

## 54. Walther Borsche und Helmut Hahn: Synthesen mit Arylimiden, II. Mitteilung\*).

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 11. Februar 1949.)

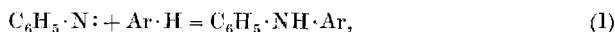
Es wird die Darstellung von Diarylaminen aus Arylaziden und aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Phenoläthern und die Bildung von 4-Chlor-acetanilid aus Phenylazid und Acetylchlorid beschrieben.

Vor einigen Jahren haben wir die überraschende Beobachtung gemacht, daß Phenylazid in Schwefelkohlenstoff gelöst beim Eintragen von Aluminiumchlorid in Stickstoff und Phenylimid  $C_6H_5 \cdot N$ : zerfällt, das sich dann mit dem Lösungsmittel zu Phenylsenföhl und 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-dithiazolidin umsetzt. Wir haben im Anschluß daran untersucht, ob Phenylazid auch in anderen Lösungsmitteln mit Aluminiumchlorid ebenso reagiert und dabei bisher folgendes gefunden:

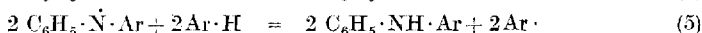
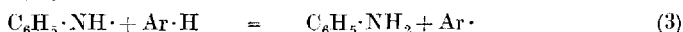
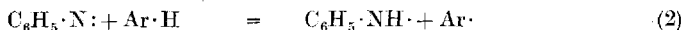
1.) Lösungen von Phenylazid in Äther, Essigester und Malonester werden durch Aluminiumchlorid nicht verändert.

2.) Lösungen von Phenylazid in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Dekalin oder Nitrobenzol zersetzen sich auf Zugabe von Aluminiumchlorid unter Stickstoff-Entwicklung, Dunkelfärbung und Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, aus dem wir noch keinen gut definierbaren Stoff herausarbeiten konnten. Mit Bichromat und verdünnter Schwefelsäure gekocht lieferte er Chinon; er scheint also aus anilinschwarzähnlichen Polymerisationsprodukten des Phenylimids zu bestehen. Bei dem Ansatz mit Chloroform konnten wir daneben etwas Azobenzol nachweisen.

3.) Lösungen von Phenylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern ergeben mit Aluminiumchlorid neben Stickstoff und „Anilinschwarz“ das entsprechende Phenyl-aryl-amin. Man könnte seine Entstehung sehr einfach wie folgt formulieren:



wenn sich daneben nicht auch Anilin feststellen ließe, dessen Auftreten auf einen verwickelteren Reaktionsverlauf hindeutet. Wir stellen ihn uns etwa folgendermaßen vor:



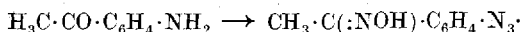
Aus Phenylimid und aromatischem Kohlenwasserstoff würden zunächst Phenylamin und Aryl entstehen (2). Ersteres würde mit einem weiteren Mol. Kohlenwasserstoff unter Bildung von Anilin und einem zweiten Arylradikal reagieren (3). Die beiden Aryle aus (2) und (3) würden mit 2 Phenylimid- zu 2 Phenyl-aryl-amin-Radikalen zusammentreten (4), die mit dem Lösungsmittel 2 Phenyl-aryl-amin und wieder 2 Aryl-Radikale liefern und dadurch die Reaktion nach (4) und (5) ohne weitere Bildung von Anilin im Gang halten würden.

\*) I. Mitteil.: B. 75, 1312 [1942].

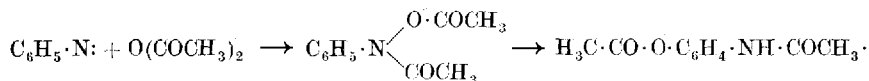
Die Phenyl-aryl-amine würden sich also nicht nach (I) durch gleichzeitige Anlagerung von Ar· und H· an C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N: bilden, sondern auf zwei verschiedenen Wegen, z. Tl. aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH· durch Vereinigung mit Ar·, z. Tl. aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N·Ar durch Vereinigung mit H·. Anilin würde vor allem im Anfang als Reaktionsprodukt auftreten, später überwiegend Phenyl-aryl-amin.

