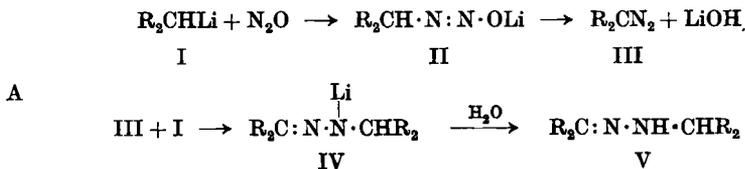


247. Richard Meier: Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Stickoxydul*)

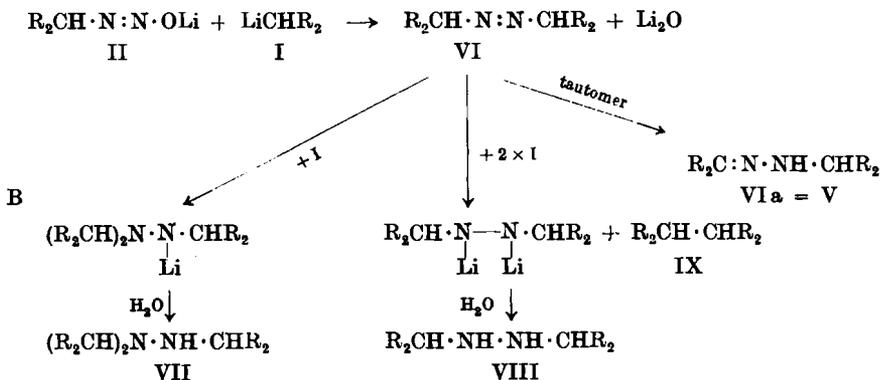
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1953)

Bei der Umsetzung von alkaliorganischen Verbindungen mit Stickoxydul wird zunächst ein Molekül Stickoxydul zwischen Alkalimetall und organischem Rest eingebaut. Dieses Primärprodukt reagiert dann mit überschüssiger Alkaliverbindung weiter. Bei C-metallierten Verbindungen wurden Azoverbindungen sowie di- und trisubstituierte Hydrazine erhalten; bei N-metallierten Substanzen traten Tetrazene auf, bei denen jedoch meist nur die Zersetzungsprodukte isoliert wurden. Im Falle der metallierten Imide, die aus Nitril und Phenyl-lithium hergestellt wurden, trat eine innermolekulare Kondensation ein, die zu C-phenylierten Triazolen führte.

Läßt man Stickoxydul auf die Lösung einer alkaliorganischen Verbindung einwirken, so bildet sich zunächst das Diazotat II, das von W. Schlenk und E. Bergmann¹⁾ wie auch von F. M. Beringer*) nachgewiesen wurde. Dieses Diazotat reagiert nun mit überschüssiger metallorganischer Verbindung weiter. Aus den Endprodukten schließt Beringer auf folgenden Reaktionsverlauf (Schema A):



Mit meinen Ergebnissen stimmt jedoch ein anderer Ablauf (Schema B) sehr viel besser überein:



*) Unter dem gleichen Titel veröffentlichten F. M. Beringer, J. A. Farr jr. u. S. Sands (J. Amer. chem. Soc. 75, 3984 [1953]) kürzlich eine Arbeit. Da sich meine Untersuchungen seit längerem mit dem gleichen Thema befassen, teile ich im folgenden die Ergebnisse mit, soweit sie über das in dieser Arbeit Enthaltene hinausgehen.

¹⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 [1928].

Der erste Schritt ist in jedem Fall der Einbau des Stickoxydul-Moleküls zum Diazotat II. Die Folgereaktionen belegt Beringer hauptsächlich durch zwei Beobachtungen: 1. Bei der Umsetzung von Phenyl-lithium mit Stickoxydul wird Triphenyl-hydrazin gefunden; nach H. Gilman²⁾ soll dieses aber bei der Reaktion von Azobenzol mit Phenyl-lithium nicht entstehen. 2. Bei der sauren Spaltung des Reaktionsproduktes aus *n*-Butyl-lithium und Stickoxydul wird Butyraldehyd und Butyl-hydrazin isoliert. Beringer schließt daraus, daß ein Hydrazon vorgelegen hat, entstanden aus der Reaktion III + I.

