

bicyclo-[2.2.2]-Octylacetat: 5 g *bicyclo*-Octanol wird mit 10 g Essigsäure-anhydrid und einem Körnchen Ätznatron 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Überschüssiges Anhydrid wird durch Kochen mit Wasser zerstört, der Ester mit Äther extrahiert, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Er bildet ein farbloses Öl, das nach Eucalyptus riecht.

Sdp.₁₆ 121—123°; $d_{20}^{20} = 1.033$; $n_D^{20} = 1.47121$, MR_D gef. 45.51, ber. 45.52. — 0.0253 g Stbst.: 0.0657 g CO₂, 0.0222 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.4, H 9.5. Gef. C 71.1, H 9.7.

bicyclo-[2.2.2]-Octylchlorid: Zu einer Lösung von 3 g *bicyclo*-[2.2.2]-Octanol in 8 ccm Petroläther werden unter Eis-Kühlung 5 g Phosphor-pentachlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, dann mit Eiswasser geschüttelt und die Petroläther-Schicht abgetrennt. Nach dem Waschen mit Eiswasser, Bicarbonat-Lösung, Eiswasser wird die Lösung getrocknet und der Petroläther mit einem Dephlegmator abgetrieben. Das hinterbleibende Chlorid ist fest und sehr flüchtig.

bicyclo-[2.2.2]-Octan (V).

3.3 g *bicyclo*-Octylchlorid werden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 9 g Natrium in der Siedehitze reduziert. Bei der Wasserdampf-Destillation sublimiert der äußerst flüchtige Kohlenwasserstoff schon bevor der Alkohol überzugehen beginnt. Der feste Kohlenwasserstoff wird filtriert und zwischen Filtrierpapier gepreßt. Aus Alkohol-Wasser umgefällt und sublimiert, schmilzt er bei 168° (korr.), übereinstimmend mit der Angabe von Alder und Stein (a. a. O.) für den nach Wolff-Kishner dargestellten Kohlenwasserstoff.

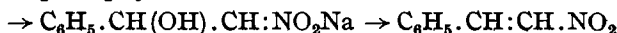
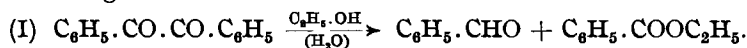
Den HHrn. Dipl.-Ingg. G. Nyman und L. Alanko danke ich für ihre ausgezeichnete Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

255. Shin-ichiro Fujise, Otohiko Takeuchi, Takeo Kamioka und Kozo Tiba: Über die Einwirkung von Nitromethan auf α -Diketone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 5. Juni 1935.)

Über die Einwirkung von Nitro-paraffinen auf Benzil in alkohol. Natriumäthylat-Lösung hat schon I. Kashiwagi¹⁾ berichtet; dabei entstand kein normales Kondensationsprodukt, sondern das α -Diketon wurde zwischen den Carbonylgruppen aufgespalten, und als Hauptprodukte wurden ω -Nitro-styrol und Benzoesäure-äthylester isoliert. Ohne Rücksicht auf Zwischenprodukte²⁾ kann man diese Reaktion durch folgendes Schema wiedergeben:



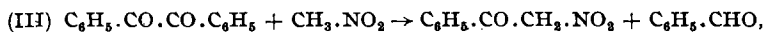
¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 35—37 (C. 1927, I 1299).

²⁾ Dabei bleibt natürlich offen, ob nicht noch andere Zwischenprodukte auftreten.

Kürzlich hat A. J. Jabukowitsch³⁾ über die Einwirkung von Nitro-methan auf Phenanthrachinon, Diacetyl und Benzil berichtet, wobei er aber auf die Arbeit Kashiwagis keinen Bezug nahm. Bei Anwendung methylalkohol. Ätzkali-Lösung als Kondensationsmittel erhielt er als stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt ω -Nitro-acetophenon, neben sehr geringen Mengen von 1.4-Dinitro-2.3-diphenyl-butan. Schon zwei Jahre früher haben wir die Kondensation von α -Diketonen mit Nitro-methan studiert und möchten deshalb kurz über unsere Resultate berichten.

