

Der für die Hydroxylierung notwendige Sauerstoff wird wahrscheinlich nur z. Tl. der Luft entnommen, zum anderen Teil durch Reduktion eines anderen Aldehydmoleküles geliefert. Die Ausbeuten an Saccharin-imin sind gering (etwa 20 d. Th.), entsprechen aber den Saccharinausbeuten; d. h. die Verseifung bei höherer Temperatur in ammoniakal. Lösung geht nahezu quantitativ vor sich.

Der Einwand, daß bei obiger Reaktion in gelinder Wärme möglicherweise zuerst Saccharin entsteht und sich mit überschüss. Ammoniak zu Saccharin-imin umsetzt, ist nicht stichhaltig; denn wie bereits Mameli und Mannessier-Mameli*) festgestellt, bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Saccharin bei den verschiedensten Temperaturen nur das Ammoniumsalz des Saccharins. Wir konnten diesen Befund für unsere Reaktionsbedingungen durch den Versuch bestätigen.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-chlorid: 10 g Benzaldehyd-sulfochlorid werden mit 80 ccm wäßr. Ammoniak-Lösung (30%) im eisernen Druckrohr 2 Stdn. bei 60° geschüttelt. Man läßt erkalten und 12 Stdn. bei 0° stehen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgenutscht und zur Entfernung von Ammoniumchlorid mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. 2.5 Rohprodukt. Das zweimal aus kochendem Wasser umkristallisierte Saccharin-imin schmilzt bei 300° (unkorr.) und gibt mit einem nach Jesurun²⁾ aus Pseudosaccharinchlorid und starkem wäßr. Ammoniak-Lösung dargestellten „Pseudosaccharinamid“ keine Schmp.-Erniedrigung. Führt man die Reaktion unter Druck bei 100° aus, so erhält man nach der in dem genannten Patent⁴⁾ angegebenen Aufarbeitung 2 g reines Saccharin (Schmp. 220°). Saccharin-imin schmeckt nicht süß.

20 g reines Saccharin werden mit 100 ccm wäßr. Ammoniak-Lösung (30-proz.) 7 Stdn. auf 60° erwärmt. Man läßt 12 Stdn. in der Kälte stehen. Es tritt keine Abscheidung von Saccharin-imin-Kristallen ein. Aus der klaren Lösung wird beim Ansäuern mit verd. Salzsäure wieder Saccharin abgeschieden.

28. Bernd Eistert, Friedrich Weygand und Ernst Csendes: Zur „Polymorphie“ der Chalkone (Nachtrag zur Arbeit: Die „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 26. November 1951)

In Ergänzung und Berichtigung einer vorhergehenden Arbeit wird eine Möglichkeit diskutiert, die „Polymorphie“ der *cis*-Chalkone und der ihnen entsprechenden *trans*-Enoläther des Dibenzoylmethans auf die sterische Behinderung der Koplanarität zurückzuführen.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung*) haben wir u. a. versucht, die viel diskutierte „Polymorphie“ der Chalkone $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{X})=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

*) E. Mameli u. A. Mannessier-Mameli, Gazz. chim. Ital. 71, 9 [1941].

*) B. Eistert, F. Weygand u. E. Csendes, B. 84, 745 [1951].

auf Stereo-Isomerie zurückzuführen. Unsere Überlegungen wurden in erster Linie am Dibenzoylmethan-enolmethyläther (= β -Methoxy-chalkon, in der obigen Formel $X = OCH_3$) entwickelt, von dem drei „Modifikationen“ mit den Schmelzpunkten 65° , 78° und 81° bekannt sind.

Da die Chalkone eine C=C-Doppelbindung enthalten, lag es nahe, zunächst die *cis-trans*-Isomerie als Ursache für das Auftreten mehrerer „Modifikationen“ heranzuziehen. So konnten bereits Ch. Dufraisse und A. Gillet¹⁾ es wahrscheinlich machen, daß die Methyläther vom Schmp. 65° und 78° zueinander im Verhältnis einer „labilen *cis-trans*-Isomerie“ stehen, ohne daß sie eine Zuordnung treffen konnten; den bei 81° schmelzenden Methyläther sprachen sie als eine „polymorphe Modifikation“ des 78° -Methyläthers an. Wir konnten auf Grund unserer Versuche zeigen*), daß der 65° -Methyläther die *cis*-Konfiguration hat, worunter wir die Form verstehen, bei der die OCH_3 -Gruppe auf der gleichen Seite der enolischen C=C-Doppelbindung steht wie die C=O-Gruppe, und daß den beiden Formen vom Schmp. 78° und 81° die entsprechend als *trans*-Konfiguration zu bezeichnende Konfiguration zukommt.