Beim Studium der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Azobenzol konnte ich jedoch im Gegensatz zu den Angaben von H. Gilman zeigen, daß Triphenyl-hydrazin neben viel Hydrazobenzol entsteht. Azobenzol kann also durchaus Zwischenprodukt bei der Synthese von Triphenyl-hydrazin sein. Im Gegensatz zu Beringer konnte ich bei der Reaktion zwischen Phenyl-lithium und Stickoxydul Hydrazobenzol isolieren. Die gefundene Menge Biphenyl stimmt auch recht gut mit der nach VI → VIII+IX zu erwartenden überein. Bei aromatischen Verbindungen, die Metall unmittelbar am Kern tragen, ist die Bildung von Diazoverbindungen des Typs III gar nicht möglich; es muß dort zwangsläufig das Schema B gelten.

Das Auftreten der Hydrazone V (VIa) läßt sich aus der Tautomerie VI → VIa leicht deuten. E. Fischer³⁾ hat eine solche Tautomerie schon am Beispiel des Phenylazoäthans nachgewiesen, das beim Schütteln mit Säuren sofort in Acetaldehyd und Phenylhydrazin gespalten wird.

Nachdem bei den Lithiumverbindungen der Reaktionsverlauf geklärt war, habe ich die analogen Natrium- und Kaliumverbindungen untersucht. Erwartungsgemäß verhalten sie sich ähnlich, obwohl sich die Umsetzungen infolge der geringen Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln schwieriger gestalten. So findet man bei der Umsetzung von Phenyl-natrium nach der Hydrolyse sehr viel Phenol, das durch Zersetzung des primär gebildeten, von Beringer durch Kupplungsreaktionen nachgewiesenen Diazotats entstanden ist. Die Alkaliverbindungen des Fluorens liefern hauptsächlich Fluorenon-azin, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit während der Reaktion sogleich rein abscheidet. Hierbei muß sich Wasserstoff abspalten, denn es wäre eine Azoverbindung oder ein Hydrazon analog VI → VIa zu erwarten. Abweichend verhalten sich die Indenverbindungen. Inden-natrium und Indenkalium bilden mit Stickoxydul nur schwarzbraune, stickstoffhaltige Harze, wogegen mit Inden-lithium keine Umsetzung festzustellen ist.

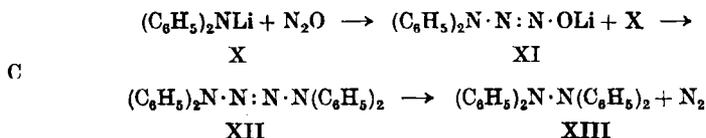
Auch am Stickstoff metallierte Amine reagieren mit Stickoxydul⁴⁾. Leitet man in eine Lösung von Diphenylamin-lithium (X), das leicht aus Diphenylamin und Phenyl-lithium zu erhalten ist, Stickoxydul ein, so färbt sich die Lösung rasch dunkel und wird bald fast schwarz. Beim Zersetzen dieser Lösung tritt ein Farbumschlag über Grün nach Braun ein. Die isolierten

²⁾ H. Gilman u. J. C. Bailie, *J. org. Chemistry* **2**, 84 [1937].

³⁾ E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 793 [1896]; E. Fischer u. W. Ehrhard, *Liebigs Ann. Chem.* **199**, 326 [1879].

⁴⁾ Die Arbeit über Nitrile und Amine wurde zusammen mit W. Frank durchgeführt.

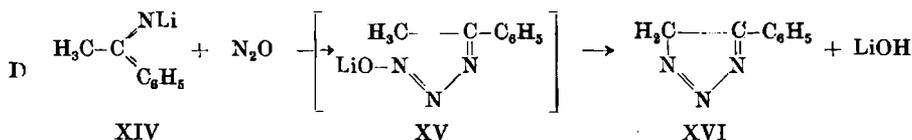
Endprodukte sowie die charakteristischen Farbänderungen sprechen für das intermediäre Auftreten von Tetraphenyl-tetrazen (XII), das nach Schema C entstanden ist:



Im Falle des Diäthylamins konnte das XII entsprechende Tetrazen auch isoliert werden.

Ein analoger Verlauf war auch bei der Reaktion mit *N*-metallierten primären Aminen festzustellen. Im Falle des Lithium-anilids konnte das Auftreten von Phenyl-azid wahrscheinlich gemacht werden; es entsteht durch Abspaltung von Lithiumhydroxyd aus dem XI analogen Primärprodukt. Dies entspräche der von Beringer bei *C*-metallierten Verbindungen vermuteten Reaktion von II \rightarrow III. Die Abspaltung vollzieht sich jedoch nur in sehr untergeordnetem Maße und ist hier begünstigt durch die hohe Beweglichkeit des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffes und die relative Stabilität des entstehenden Azids.