Außer Phenylazid haben wir zu unsern Versuchen bisher noch 4-Bromphenyl-azid, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, und β-Naphthylazid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, herangezogen, von aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Phenoläthern außer Benzol auch Toluol, *m*-Xylol und Anisol. Die Ausbeute an Diarylamin betrug meist 30–40 % d. Theorie. Sie kann bei gründlicher präparativer Durcharbeitung der Reaktion wahrscheinlich noch erheblich verbessert werden.

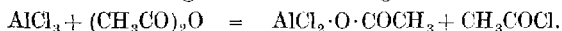
Bei der Darstellung der Azide hat uns das Verfahren von H. Rupe und K. von Majewski<sup>1)</sup> (Einwirkung der zugehörigen Diazoverbindungen auf Hydroxylamin in soda-alkalischer Lösung) vortreffliche Dienste geleistet. 4-Amino-acetophenon liefert dabei allerdings nicht 4-Azido-acetophenon, sondern das zugehörige Oxim:



4.) In Acetylchlorid oder in einem Gemisch von Acetylchlorid und Acetanhydrid bildet sich bei der Zersetzung von Phenylazid durch Aluminiumchlorid neben Stickstoff und „Anilinschwarz“ ziemlich viel 4-Chlor-acetanilid. Dieses erhielten wir zu unserer Überraschung auch aus einer Lösung von Phenylazid in reinem Acetanhydrid an Stelle des erwarteten *O,N*-Diacetyl-4-amino-phenols:



Es kann in beiden Fällen nur durch Umlagerung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(Cl)·COCH<sub>3</sub> entstanden sein, dieses durch Anlagerung von Acetylchlorid an Phenylimid. Bei Anwendung von reinem Acetanhydrid müßte sich also ein Teil davon mit Aluminiumchlorid zunächst folgendermaßen umgesetzt haben:



Obleich wir unsere Versuche noch keineswegs als abgeschlossen betrachten, veröffentlichen wir sie doch schon jetzt, weil wir nicht wissen, ob und wann wir sie weiterführen können. Gegebenen Falles werden wir auch andere Halogenverbindungen (BeCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>) dazu heranziehen, die sich bei der Durchführung von Synthesen nach Friedel-Crafts bewährt haben.

### Beschreibung der Versuche.

Reines Phenylazid wird beim Zusammentreffen mit Aluminiumchlorid unter stürmischer Gasentwicklung explosionsartig zersetzt.

Beider Zersetzung von gelöstem Phenylazid durch Aluminiumchlorid wird erhalten:

1.) in Chloroform: u. a. Azobenzol. Die über Chlorcalcium getrocknete Lösung von 2.4 g (0.02 Mol) Phenylazid in 12 ccm Chloroform wurde bei Raumtemperatur mit 2.7 g (0.02 Mol) Aluminiumchlorid versetzt, nach Aufhören der Gasentwicklung mit Eis und Salzsäure durchgeschüttelt und dann mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging nach

<sup>1)</sup> B. 33, 3409 [1900].

dem Chloroform Azobenzol als orangegelbes, schnell erstarrendes Öl über, das nach dem Umkrystallisieren allein und mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 68° schmolz; die Ausbeute daran war gering.

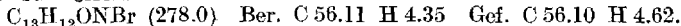
2.) in Benzol: Anilin und Diphenylamin. Die Lösung von 3.6 g (0.03 Mol) Phenylazid in 24 ccm Benzol färbte sich bei anteilsweiser Zugabe von 6 g (0.045 Mol) Aluminiumchlorid unter merklicher Erwärmung und lebhafter Stickstoff-Entwicklung erst rot, später grün. Nach 3 Stdn. wurde wie unter 1.) aufgearbeitet; dabei schieden sich nach der Verflüchtigung des Benzols im Kühler farblose Blättchen von Diphenylamin ab, das durch seinen Geruch, den Schmp. 54° und die bekannte Farbreaktion mit Schwefelsäure-Salpetersäure identifiziert wurde. Eine weitere Menge davon erhielten wir aus dem wasserunlöslichen Teil des Destillationsrückstandes durch Erhitzen i. Vakuum. Das rote Filtrat wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Auszug hinterließ beim Eindunsten Anilin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

