

184. Volker Franzen: Eine Methode zum Austausch von Chlor oder Brom gegen Jod bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen

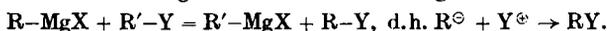
[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 6. Juni 1954)

Dijod-acetylen setzt sich mit Grignard-Verbindungen leicht um nach der Gleichung: $2R-MgX + JC \equiv CJ \rightleftharpoons XMgC \equiv CMgX \downarrow + 2RJ$.

Es handelt sich um ein Gleichgewicht, das durch die Schwerlöslichkeit der entstehenden Di-Grignard-Verbindung des Acetylens ganz nach der rechten Seite verschoben wird. Die Reaktion ist infolge ihrer Einfachheit und der guten Ausbeuten zum Ersatz von Chlor und Brom durch Jod sehr geeignet.

In Grignard-Lösungen liegen Gleichgewichte von Kationen und Anionen vor, z. B.: $C_6H_5-MgBr \rightleftharpoons C_6H_5^{\ominus} + MgBr^{\oplus 1}$). Ist in der Lösung gleichzeitig eine weitere Verbindung vorhanden, die, wenn auch nur in ganz geringem Maße, ebenfalls Ionen bildet, so kann eine Reaktion mit den Ionen der Grignard-Verbindung eintreten: Anlagerung an eine polare Bindung, etwa an eine Carbonylgruppe, oder, wenn der zugesetzte Stoff ein Proton abdissoziiert, Ersatz des aktiven Wasserstoffatoms durch den Rest $-MgX$, während das Proton (H^{\oplus}) sich mit dem Anion der Grignard-Verbindung (R^{\ominus}) vereinigt. Eine entsprechende Reaktion war auch bei solchen Halogenverbindungen zu erwarten, bei denen das Halogen als Kation abgegeben wird, während der Rest ein Carbeniat-Anion bildet. Das Resultat wäre ein Austausch des Halogens Y gegen den Rest $-MgX$ nach der Gleichung:



Bei lithiumorganischen Verbindungen ist ein solcher Austausch wohl bekannt²⁾, während er bei Grignard-Verbindungen bisher nur selten beobachtet worden ist.

Ch. Prévost³⁾ hat einen Metallaustausch zwischen Äthylmagnesiumbromid und Cinnamylbromid festgestellt. Weitere Beispiele stammen von A. Umnova⁴⁾ sowie E. Urión⁵⁾. Letzterer gründete hierauf die „Mitführ-Reaktion“ zur Darstellung von Grignard-Verbindungen gewisser Halogenide, die für sich mit Magnesium nicht reagieren, bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Äthylbromid aber gute Ausbeuten an Grignard-Verbindungen ergeben. Nach M. S. Kharasch und Ch. F. Fuchs⁶⁾ ist diese Reaktion in Wirklichkeit komplizierter, ein Radikalaustausch findet nur i. Ggw. von Schwermetallhalogeniden statt. Die Reaktionsprodukte weisen darauf hin, daß die Reaktion nach einem Radikalketten-Mechanismus verläuft. Nach H. Gilman und R. Jones⁷⁾ tritt der Radikalaustausch bei Grignard-Verbindungen nicht allgemein ein. Bei der von R. C. Fuson⁸⁾ untersuchten Umsetzung der Benzylhalogenide mit Methylmagnesiumbromid, wobei u. a. Dibenzyl entsteht, liegt nach einer Vermutung von G. Wittig und H. Witt⁹⁾ eine echte „Um-metallierung“ vor: $R-Me + R'X \rightarrow RX + R'-Me$.

1) J. Smelik u. O. Zeiser, *Mh. Chem.* **84**, 1168 [1953].

2) R. Jones u. H. Gilman, *Org. Reactions*, Vol. VI, S. 339.

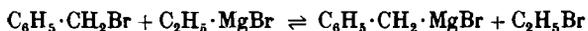
3) *Bull. Soc. chim. France* [4] **49**, 1372 [1931]. 4) *C.* **1913** II, 1478.

5) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **198**, 1244 [1934]. 6) *J. org. Chemistry* **10**, 292 [1945].

7) *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 2840 [1929]. 8) *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2681 [1926].

9) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 1479 [1941], Anm. 14.

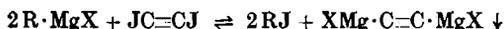
Daß „Um-metallierungen“ im Sinne von G. Wittig auch bei Grignard-Verbindungen eintreten, läßt sich leicht experimentell beweisen. Gibt man bei 0° zu einem großen Überschuß Äthylmagnesiumbromid in Äther Benzylbromid und zersetzt 1 Stde. später, so erhält man Äthylbromid und Toluol neben unverändertem Benzylbromid. Das Toluol ließ sich leicht als 2,4-Dinitro-toluol identifizieren. Die Lösung war frei von Metallresten, so daß das Toluol nur einer Ummetallierung der Grignard-Verbindung entstammen kann.



Es handelt sich offensichtlich um eine Gleichgewichtsreaktion, denn es war stets neben dem Toluol noch Benzylbromid vorhanden, und für eine merkliche Toluolbildung war stets ein beträchtlicher Überschuß von Äthylmagnesiumbromid notwendig.