N-metallierte Imide reagieren ebenfalls mit Stickoxydul. Sie bilden sich sehr leicht aus Nitrilen durch Anlagerung von Phenyl-lithium; aus Acetonitril und Phenyl-lithium entsteht z. B. die Verbindung XIV. Läßt man hierauf Stickoxydul einwirken, so fällt nach dem Zerlegen mit Wasser in der alkalisch-wäßrigen Phase beim Ansäuern eine weiße, kristalline Substanz aus, die sich als Phenyl-triazol (XVI) erweist. Sie dürfte über die Zwischenstufe XV entstanden sein (Schema D).



Bei der Umsetzung von Phenyl-lithium mit Acetonitril kann neben der Addition auch ein Ersatz des beweglichen Wasserstoffes am α -C-Atom des Nitrils durch Lithium eintreten. Es würde sich dann aus dem Zwischenprodukt nicht Lithiumhydroxyd, sondern Lithiumoxyd abspalten. Wieweit eine solche Metallierung für die Reaktion maßgebend ist, wird augenblicklich noch untersucht.

Wesentlich acider als bei den bisher besprochenen Verbindungen ist der Wasserstoff im Benzylcyanid. Er läßt sich mittels Natriumamids sehr leicht durch Natrium ersetzen. Auch hier bildet sich bei der Reaktion mit Stickoxydul wohl sicher zunächst das Azo-dibenzylcyanid $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{l} \text{CN} \\ | \\ \text{CHN} \end{array} = \right]_2$ (XVII), denn die Lösung färbt sich zum Unterschied zu der von Metallimiden rasch tief rot. Die Verbindung XVII ist aber nicht stabil und zerfällt analog dem Azo-isobuttersäure-nitril in Radikale, deren Folgereaktionen sehr verwickelt sind. Vermutlich bilden sich auch hier Triazole, doch konnte deren Konstitution noch nicht geklärt werden.

2. Zone: 1.5 g Hydrazobenzol; Schmp. und Misch-Schmp. 125–126°.

Die oberste Zone enthielt 3 g braunes Harz, vermutlich Zersetzungsprodukte des Triphenyl-hydrazins.

Phenyl-lithium und Azobenzol

Zu einer Lösung von 30 g Phenyl-lithium in 700 ccm absol. Äther ließ man eine gesättigte Lösung von 60 g Azobenzol unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz zutropfen. Unter Kühlung wurde 3 Stdn. gerührt, mit 30 ccm Methanol und anschließend mit 100 ccm Wasser die metallorganische Verbindung zersetzt. Die Ätherschicht wurde 2mal mit 2 *n* Salzsäure ausgeschüttelt und aus der Säure durch Neutralisieren 23 g Benzidin gewonnen. Der Äther wurde getrocknet, abdestilliert und der Rückstand aus Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Im Durchlauf waren 36 g Azobenzol. Die Zonen wurden mechanisch getrennt und durch Eluieren 12 g Triphenyl-hydrazin vom Schmp. 141° (13% d. Th.) und 30 g Hydrazobenzol gewonnen.

Phenyl-natrium und Stickoxydul

Das Phenyl-natrium wurde nach K. Ziegler⁸⁾ aus 24 g Chlorbenzol und 10 g Natriumdraht in 100 ccm absol. Benzol hergestellt. Auf die Suspension wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz 5 Stdn. Stickoxydul geleitet. Das Stickoxydul wurde durch Stickstoff verdrängt und durch Zugabe von 30 ccm Methanol und 100 ccm Wasser die metallorganische Verbindung zersetzt. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt und nach dem Neutralisieren mit Salzsäure mit Bromwasser 5 g Phenol als Tribromphenol gefällt. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand aus Kohlenstofftetrachlorid an Aluminiumoxyd chromatographiert. Im Durchlauf waren 6 g Biphenyl und 1.9 g Azobenzol. Aus der Säule wurden 2.3 g Hydrazobenzol isoliert. Die obere Zone bestand aus braunem Harz, das nicht näher untersucht wurde.

p-Tolyl-lithium und Stickoxydul

Auf eine Lösung von 35 g *p*-Tolyl-lithium in 500 ccm absol. Äther wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz 3 Stdn. Stickoxydul geleitet. Nach dem Zerkleinern mit 30 ccm Methanol und 30 ccm Wasser wurden 18 g Lithiumsalz des *p*-Kresols abfiltriert (2.6-Dibrom-*p*-kresol; Schmp. und Misch-Schmp. aus Petroläther 48–49°, Lit. 49°⁹⁾). Vom Filtrat wurde die Wasserschicht abgetrennt, die Ätherlösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Kohlenstofftetrachlorid an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Zonen wurden mechanisch getrennt und mit Methanol-Kohlenstofftetrachlorid eluiert.