3.) in Toluol: Anilin und 4-Methyl-diphenylamin. Der Versuch wurde mit 2.4 g Phenylazid in 16 ccm Toluol und 2.7 g Aluminiumchlorid, wie unter 2.) beschrieben, durchgeführt. Nach dem Abblasen des Toluols konnten wir aus dem wasserunlöslichen Teil des Rückstandes auf dieselbe Weise wie vorher 1.2 g 4-Methyl-diphenylamin (35% d. Th.) gewinnen. Es bildete nach der Reinigung farblose Nadeln vom Schmp. 85°<sup>2)</sup> und wurde, in Eisessig gelöst, durch Brom in das bereits von A. Bonna beschriebene, bei 156° schmelzende Tetrabrom-Derivat<sup>3)</sup> verwandelt. Der wäßr. Mutterlauge ließen sich nach dem Übersättigen mit Alkali 0.4 g Anilin (22% d. Th.) entziehen, das als Benz-anilid identifiziert wurde.

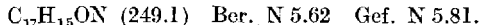
4.) in *m*-Xylol: 2.4-Dimethyl-diphenylamin<sup>4)</sup>. Aus 2.4 g Phenylazid und 12 ccm *m*-Xylol erhielten wir 1.44 g der Diphenylaminbase. Sie schmolz nach der Destillation i. Vak. bei 42°<sup>5)</sup>, ihre Acetylverbindung übereinstimmend mit dem Befund von J. Goldmann bei 114–115°<sup>6)</sup>.

5.) in Anisol: 4-Methoxy-diphenylamin. Bei einem Ansatz mit 6 g (0.05 Mol) Phenylazid in 40 ccm Anisol und der äquimol. Menge Aluminiumchlorid betrug die Ausbeute an Diphenylaminbase 3.5 g (35% d. Th.). Sie krystallisierte aus Methanol auf Wasserzusatz in farblosen Nadeln vom Schmp. 105°, ihr Nitrosamin in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 83°. Beide Stoffe sind bereits von R. Willstätter beschrieben<sup>7)</sup>.

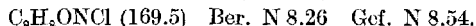
4-Brom-4'-methoxy-diphenylamin aus 4-Brom-phenylazid und Anisol: 1.98 g (0.01 Mol) des Azids in 10 ccm Anisol ergaben mit 4 g (0.03 Mol) Aluminiumchlorid 1.2 g des Diphenylamin-Derivates (43% d. Th.). Aus Methanol farblose Blättchen, die bei 88° schmolzen.



4-Methoxy-phenyl-naphthyl-(2)-amin aus 2-Naphthyl-azid und Anisol: Es kommt aus Methanol in farblosen, derben Krystallen heraus, die sich bei 121° verflüssigen. Ausb. aus 1.7 g (0.01 Mol) Naphthylazid in 20 ccm Anisol und 1.7 g Aluminiumchlorid 0.85 g (30% d. Th.).



4-Chlor-acetanilid aus Phenylazid und Acetylchlorid entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylazid sowohl in Acetylchlorid wie in Acetanhydrid. Die besten Ausbeuten erhielten wir jedoch aus einem Gemisch beider Lösungsmittel bei folgendem Verfahren: 2.4 g Phenylazid, gelöst in 20 ccm Acetanhydrid + 2.5 ccm Acetylchlorid, wurden mit 5 g Aluminiumchlorid einige Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, danach in Eiswasser eingerührt, aufgekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten lange, farblose Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 178° wie für 4-Chlor-acetanilid angegeben schmolzen und durch Kochen mit verd. Salzsäure in Essigsäure und 4-Chlor-anilin vom Schmp. 69° gespalten wurden.