Als α -Diketone verwandten wir Benzil, Futil und Benzfutil. Die absolut-alkohol. Natriumäthylat-Lösung wurde zuerst mit Nitro-methan versetzt, dann wurde unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz Benzil in Pulverform oder in Pyridin gelöst eingetragen. Im Verlauf einer Stunde vermehrte sich der auftretende gelbliche Niederschlag und wurde nach 2-tägigem Stehen und Vermischen der Lösung mit absol. Äther filtriert. Der Niederschlag erwies sich als das Natriumsalz des 1-Phenyl-2-nitro-äthanol. Die Ausbeute war fast quantitativ nach Schema I und II. Aus dem Natriumsalz gewannen wir ω -Nitro-styrol (56% d. Th.). Das Filtrat vom Natriumsalz lieferte geringe Mengen Benzaldehyd und ziemlich viel Benzoesäure-äthylester (Ausbeute 58% d. Th. nach Schema I und II). Die Resultate stimmen ziemlich gut mit dem Schema I und II, nach welchem Benzil mit Natriumäthylat in Benzaldehyd und Benzoesäure-äthylester gespalten⁴⁾ und der erstere weiter mit Nitro-methan zum ω -Nitro-styrol kondensiert würde. Man kann es aber auch so erklären, daß das Nitro-methan-Natrium, wie das Cyan-Ion⁵⁾, zuerst als Verseifungs-Katalysator wirkt und das Benzil in Benzaldehyd und Benzoesäure-äthylester spaltet.

Bei Anwendung von Ätzkali als Kondensationsmittel nach der Vorschrift von Jabukowitsch erhielten wir ω -Nitro-acetophenon. Jabukowitsch erläutert den Reaktions-Mechanismus durch Schema III und IV:



In unserem Fall war die Ausbeute an Nitro-acetophenon etwa 63% d. Th. nach Schema III, aber die Reaktion verläuft, wie die Erfahrung von Jabukowitsch zeigt, nicht nur nach III, sondern auch nach IV; tatsächlich erhielten wir auch Benzoesäure-äthylester. Man muß jedoch beachten, daß, falls sich Benzil nach Schema III und IV spaltet, ziemlich viel Benzaldehyd gebildet und beim Vorhandensein von überschüssigem Nitro-methan weiter zum ω -Nitro-styrol kondensiert werden muß. Bei unseren Versuchen wurde festgestellt, daß neben ω -Nitro-acetophenon, auch ω -Nitro-styrol entsteht; daß sich also, je nach dem Kondensationsmittel, verschiedene Nitroverbindungen bilden, erscheint uns sehr interessant.

Ferner studierten wir die Reaktion zwischen Futil bzw. Benzfutil, und Nitro-methan in Gegenwart von alkohol. Natriumäthylat-Lösung und fanden, daß die Umsetzung nach folgendem Schema verläuft:

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 37 [1935].

⁴⁾ vergl. Arthur Lachman, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 779 [1924].

⁵⁾ W. Dilthey u. P. Scheidt, Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 125 [1935], -vergl. auch Fußnote 1.

3.68 g), also 95% d. Th. Das Natriumsalz wurde in Eiswasser gelöst, die Lösung dann in kalte verd. Salzsäure gegossen und der ausgeschiedene freie Nitrokörper ausgeäthert. Nach Entfernung des Lösungsmittel wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei sich im Destillat ω -Nitrostyrol ausschied. Ausbeute 1.67 g (ber. 2.98 g), d. h. 56% d. Th.

Das Filtrat vom Natriumsalz wurde unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther extrahiert und mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert. Das Destillat roch stark nach Benzoesäure-äthylester, aber es ließ sich mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin noch Aldehyd nachweisen; daher wurde das ganze Destillat wieder in Äther aufgenommen, zur Entfernung des Benzaldehyds mit wäßrigem Natriumbisulfit geschüttelt und nochmals im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeute an Benzoesäure-äthylester betrug 1.74 g (58% d. Th.).

2) Umsetzung von Benzil in Pulverform: Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bei dieser Umsetzung war identisch mit der beim vorigen Versuch.

3) Umsetzung von Benzil mit alkohol. Ätzkali-Lösung und Nitromethan nach Jabukowitsch: 10.5 g Ätzkali wurden in 150 ccm absol. Alkohol unter Eis-Kühlung mit 18 g Benzil versetzt und zu dem Brei 10.5 g Nitromethan in 20 ccm absol. Alkohol portionsweise zugesetzt. Die Isolierung der Reaktionsprodukte wurde in der gleichen Weise wie bei 1) durchgeführt. Die Ausbeute an Natriumsalz betrug 12.7 g; als seine Lösung in Eiswasser mit kalter verd. Salzsäure angesäuert wurde, schied sich die freie Nitroverbindung aus, die sich teilweise mit Äther extrahieren ließ. Der in Äther schwerlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet; Ausbeute 5.51 g; Schmp. 105–106°. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat auf dem Wasserbade bei 60° eingedunstet. Der braune Rückstand war nach dem Trocknen im Vakuum krystallin, enthielt aber doch etwas Öl. Die Krystalle wurden gut abgesaugt und so noch 3.5 g rohes ω -Nitro-acetophenon gewonnen; insgesamt also 9.01 g (ber. 14.1 g) = 63.7% d. Th. Das ölige braune Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat 0.19 g ω -Nitrostyrol isoliert (Mischprobe). Aus dem Filtrat des Natriumsalzes isolierten wir nach Beseitigung des Benzaldehyds mit Bisulfit 4.21 g Benzoesäure-äthylester (ber. 12.89 g), d. h. 32.7% d. Th. Bei Anwendung eines Unterschusses an Benzil konnten wir 1,4-Dinitro-2,3-diphenylbutan feststellen. Eine Änderung der Umsetzungs-Folge, d. h. wenn zuerst die alkohol. Ätzkali-Lösung mit Nitromethan gemischt und dann mit Benzil versetzt wurde, ergab das gleiche Resultat.