1. Zone: 0.1 g violette Kristalle, Schmp. 109° (nicht identifiziert);

2. Zone: 5.5 g *p.p'*-Ditolyl, Schmp. aus Petroläther 120–121° (Lit. 122°¹⁰⁾);

3. Zone: 3.5 g *p.p'*-Dimethyl-azobenzol, Schmp. aus Petroläther 142–143° (Lit. 143°¹¹⁾);

4. Zone: 2.5 g *p.p'*-Dimethyl-hydrazobenzol, Schmp. aus Petroläther 132° (Lit. 133°¹²⁾).

Die oberste Zone enthielt 3.5 g braunes Harz, vermutlich Tri-*p*-tolyl-hydrazin und dessen Zersetzungsprodukte.

Fluoren-9-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 20 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 37 g Fluoren in 500 ccm absol. Äther unter Kühlen zutropfen und kochte 1 Stde. unter Rückfluß. Dann wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt und 3½ Stdn. Stickoxydul über-

⁸⁾ K. Ziegler, *Angew. Chem.* **49**, 455 [1936].

⁹⁾ C. Schall u. Chr. Dralle, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **17**, 2528 [1884].

¹⁰⁾ F. Ullmann u. G. M. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **332**, 44 [1904].

¹¹⁾ W. H. Perkin, *J. chem. Soc. [London]* **87**, 553 [1890].

¹²⁾ M. Busch u. K. Schulz, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 1458 [1929].

geleitet. Die Lösung färbte sich rasch rot, und nach kurzer Zeit begann sich das Fluorenon-azin abzuschneiden. Stickoxydul wurde durch Stickstoff verdrängt und mit 20 ccm Methanol und 50 ccm Wasser zerlegt. Durch Filtrieren wurden 15 g Fluorenon-azin vom Schmp. und Misch-Schmp. 261° (Lit. 259°¹³) abgetrennt.

$C_{26}H_{16}N_2$ (356.4) Ber. C 87.64 H 4.50 N 7.86 Gef. C 88.10 H 4.62 N 7.68

Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in viel heißem Toluol gelöst; beim Abkühlen kristallisierten weitere 8 g Azin aus. Die Mutterlauge wurde eingedampft und mit Alkohol ausgekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fielen 4 g 9-Oxy-fluoren aus; Schmp. und Misch-Schmp. 157° aus Toluol (Lit. 156°¹⁴).

Gesamtausbeute an Fluorenon-azin 23 g (60% d.Th.).

Fluoren-9-natrium und Stickoxydul

30 g Fluoren wurden mit 28 g Natriumamid-Suspension in 500 ccm absol. Äther 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es entwich Ammoniak und das Fluoren-9-natrium schied sich als rötliche Suspension ab. Dann wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt und 4 Stdn. Stickoxydul eingeleitet. Das Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt und mit 50 ccm Methanol und 100 ccm Wasser zerlegt. Die Suspension des Fluorenon-azins wurde zur Trockne eingedampft und durch Umkristallisieren aus viel Toluol 15 g Fluorenon-azin vom Schmp. 261° abgetrennt. Das Toluol wurde abdestilliert und der Rückstand aus Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der Säule wurden nach mechanischem Trennen und Eluieren 10 g Di-[fluorenyl-(9)]-äther vom Schmp. aus Benzol 227° (Lit. 228°¹⁵) sowie weitere 4 g Fluorenon-azin isoliert. Gesamtmenge an Fluorenon-azin 19 g (60% d.Th.).

Fluoren-9-kalium und Stickoxydul

20 g Fluoren und 4.7 g Kalium wurden unter kräftigem Rühren in 250 ccm absol. Dioxan 3 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Kalium fast völlig verbraucht, und die Lösung hatte sich rotbraun verfärbt. Es wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und 6 Stdn. Stickoxydul eingeleitet. Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt und erst mit 20 ccm Methanol und dann mit 20 ccm Wasser zerlegt. Anschließend wurde bei 80 Torr auf $\frac{1}{4}$ eingeeengt; über Nacht hatten sich 10 g Fluorenon-azin abgeschieden. Aus der Mutterlauge wurde das Dioxan abdestilliert und der Rückstand 3 mal mit siedendem Toluol ausgezogen; 5.2 g Azin. Das Toluol wurde abdestilliert und der Rückstand aus Kohlenstofftetrachlorid chromatographiert: 0.4 g Fluorenon-azin. Gesamtausb. 15.6 g (75% d.Th.).