4-Azido-acetophenon-oxim; Die Diazolösung aus 1.35 g (0.01 Mol) 4-Amino-acetophenon wurde in eine eiskalte Lösung von 6 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 200 ccm Wasser eingerührt, die Mischung 15 Min. sich selbst überlassen und dann mit

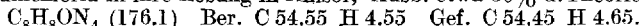
<sup>2)</sup> C. Graebe gibt 87° an (A. 238, 263 [1887]).    <sup>3)</sup> A. 239, 58 [1887].

<sup>4)</sup> Auf den Nachweis des Anilins haben wir in diesem Fall verzichtet.

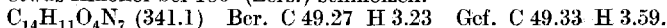
<sup>5)</sup> F. Ullmann (A. 355, 326 [1907]) gibt den Schmp. 43–44° an.

<sup>6)</sup> B. 40, 4544 [1906].    <sup>7)</sup> B. 42, 4138 [1908].

Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Dabei fielen gelbe Flocken von 4-Azido-acetophenon-oxim aus, die sich beim Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Methanol in hellgelbe, seidenglänzende Nadeln verwandelten. Sie schmolzen bei 100° und zersetzten sich bei weiterem Erhitzen von 140° ab unter Gasentwicklung, ebenso beim Eintragen von Aluminiumchlorid in ihre Lösung in Anisol; Aush. etwa 50% d. Theorie.



Als wir die Verbindung in Alkohol gelöst mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzten, schied sich nach einiger Zeit 4-Azido-acetophenon-2.4-dinitro-phenyl-hydrazon in roten Prismen ab, die nach dem Auskochen mit etwas Alkohol bei 186° (Zers.) schmolzen.



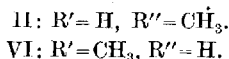
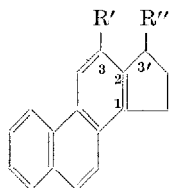
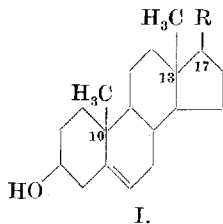
## 55. Hans Herloff Inhoffen, Georg Stoeck und Georg Kölling: Wanderung der angulären C<sup>10</sup>-Methylgruppe bei Steroiden; Darstellung des 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. Februar 1949.)

Für das  $\Delta^{1-4}$ -Cholestadienon-(3) wird unter den Bedingungen der Selendehydrierung eine Wanderung der angulären C<sup>10</sup>-Methylgruppe festgestellt. Die Konstitution des entstandenen 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens C<sub>19</sub>H<sub>18</sub> wird durch Darstellung des gleichen Kohlenwasserstoffs aus dem Sterinphenol IV gesichert.

Die Selendehydrierung von Steroiden (I) liefert unter geeigneten Bedingungen den „Dielschen Kohlenwasserstoff“ C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>, das 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (II, Phenanthren-Bezifferung), dessen Bildung bei dieser Reaktion die Steroidnatur von Naturstoffen unbekannter Konstitution erkennen läßt. Hierbei wird die Stellung der Methylgruppe am Kohlenstoffatom 3' so gedeutet, daß im Zuge der Abspaltung der Seitenkette (z. B. C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> oder OH) die C<sup>13</sup>-Methylgruppe (Sterin-Bezifferung) an das C-Atom 17 (= C-Atom 3') wandert und damit die Dehydrierung des Ringes C ermöglicht. Die Entstehung des 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens aus Androstendiol<sup>1)</sup> (I, R = OH) kann nur unter der Annahme einer solchen Methylwanderung gedeutet werden.



Bei der Dehydrierung von Verbindungen mit quartären Methylgruppen werden diese nach umfangreichen vorliegenden Versuchsergebnissen ganz allgemein abgespalten. Eine Wanderung der Methylgruppe an das Nachbarkohlenstoffatom wird nur in bestimmten Fällen beobachtet. Von den beiden angulären Methylgruppen des Steroidskelettes wurde nur für die Methylgruppe an C<sup>13</sup> bislang eine Wanderung an das C-Atom 17 festgestellt, während die Methylgruppe an C<sup>10</sup> immer abgespalten wurde.

<sup>1)</sup> A. Butenandt u. L. Suranyi, B. 75, 597 [1942].