Ein Hinweis darauf, daß auch die „Polymorphie“ der beiden *trans*-Methyläther auf Unterschieden im räumlichen Bau der Einzel-Molekeln, also auf (Stereo-)Isomerie beruhen könne, ergab sich aus den Stuart-Modellen: während man für die *cis*-Form des Methyläthers ohne Schwierigkeit ein Modell bauen kann, bei dem alle Atome außer denen der CH_3 -Gruppe in einer gemeinsamen Ebene liegen, erweist sich das für die *trans*-Form als unmöglich. Hier behindern einander die C=O-Gruppe der Benzoylgruppe und der der OCH_3 -Gruppe benachbarte Phenylring, so daß sie nicht gleichzeitig in der gleichen Ebene liegen können wie die C=C-Doppelbindung.

Wir haben nun (auf S. 754/55 unserer Abhandlung*) Stuart-Modelle veröffentlicht, die die sterische Behinderung der Koplanarität bei den *trans*-Formen des Dibenzoylmethan-enolmethyläthers (Abbild. 5 und 6) und bei den analog gebauten *cis*-Formen des unsubstituierten Chalkons (Abbild. 8 und 9) veranschaulichen sollten. Diese Modelle wurden so konstruiert, daß die Atome des Molekelteils $C_6H_5-CO-CH=C$ in einer gemeinsamen Ebene untergebracht wurden, so daß die sterische Behinderung sich nur auf den zweiten Phenylring auswirken sollte; dieser mußte dann um seine *para*-Achse gegen die Ebene der übrigen Atome geneigt sein. Die Abbildungen stellten jeweils die beiden Extremlagen dar, in denen die Ebene jenes Phenylringes maximal an die Ebene des Molekelteils $C_6H_5-CO-CH=C$ angenähert war.

Diese Modelle genügen indessen nicht, um die Verschiedenheit der beiden *trans*-Methyläther vom Schmp. 78° und 81° bzw. die „Polymorphie“ der *cis*-Chalkone zu erklären. Sie stellen nämlich, worauf wir inzwischen auch von anderer Seite aufmerksam gemacht wurden²⁾, Paare von Spiegelbild-Isomeren dar und symbolisieren optische Antipoden, die den gleichen Schmelzpunkt haben müßten. Die tatsächliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte könnte

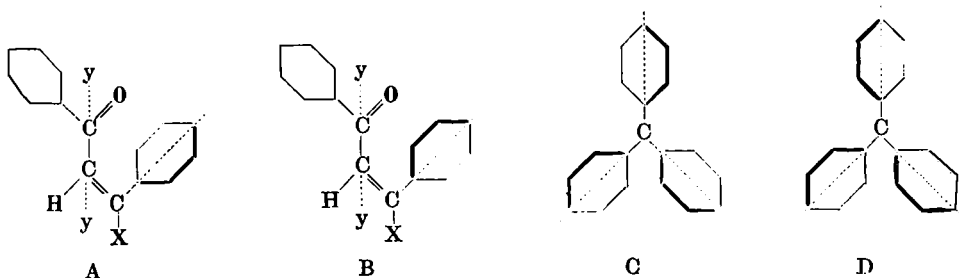
¹⁾ Ann. Chim. [10] 6, 295 [1925].

²⁾ Wir danken insbesondere Hrn. Kollegen T. Reichstein (Basel) für seine freundliche Zuschrift.

zwar noch darauf beruhen, daß die eine Form ein Racemat und die andere eine optisch-aktive Form wäre; wir halten diese Möglichkeit aber für sehr unwahrscheinlich, zumal da es nicht möglich war, bei rasch und in der Kälte bereiteten Lösungen irgendeiner der fraglichen Verbindungen optische Aktivität nachzuweisen.

Man könnte nun zu der scheinbar einfachsten „Erklärung“ zurückkehren, daß lediglich eine „physikalische Polymorphie“ vorliegt, d. h. daß die Unterschiede im Schmelzpunkt und in der Kristallform nur auf der verschiedenen Anordnung an sich gleich gebauter Einzelmolekeln zu Kristallgittern verschiedener Symmetrie beruhten. Wir geben jedoch einer anderen Annahme den Vorzug, wobei wir an unserem Standpunkt festhalten, daß die Verschiedenheit bereits in den Kristallbausteinen vorhanden ist und mit der sterischen Behinderung ihrer Koplanarität zusammenhängt.