Inden-1-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 18 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 23 g frisch destillierten Inden in 200 ccm absol. Äther zugetroffen. Die rote Phenyl-lithium-Lösung wurde entfärbt, und es entstand eine schwach gelbe Lösung von Inden-lithium. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde die Mischung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und 4 Stdn. Stickoxydul eingeleitet. Danach war die Lösung tief rot. Zur Verdrängung des Stickoxyduls wurden $1\frac{1}{2}$ Stdn. Kohlendioxyd eingeleitet, 30 ccm Methanol und anschließend 200 ccm Wasser zugegeben. Die wäßrige, alkalische Schicht wurde abgetrennt, 2 mal mit Äther ausgeschüttelt und angesäuert. Durch Extraktion mit Äther wurden 20 g (62% d.Th.) Inden-carbonsäure-(1) gewonnen; Schmp. und Misch-Schmp. aus Benzol 157–158° (Lit. 160°¹⁶).

Inden-1-natrium und Stickoxydul

50 g Inden wurden mit 17 g Natriumamid-Suspension in Diisooamyläther 4 Stdn. unter Rühren auf 140° erhitzt. Nach Beendigung der Ammoniak-Entwicklung wurde während des Abkühlens Stickoxydul eingeleitet. Nach weiteren 3 Stdn. Einleiten unter

¹³) H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2207 [1911].

¹⁴) W. Kerp, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 230 [1896].

¹⁵) A. Kliegl, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1327 [1929].

¹⁶) W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 227 [1928].

Eis-Kochsalz-Kühlung wurde wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 45 g eines braunen, stickstoffhaltigen Harzes gewonnen, unlöslich in Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, löslich in Dimethylformamid und Pyridin. Ein analoger Versuch mit Inden-kalium in Dioxan verlief entsprechend.

Diphenylamin-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 17 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 34 g Diphenylamin in 200 ccm absol. Äther zutropfen; dabei war eine schwache Wärmeentwicklung zu beobachten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ohne Kühlung Stickoxydul eingeleitet. Nach einiger Zeit änderte sich die Farbe der Lösung von Gelb über Grün nach Schwarz. Nach 2 Stdn. hatte sich ein Niederschlag von Lithiumsalzen gebildet. Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt. Beim Zusatz von 20 ccm Methanol wurde die schwarze Flüssigkeit ohne spürbare Erwärmung erst grün, dann farblos und schließlich braun. Es wurden 60 ccm Wasser zugegeben, die Ätherschicht abgetrennt und getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und mit einem Teil des Rückstandes Farbtaste auf Tetraphenyl-tetrazen und Tetraphenyl-hydrazin durchgeführt. Mit konz. Schwefelsäure trat Blaufärbung unter Gasentwicklung ein. Beim Erhitzen ging die Farbe unter Zersetzung nach Gelb zurück. Die Färbungen treten bei Hydrazin- und Tetrazenderivaten auf, Gasentwicklung nur bei Tetrazen¹⁷⁾. Ein weiterer Teil des Rückstandes wurde mit ätherischer Salzsäure unter Kohlendioxyd behandelt. Es trat sofort Grünfärbung auf, die nach 1 Stde. verschwand. Aus der Ätherlösung hinterblieb nach Verdampfen des Äthers 4-[4-Chloranilino]-triphenylamin vom Schmp. 76° (Lit. 77–81¹⁸⁾). Ein dritter Teil wurde in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Zerlegen der Säule und Eluieren wurden 0.5 g Tetraphenyl-hydrazin vom Schmp. und Misch-Schmp. 144° (Lit. 149¹⁹⁾) isoliert.