4) Umsetzung von Furi⁷⁾ mit Nitromethan: Aus 0.7 g Natrium und 50 ccm absol. Alkohol wurde eine Natriumäthylat-Lösung dargestellt und mittels einer Kälte-Mischung gut gekühlt. Die Lösung wurde zuerst mit 1.8 g Nitromethan, dann mit einer Lösung von 5.7 g Furi⁷⁾ in 250 ccm Pyridin versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht im Eis-Schrank stehen gelassen. Dabei schied sich ein brauner Niederschlag ab. Zur vollständigen Abscheidung des Natriumsalzes wurden 500 ccm absol. Äther zugesetzt und nach mehrstündigem Stehen der Niederschlag filtriert. Durch die gleiche Behandlung des Natriumsalzes wie bei 1) gewannen wir 0.4 g Furyl-nitro-äthylen. Nach dem Umlösen aus verd. Alkohol schmolzen die Krystalle, ebenso wie reines Furyl-nitro-äthylen, bei 74–75°. Aus dem Filtrat des Natriumsalzes erhielten wir, ganz analog wie bei der Isolierung von Benzoesäure-ester,

⁷⁾ Darstellung vergl. E. Fischer, A. **211**, 218; W. W. Hartmann u. J. B. Dicky, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1928 (C. **1933**, I 3079).

2.5 g Brenzschleimsäure-ester. Der gereinigte Ester wurde durch Mischprobe identifiziert.

5) Umsetzung von Benzfural⁹⁾ mit Nitro-methan: Die Arbeitsweise war ganz ähnlich wie beim Fural, doch wurden, da sich Benzfural etwas leichter in Pyridin löst. 6 g des Diketons in 30 ccm Pyridin aufgenommen und die Lösung mit einer alkohol. Lösung von Natriumäthylat (0.7 g Na) und Nitro-methan (1.8 g) versetzt. Aus dem Natriumsalz erhielten wir 3 g rohe Nitroverbindungen, die bei der Destillation mit Wasserdampf teilweise zersetzt wurden, wobei viel schwarzes Harz im Kolben zurückblieb. Aus dem Destillat gewannen wir 1.4 g ω -Nitro-styrol, konnten aber kein Fural-nitro-äthylen isolieren. Das Filtrat vom Natriumsalz lieferte 3.5 g Ester-Gemisch, das im Vakuum rektifiziert wurde; durch Kühlung des Destillats und anschließendes Umkrystallisieren erhielten wir 0.8 g reinen Brenzschleimsäure-äthylester. Die Ausbeute an reinem Benzoesäure-ester betrug 1.3 g.

256. Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe, II. Mitteil.: Weitere Beiträge zur Frage der Existenz von Biradikalen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir versucht, die Frage der Existenz von Biradikalen auf Grund folgender Überlegung zu einer Entscheidung zu bringen: Freie Radikale weisen einen erheblichen Paramagnetismus auf, da sie ein magnetisch nicht kompensiertes Elektron besitzen. Dieses unabgesättigte Spin-Moment führt bei Zimmer-Temperatur zu einer paramagnetischen Suszeptibilität von etwa 1260×10^{-6} , entsprechend einem Bohrschen Magneton²⁾. Besitzt ein Molekül Biradikal-Struktur, d. h. sind zwei freie Valenzen vorhanden, so wäre demnach ein Suszeptibilitätswert von etwa 2520×10^{-6} zu erwarten³⁾, falls nicht durch eine unbekannte Wechselwirkung sich die Spin-Momente der beiden freien Elektronen kompensieren.

Die von uns in der ersten Mitteilung ausführlich wiedergegebenen Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß eine Reihe von bisher als Biradikale angesprochenen Verbindungen keine Biradikale sind. Der im Temperatur-Gleichgewicht eventuell vorhandene Anteil an Biradikalen ist im extremsten Falle auf etwa 2% zu beschränken. Wir bringen im folgenden zwei weitere Beiträge zu diesem Problem.

⁹⁾ Darstellung vergl. Fußnote 7).

¹⁾ A. 517, 134 [1935], vergl. a. Naturwiss. 22, 335 [1934] u. Ztschr. Elektrochem. 1934, Nr. 7b.

²⁾ vergl. hierzu S. Sugden, Transact. Faraday Soc. 30, 18 [1934].

³⁾ s. R. Kuhn, Naturwiss. 22, 808 [1934].