Die in der früheren Abhandlung veröffentlichten Modelle waren ja, wie gesagt, in der Weise aufgebaut, daß sich die sterische Hinderung nur auf die nicht zur Benzoylgruppe gehörende Phenylgruppe auswirkte. Man könnte nun umgekehrt die Atome des Molekelteils $C_6H_5-C=CH-C$ in einer Ebene anordnen und käme dadurch zu (spiegelbild-gleichen) Modellpaaren, bei denen das Sauerstoffatom und der Phenylring der Benzoylgruppe auf verschiedenen Seiten jener Ebene liegen. So ergäben sich bereits sterische Verschiedenheiten, die die Verschiedenheit der Formen erklären könnten. Noch wahrscheinlicher aber erscheint uns die Annahme, daß sich die sterische Behinderung auf beide Substituenten der $C=C$ -Gruppe gleichzeitig auswirkt und daß weder jener Phenylring noch die Atome der Benzoylgruppe in der gleichen Ebene liegen wie die $C=C$ -Doppelbindung. Man kommt dann zu Modellen, die durch die Abbildungen A und B schematisch wiedergegeben seien:



Die Modelle sind zum besseren Vergleich in der gleichen Lage gezeichnet wie die Abbildungen 5 und 6 bzw. 8 und 9 der früheren Abhandlung, und zwar ist, wie dort, angenommen, daß der rechte Phenylring (der nicht zur Benzoylgruppe gehört) in verschiedenem Sinne gegen die Zeichen-Ebene um seine *para*-Achse gedreht ist. Zusätzlich ist angedeutet, daß auch die Benzoylgruppe um die Achse $y \dots y$ der $C-C$ -Einfachbindung aus der Zeichen-Ebene herausgedreht sein soll. In den beiden Modellen A und B ist angenommen, daß sich das Sauerstoffatom der Benzoylgruppe oberhalb der Zeichen-Ebene befinden soll, so daß der Phenylring der Benzoylgruppe nach unten

aus der Ebene herausragt. Durch Vertauschung des Neigungssinnes der beiden Gruppen Phenyl und Benzoyl würde man Spiegelbilder erhalten, die jedoch keine Diastereoisomeren symbolisieren würden.

Die Modelle A und B sind, wie man sieht, untereinander nicht spiegelbildgleich. Sie stellen „Extreme der bestmöglichen Annäherung aller Molekelteile an die Koplanarität“ dar, wie sie sich aus dem Widerstreit zwischen dem „Eben-sein-wollen“ des π -Elektronensystems und der gegenseitigen sterischen Behinderung ergibt.

Wenn auch eine Entscheidung zwischen den angedeuteten Möglichkeiten, die „Polymorphie“ der Chalkone aus den Stereo-Isomerie-Möglichkeiten der sterisch-behinderten Einzelmolekeln zu erklären, und eine Zuordnung der verschiedenen Formen zu den möglichen Modellen noch nicht getroffen werden kann, so glauben wir doch, daß unser Grundgedanke richtig ist, d.h. daß die „Polymorphie“ in der Chalkon-Reihe mit „Hemitrop-Isomerie“ erklärbar ist.

Infolge der Drehbarkeit um die Achse y sind übrigens auch noch Modelle konstruierbar, in denen die beiden Phenylringe unmittelbar benachbart sind; dabei wäre die gesamte Abweichung von der Koplanarität noch größer. Es könnte sein, daß das besonders beim unsubstituierten Chalkon beobachtete Auftreten „überzähliger“, sehr metastabiler Formen mit dieser weiteren Isomerie-Möglichkeit zusammenhängt.

Die hier versuchte Deutung der „Polymorphie“ der Chalkone erinnert an Vorstellungen von G. N. Lewis und M. Calvin³⁾ über den räumlichen Bau der Triphenylmethyl-Radikale und -Ionen, bei denen man ja auch modellmäßig zeigen kann, daß die (drei) Phenylringe nicht gleichzeitig in einer Ebene Platz finden können. Zur Erklärung einer auf optischem Wege nachgewiesenen Isomerie benützten G. N. Lewis und Mitarbeiter⁴⁾ Modelle nach Art der Bilder C und D. In diesen ist, ähnlich wie oben, angenommen, daß sich die sterische Behinderung auf sämtliche Phenylringe auswirkt, und daß sich die beiden isomeren Formen durch den Neigungssinn des einen Phenylringes unterscheiden. Die zur Isomerisierung erforderliche Aktivierungsenergie ist, wie bei den „polymorphen“ Formen der Dibenzoylmethan-*trans*-Enoläther oder des unsubstituierten *cis*-Chalkons, nur klein.