Diäthylamin-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 17 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther wurden 15 g Diäthylamin in 500 ccm absol. Äther tropfenweise zugegeben. Beim Einleiten von Stickoxydul bei Raumtemperatur vertiefte sich die Farbe von Braun über Rot nach Schwarz. Nach 2 Stdn. war ein Niederschlag von Lithiumsalzen entstanden. Das Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt. Die Lösung wurde mit 20 ccm Methanol versetzt, wobei Farbänderung über Gelb nach Rotbraun auftrat. Dann wurden 60 ccm Wasser zugegeben, die Ätherschicht abgetrennt und nach dem Trocknen des Äthers abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 12 Torr fraktioniert:

1. Frakt.: Sdp.₁₂ 48–51°, 2 g. Der Siedepunkt stimmte gut mit dem des Tetraäthyl-tetrazens überein²⁰⁾. Die Substanz zersetzte sich mit verdünnter Säure unter Gasentwicklung.

2. Frakt.: Sdp.₁₂ 90–92°, 2 g.

Rückstand vom Schmp. 65°, 5 g.

N-Methyl-anilin-N-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 17 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther wurden 21 g Monomethyl-anilin in 100 ccm absol. Äther zugetropft. Bei Raumtemperatur wurde Stickoxydul eingeleitet, wobei sich die Farbe von Gelb nach Dunkelbraun vertiefte. Nach 3 Stdn. war ein Niederschlag von Lithiumsalzen entstanden. Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt. Beim Zersetzen mit 20 ccm Methanol trat vorübergehend eine

¹⁷⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 183 [1877]; H. Wieland u. S. Gambarjan, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1500 [1906].

¹⁸⁾ H. Wieland, Die Hydrazine (Stuttgart 1913, S. 63ff.); H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4261 [1907], **41**, 3478 [1908]; S. Gambarjan, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3507 [1908].

¹⁹⁾ S. Gambarjan, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4011 [1909].

²⁰⁾ H. Wieland u. H. Fressel, Liebigs Ann. Chem. **392**, 138 [1912].

Grünfärbung auf, die charakteristisch für Tetrazene und Hydrazine ist¹⁷⁾. Es wurden noch 60 ccm Wasser zugegeben, der Äther abgetrennt, getrocknet und abdestilliert. Mit dem Rückstand wurden Farbteste durchgeführt: Mit verd. Essigsäure schwache Violettfärbung unter Gasentwicklung, mit verd. Salz- und Schwefelsäure Blaufärbung unter Gasentwicklung¹⁷⁾. Die Farbteste waren nur schwach, die Hauptmenge des Rückstandes war Monomethyl-anilin.

N-Methyl-o-toluidin-N-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 17 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 25 g N-Methyl-o-toluidin in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Beim Einleiten von Stickoxydul bei Zimmertemperatur trat eine starke Erwärmung auf. Da die Ausgangslösung schon dunkel war, konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Nach 4 Stdn. hatte sich ein Niederschlag von Lithiumsalzen gebildet. Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt und die Lösung mit 20 ccm Methanol zersetzt. Hierbei wurde wieder der charakteristische Farbumschlag¹⁷⁾ von Schwarz über Grün, Violett, Rotbraun nach Gelb festgestellt. Nach Zugabe von 60 ccm Wasser wurde der Äther abgetrennt, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand gab unter Gasentwicklung mit Salzsäure die charakteristische blaugüne Färbung¹⁷⁾.

Lithium-anilid und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 17 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 18 g Anilin in 100 ccm absol. Äther zutropfen, wobei eine starke Erwärmung auftrat. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Stickoxydul eingeleitet. Die Lösung wurde unter merklicher Erwärmung rotbraun, und nach 2 Stdn. hatten sich Lithiumsalze abgeschieden. Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt, die Lösung mit 20 ccm Methanol zerlegt, 60 ccm Wasser zugegeben, die Ätherschicht abgetrennt und getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand aus Kohlenstofftetrachlorid an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Zonen wurden mechanisch getrennt und mit Methanol-Kohlenstofftetrachlorid eluiert.

1. Zone: 0.2 g Diphenyl,
2. Zone: 7.0 g Azobenzol,
3. Zone: 0.3 g eines hellgelben Öles, das beim Erhitzen am Spatel detonierte, wahrscheinlich Phenyl-azid,
4. Zone: 5.5 g Anilin (Acetanilid, Schmp. 114°); die oberste Zone enthielt 3.5 g harzige Produkte.

Lithium-o-toluidid und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 17 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 21 g o-Toluidin in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Bei Zimmertemperatur wurde Stickoxydul eingeleitet; nach 2 Stdn. war ein Niederschlag von Lithiumsalzen entstanden. Die Reaktionsmischung wurde, wie bei Lithium-anilid beschrieben, weiterverarbeitet: 0.1 g Diphenyl, 5.5 g o,o'-Dimethyl-azobenzol vom Schmp. und Misch-Schmp. 57° (Lit. 55°²¹⁾) und 3.5 g harziger Rückstand.

