sdp.  $217-238^0$ .

Die folgende Tabelle (1) enthält die Ergebnisse von einigen charakteristischen Versuchen mit Toluol, die von uns in großer Zahl unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden waren. Für jeden Versuch wurden 40 g Toluol, 200 g  $N_2O_4$  und 40-45 l  $CO_2$  verwendet, die Reaktion dauerte etwa 2 Stdn. (bei schnellerem Durchführen des Versuches, z. B. während 40 Min., sinken die Ausbeuten sehr bedeutend).

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	t	Ausbeute (in g):			Bemerkungen
		an $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	an Nitro-toluol	an zurück-gewonnenem Toluol	
1	14—15 <sup>0</sup>	5	27	16	bei Bestrahlung
2	„	4	19	22	ohne „
3	58—60 <sup>0</sup>	5.5	15	23	bei „
4	„	5	11	27	ohne „
5	105—110 <sup>0</sup>	3	10	15	bei „
6	„	3	11	20	ohne „
7	140—145 <sup>0</sup>	2.5	10	16	„ „

Die Verluste an Toluol vergrößern sich mit steigender Temperatur; sie betragen etwa bei 14—15<sup>0</sup> 1—2 g, bei 60<sup>0</sup> 3—4 g, bei 110<sup>0</sup> 5—6 g und bei 140—145<sup>0</sup> 6—8 g.

## Nitrierung von Benzol.

Beim Nitrieren von Benzol wurde nur Mononitro-benzol und kein Dinitro-benzol erhalten. Die Resultate einiger diesbezüglicher Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt (für jeden Versuch kamen 40 g Benzol, 200 g  $N_2O_4$ , 40—45 l  $CO_2$  zur Verwendung, die Nitrierung dauerte etwa 2 Stdn.).

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	t	Ausbeute (in g):		Bemerkungen
		an Nitro-benzol	an zurück-gewonnenem Benzol	
1	10—12 <sup>0</sup>	8	33	bei Bestrahlung
2	„	8	32	ohne „
3	25—30 <sup>0</sup>	18	25	bei „
4	„	17	25	ohne „
5	55—60 <sup>0</sup>	20	20	bei „
6	„	20	20	ohne „
7	80—85 <sup>0</sup>	8	22	bei „
8	„	8	20	ohne „

Es wurden auch Versuche mit weniger  $N_2O_4$  ausgeführt; bei Anwendung von 100 g  $N_2O_4$  blieb die Ausbeute unverändert; dagegen sank sie sehr bedeutend auf etwa 4 g Nitro-benzol bei Verwendung von 50 g  $N_2O_4$ . Für gute Ausbeuten an Nitro-benzol ist also ein gewisser Überschuß von  $N_2O_4$  gegenüber der theoretischen Menge notwendig; es genügen allerdings 2 Mole  $N_2O_4$  auf 1 Mol Benzol (das bei der Reaktion nicht verbrauchte  $N_2O_4$  wird übrigens zurückgewonnen, vgl. oben beim Toluol).

## Nitrierung von Cyclohexan.

Die Nitrierung von Cyclohexan (Schmp. 6<sup>0</sup>, Sdp. 81<sup>0</sup>,  $d^{20} = 0.779$ ) ergab Mononitro-cyclohexan (Sdp.<sub>40</sub> 109.5<sup>0</sup>); die Bildung von Adipinsäure wurde nicht beobachtet. Die Tabelle 3 enthält die Resultate von diesbezüglichen Versuchen (jedesmal wurden 15 g Cyclohexan, 80 g  $N_2O_4$  und 10—15 l  $CO_2$  angewandt, der Versuch dauerte annähernd 1 Stde.).

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	t	Ausbeute (in g):		Bemerkungen
		an Nitro-cyclohexan	an zurückgewonnenem Cyclohexan	
1	30 <sup>0</sup>	3.5	7	bei Bestrahlung
2	„	3.5	8	ohne „
3	80 <sup>0</sup>	3.5	6	bei „
4	„	3.0	5	ohne „

Nitrierung von *n*-Hexan.

Als Ausgangsmaterial diente *n*-Hexan von Kahlbaum (Sdp. 68—70<sup>0</sup>). Die Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben; für jeden Versuch verwendeten wir 15 g Hexan, 70—85 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 10—15 l CO<sub>2</sub>, die Reaktion dauerte etwa 1 Stde.

Tabelle 4.

Nr. des Versuches	t	Ausbeute (in g):		Bemerkungen
		an Nitro-hexan	an zurückgewonnenem Hexan	
1	25—30 <sup>0</sup>	1.5	4.5	bei Bestrahlung
2	„	1.0	6	ohne „
3	80 <sup>0</sup>	1.0	3	bei „
4	„	1.0	2	ohne „
5	10—12 <sup>0</sup>	0.5	7	bei „
6	„	0.5	8	ohne „

Als Reaktionsprodukt wurde ein *sek.* Nitro-hexan vom Sdp. 175—178<sup>06</sup>) erhalten, das in heißer konz. Natronlauge mit roter Farbe vollkommen löslich war und sich beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung wieder ausschied.

## 268. Otto Behagel und Hans Freiensehner: Umlagerung von Phenol-benzyläthern bei höherer Temperatur.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1934.)

Wie Claisen<sup>1)</sup> gefunden hat, vermögen sich Phenol-allyläther<sup>2)</sup> schon unterhalb ihres Siedepunktes in die isomeren kern-substituierten Phenole umzuwandeln. Es gelang ihm aber nicht — ebensowenig wie schon früher Powell und Adams<sup>3)</sup> —, den Phenol-benzyläther in der gleichen

<sup>6)</sup> Nach Kowalow (Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 26) siedet 2-Nitro-hexan bei 176<sup>0</sup>, 1-Nitro-hexan bei 193—194<sup>0</sup>.

<sup>1)</sup> B. **45**, 3157 [1912]; A. **401**, 21 [1913].

<sup>2)</sup> Neuerdings hat R. A. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3718 [1933], beobachtet, daß dazu auch der tertiäre Butyl-phenyl-äther befähigt ist.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 646 [1920].