Zusatz bei der Korrektur (4.1.1952): Durch ein kürzlich erschienenenes Referat⁵⁾ wurden wir darauf aufmerksam, daß J. Timmermans bereits im Jahre 1939 eine allgemeine Theorie der Polymorphie aufgestellt hat, in die unsere obigen Vorstellungen u.E. einmünden. Nach Timmermans bestehen in den Schmelzen polymorpher Verbindungen Gleichgewichte zwischen mehreren Formen verschiedener Konfiguration (er spricht von „tautomeren“ Formen, wobei er diesen Ausdruck in erweitertem Sinne und nicht, wie heute wohl allgemein üblich, im Sinne von „desmotrop“ verwendet). Zu ähnlichen

³⁾ Chem. Reviews **25**, 324 [1939]; s. a. W. Theilacker u. M. L. Ewald, Naturwiss. **31**, 302 [1943]; F. Seel, ebenda **32**, 48 [1944].

⁴⁾ G. N. Lewis, Th. T. Magel u. D. Lipkin, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1772 [1942].

⁵⁾ C. 1951 II, 1408. Die Originalarbeit und die dort erwähnte Arbeit aus dem Jahre 1939 waren uns leider noch nicht zugänglich.

Vorstellungen kam auch J. Guy⁶⁾, der bei den Raman- und Ultrarot-Spektren der polymorphen Formen der *cis*-Zimtsäure gewisse Unterschiede fand, die er mit einer „krypto-chemischen Isomerie“ erklärte.

Wir sehen uns dadurch also in unserer Ansicht bestärkt, daß die von uns als „Hemitrop-Isomerie“ bezeichnete Folge sterischer Behinderung zur Erklärung von „Polymorphie“-Erscheinungen in der Chalkon-Reihe und wohl auch in manchen anderen Fällen geeignet ist.

29. Friedrich Nerdel und Günter Kresze: Untersuchungen in der Reihe der Hydratropasäure, I. Mitteil.: Die Synthese der Nitrohydratropasäuren

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 26. November 1951)

Als rationeller Weg zur Darstellung der *m*- und *p*-Nitrohydratropasäure erwies sich die Arndt-Eistertsche Umsetzung der Nitrobenzoylchloride mit Diazoäthan. Die Durchführung der Umsetzungen wird beschrieben. Bei *o*-Nitrobenzoylchlorid führt die Reaktion glatt zum Diazoketon, dessen Umlagerung verläuft jedoch anomal.

Im Rahmen der Untersuchungen über Beziehungen zwischen optischer Aktivität und chemischer Konstitution interessierte uns die Synthese der isomeren Nitrohydratropasäuren; die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung dieser Verbindungen wurden daher untersucht.

Das gewöhnliche Verfahren^{1,2)} (Benzylcyanid \rightarrow α -Methylbenzylcyanid \rightarrow Hydratropasäure \rightarrow Nitrohydratropasäure) führt in einer Gesamtausbeute von höchstens 20% gut nur zur *p*-Nitrosäure (I), während die *o*-Verbindung (II) in noch geringerer Ausbeute, unrein und daher für optische Untersuchungen unbrauchbar anfällt. Die Ausbeute an I kann durch Nitrierung des Nitrils³⁾ und anschließende Verseifung mit konzentrierter Salzsäure auf 30% erhöht werden; II ist auf diese Weise nicht zugänglich.

Auch der nach A. Fairbourne u. H. R. Fawson⁴⁾ mögliche Weg zur Synthese von I ist langwierig und eigentlich nur als Bildung zu bezeichnen. Hier wird *p*-Nitrobrombenzol mit Natriumcyanessigester zu *p*-Nitrophenylcyanessigester umgesetzt, dessen Silber-Salz methyliert und durch Verseifung I gewonnen. Eine Abkürzung des Verfahrens durch Verwendung von α -Cyanpropionester an Stelle von Cyanessigester ist nach unseren Erfahrungen nicht möglich: in Benzol oder Pyridin tritt zwischen *p*-Bromnitrobenzol und dem Ester keine Kondensation ein, in siedendem Alkohol oder Propanol nur in ganz geringem Umfang. Wie zu erwarten, ist also für diese Kondensation nicht nur eine gesteigerte Beweglichkeit des Halogens am Kern, sondern auch eine starke Aktivität der Malonesterkomponente erforderlich; dies beweist ja auch der negative Ausfall der Kondensationsversuche von Borsche⁵⁾ zwischen Monobromnitrobenzolen und Malonester selbst⁶⁾.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 16, 731 [1949].

²⁾ P. Trinius, A. 227, 262 [1885]. ³⁾ E. Müller u. R. Illgen, A. 521, 75 [1936].

⁴⁾ St. Opolski, B. 49, 2282 [1916]. ⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1080.

⁶⁾ W. Borsche u. L. Stackmann, B. 49, 2222 [1916].

⁷⁾ Daß alkylierte Malonester eine geringere Acidität und damit auch Reaktionsfähigkeit besitzen als Malonester selbst, geht u. a. aus den Messungen von R. G. Pearson (Journ. Amer. chem. Soc. 71, 2212 [1949]) hervor.