Acetophenon-imid-N-lithium (XIV) und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 20 g Phenyl-lithium in 400 ccm absol. Äther ließ man 10 g Acetonitril in 200 ccm Äther zutropfen. Gegen Ende der Nitrilzugabe fiel die Additionsverbindung aus. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz wurde 6 Stdn. Stickoxydul eingeleitet. Dann wurde Stickoxydul mit Stickstoff verdrängt. Die Lösung wurde mit 30 ccm Methanol und dann mit 100 ccm Wasser zerlegt. Der Äther wurde abgetrennt und mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Die beiden wäßrigen Lösungen wurden vereinigt und mit Salzsäure neutralisiert. Es kristallisierten 8 g (23% d.Th.) 4-Phenyl-1.2.3-triazol (XVI) aus; Schmp. aus Alkohol 145–146° (Lit. 143–145°²²⁾). Löslich in

²¹⁾ G. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 463 [1884].

²²⁾ E. Oliveri-Mandalà u. A. Coppola, Gazz. chim. Ital. 40 II, 435 [1910].

verd. Lauge und starker Säure. Bildet bei Zugabe von Silbernitratlösung ein schwer lösliches Silbersalz. Beim Abdestillieren der Ätherschicht wurden 5 g Acetophenon isoliert (Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 248° (Lit. 248°²³)).

Propiophenon-imid-*N*-lithium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 10 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 6 g Propionitril in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz wurde Stickoxydul eingeleitet und wie oben beschrieben aufgearbeitet: 5 g (26% d.Th.) 4-Methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol; Schmp. aus verd. Alkohol 162°.

$C_9H_9N_3$ (159.2) Ber. C 67.92 H 5.66 N 26.41 Gef. C 67.12 H 5.50 N 26.70
4 g Propiophenon (Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 187° (Lit. 187°²⁴)).

Butyrophenon-imid-*N*-lithium und Stickoxydul

Zu 10 g Phenyl-lithium in 200 ccm absol. Äther ließ man 7 g Butyronitril in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz wurde 3 Stdn. Stickoxydul eingeleitet. Nach Aufarbeitung wie oben wurden 0.06 g 4-Äthyl-5-phenyl-1.2.3-triazol vom Schmp. 155° und 14 g Butyrophenon (Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 189° (Lit. 189–190°²⁵)) isoliert.

Analoge Versuche mit Isobutyronitril, Valeronitril und Stearylnitril gaben nur die entsprechenden Phenylketone.

Benzyleyanid-natrium und Stickoxydul

Zu einer Suspension von 14 g Natriumamid in 200 ccm absol. Äther ließ man unter kräftigem Rühren 30 g Benzyleyanid zutropfen²⁶). Unter starker Erwärmung entwich Ammoniak, und es bildete sich eine trübe, braune Lösung des Benzyleyanid-natriums. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung wurde 2½ Stdn. Stickoxydul eingeleitet, wobei sich die Lösung rasch tief rot verfärbte. Stickoxydul wurde mit Stickstoff verdrängt und die Lösung durch Zugabe von 50 ccm Wasser zerlegt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert: 3 g vom Schmp. 133–134° (aus Toluol). Der Äther wurde von der wäßrigen Schicht abgetrennt und mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Beim Neutralisieren der Säure wurden 1 g weiße Nadelchen vom Schmp. 193–194° (aus Alkohol) isoliert. Der Äther wurde abdestilliert und das zurückgebliebene, rote Öl mit Methanol ausgekocht. Aus dem Methanol fielen weiße Kristalle vom Schmp. 84–85° aus.

Malodinitril-natrium und Stickoxydul

Zu einer Lösung von 12 g Natrium in 300 ccm absol. Alkohol ließ man 22 g Malodinitril zutropfen. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz wurde 3 Stdn. Stickoxydul eingeleitet. Dann wurde das Stickoxydul mit Stickstoff verdrängt und die Lösung mit 15 ccm Wasser zerlegt. Das Alkali wurde mit Säure neutralisiert, das Kochsalz abfiltriert und die Lösung stark eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierten 4 g feine, weiße Nadeln aus, die abfiltriert wurden. Aus der Mutterlauge wurden weitere 3 g isoliert. Die Substanz ließ sich aus Wasser umkristallisieren und schmolz bei 170–172°. Vermutlich handelt es sich um Äthan-tetracarbonsäure-nitril.

γ-Phenyl-propyl-lithium und Stickoxydul

Zu 4 g Lithium-Schnitzel in 100 ccm Petroläther (Sdp. 32–38°) ließ man 33 g Phenyl-propylchlorid²⁷) in 100 ccm Petroläther zutropfen. Nach der Zugabe des Chlorids wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, dann ließ man das Lithiumchlorid ab-

²³) Y. R. Naves, *Helv. chim. Acta* **32**, 2171 [1949].

²⁴) A. Piccard u. L. Meylan, *Amer. J. Pharmac.* **105**, 381 [1933], zit. nach C. **1934** I, 1678.

²⁵) R. M. Horowitz u. T. A. Geissmann, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1518 [1950], zit. nach C. **1951** I, 453.

²⁶) F. Bodroux u. F. Taboury, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **150**, 531 [1910].

²⁷) M. G. J. Beets, *Recueil Trav. chim. Pay-Bas* **70**, 20 [1951]; A. Cohen, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 429.

sitzen und führte die Lösung in einen zweiten Kolben über. In die klare Lösung wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz Stickoxydul eingeleitet. Anschließend wurde das Stickoxydul mit Stickstoff verdrängt und die Lösung erst mit 30 ccm Methanol und dann mit 100 ccm Wasser versetzt. Die wäßrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers blieben 3 g feine, weiße Nadeln zurück, die aus Benzol umkristallisiert wurden und bei 133° schmolzen. Aus der Petrolätherschicht wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

1. Frakt.: 2 g Propylbenzol, Sdp.₁₂ 52–56°, n_D 1.4939,

2. Frakt.: 2.7 g Propylbenzol, Sdp.₁₂ 56–60°, n_D 1.4950,

3. Frakt.: 2.8 g Phenylpropylchlorid, Sdp.₁₂ 97–98°, n_D 1.5202.

Der Rückstand bestand aus 20 g eines schwach gelben Öles (n_D 1.5550), vermutlich einer Mischung von Diphenylhexan und Hydrazinverbindungen.

248. Hermann Kämmerer und Max Grossmann*): Zur Darstellung von Oxymethylphenolen durch hydrierende Dehalogenierung kernhalogener Oxymethylphenole

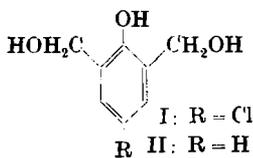
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz]
(Eingegangen am 9. Oktober 1953)

Es wird die Darstellung von Oxymethylphenolen, als „Phenolalkohole“ bekannt, durch hydrierende Dehalogenierung entsprechender kernhalogener Oxymethylphenole beschrieben. Die Dimethylenäthergruppe in 1.1'-Dioxy-dibenzyläther bleibt bei dem beschriebenen Hydrierverfahren mindestens in einem Ausmaß von 60–80% ungespalten.

Die Oxymethylierung der Phenole mit Formaldehyd liefert häufig Gemische von Oxymethylphenolen, die präparativ nur mühsam zu trennen sind¹⁾. Manche Oxymethylphenole bilden sich dabei in so geringen Mengen, daß eine Isolierung aussichtslos erscheint. Deshalb haben S. R. Finn und J. W. G. Musty²⁾ z. B. 2.6-Di-oxymethylphenol (II) aus dem aus *p*-Chlor-phenol in guter Ausbeute zugänglichen 4-Chlor-2.6-di-oxymethylphenol (I) durch Dehalogenierung mit Raney-Legierung (Ni/Al, 50:50) und überschüssiger Natronlauge dargestellt.

Dabei wirkt der aus der Raney-Legierung durch die Natronlauge in Freiheit gesetzte Wasserstoff hydrierend.

Wenn man statt der Nickel-Aluminium-Legierung aktives Raney-Nickel³⁾ verwendet und der wasserstoffgesättigten, methanolischen Lösung des kernhalogenierten Oxymethylphenols nur so viel Base zugibt, wie zur Neutralisierung des bei der Hydrierung frei werdenden Halogenwasserstoffs nötig ist, und schließlich die Reaktion in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur



*) M. Grossmann, Dissertat. Mainz, 1953.

¹⁾ Vergl. z. B. J. Reese, Chem. Ber. 86, 979 [1953].

²⁾ J. appl. Chem. 2, 88 [1952].

³⁾ Wir sind der Firma Degussa, Frankfurt a. M., für die Überlassung des Raney-Nickels zu Dank verpflichtet.