Ein solcher Halogen-Metall-Austausch, der ein Halogen über dessen Grignard-Verbindung gegen ein anderes Halogen auszutauschen erlaubt, muß besonders leicht vonstatten gehen, wenn das Gleichgewicht ganz nach der gewünschten Seite verschoben werden kann. Solche Reaktionen hat V. Grignard¹⁰⁾ mit Bromcyan beschrieben. Nach J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch¹¹⁾ eignet sich das Jod-acetonitril zu einem derartigen Austausch von Chlor und Brom gegen Jod. Von R. J. W. Le Fèvre¹²⁾ und G. Coleman und Mitarbb.¹³⁾ wurde die Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Chloraminen und NCl₃ studiert, wobei, allerdings in schlechten Ausbeuten, ebenfalls ein Austausch von MgX gegen Cl beobachtet wurde.

Als besonders günstig hat sich nun das Dijodacetylen erwiesen. Gibt man zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid in Äther bei 0° eine ätherische Dijodacetylen-Lösung, so bildet sich sofort eine weiße Trübung. Der sich schnell absetzende sirupöse Niederschlag ist die Di-Grignard-Verbindung des Acetylens, die in Äther fast unlöslich ist:



Die Ausbeuten bei dieser Reaktion, die auch in anderen Fällen fast momentan verläuft, sind beinahe quantitativ. Das Aufarbeiten gestaltet sich sehr einfach, da bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure das Acetylen gasförmig entweicht und dann im Äther nur noch die Jodverbindung vorhanden ist. Ein Überschuß an Dijodacetylen ist nicht notwendig. Dieser Halogen-Metall-Austausch wird durch Schwermetalle nicht katalysiert, er beruht nach den bisherigen Erfahrungen lediglich auf der Verschiebung des Gleichgewichts durch die Schwerlöslichkeit der Acetylen-Grignard-Verbindung.

In ihrer Einfachheit und in den Ausbeuten ist diese Methode allen oben beschriebenen überlegen. Dies gilt auch, wenn man sie mit anderen Darstellungsverfahren von Alkyl- oder Aryljodiden vergleicht. Die Ausbeute an

¹⁰⁾ Ann. Chim. [10] 5, 5 [1926].

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1246 [1912].

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1932, 1745.

¹³⁾ G. H. Coleman u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 50, 1193 [1928]; G. H. Coleman u. Ch. B. Yager, ebenda 51, 567 [1929]; G. H. Coleman, H. Soroos u. Ch. B. Yager, ebenda 55, 2075; G. H. Coleman, ebenda 55, 3001 [1933].

Dijodacetylen, bezogen auf das eingesetzte Kaliumjodid, beträgt nach dem im Versuchsteil beschriebenen Verfahren 96 % d. Th., die Ausbeuten beim Halogenaustausch liegen bei 75–95 % d. Th., so daß das gesamte in Form von KJ eingesetzte Jod zu durchschnittlich etwa 87 % in Alkyl- bzw. Aryljodid übergeführt wird. Solche Ausbeuten in Bezug auf das eingesetzte Jod erhält man, z. B. bei der Darstellung von Jodbenzol, nur, wenn man die Jodierung des Benzols i. Ggw. von Salpetersäure vornimmt¹⁴⁾; alle anderen Verfahren geben eine geringere Ausnützung des Jods.

Das Dijodacetylen ist leicht zugänglich, wenn man zu einer alkalischen Kaliumjodid-Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Acetylen eine Hypochlorit-Lösung zutropfen läßt. Das Dijodacetylen fällt sofort in rein weißen Nadeln aus (Ausbeute ber. auf Kaliumjodid = 96% d. Th.). Nach H. Biltz und E. Küppers¹⁵⁾ wird nur die Hälfte des erforderlichen Jods in Dijodacetylen verwandelt, um vom Kaliumjodid, das für die Umwandlung in Kaliumtrijodid benötigt wird, ganz zu schweigen. Bei der Darstellung des Dijodacetylens ist zu beachten, daß die Ausbeuten vom Reinheitsgrad des verwendeten Acetylens stark abhängig sind. Acetylen aus Stahlflaschen gibt sehr wechselnde Ausbeuten, meist entsteht nebenher Tetrajod-äthylen, welches sofort an seiner gelben Farbe erkannt werden kann, nur in seltenen Fällen entsteht mit Acetylen aus Stahlflaschen rein weißes Dijod-acetylen*). Verwendet man jedoch Acetylen, welches man aus Calciumcarbid entwickelt und nicht besonders reinigt, so gelingt die Darstellung des Dijod-acetylens regelmäßig in kurzer Zeit und in der angegebenen Ausbeute. Die Inhibierung der Jodaddition an das C_2J_2 zum C_2J_4 beruht nicht etwa auf aus den Stahlflaschen mitgerissenem Aceton, denn auch nach sorgfältigem Waschen mit Bisulfidlösung, konz. Schwefelsäure und 30-proz. Kalilauge entsteht Tetrajod-äthylen. Mischt man dem Acetylen aus Stahlflaschen etwas ungereinigtes Carbidacetylen bei, so bildet sich wieder rein weißes Dijodacetylen. Die Inhibierung der Jodaddition muß somit durch eine Verunreinigung des Carbid-Acetylens bewirkt werden, die dem gut gereinigten Acetylen aus Stahlflaschen fehlt. Schwefelwasserstoff hatte keine Wirkung, Zusatz von PH_3 zum Stahlflaschen-Acetylen zeigte einen geringeren Effekt, jedoch kann es nicht die allein wirksame Substanz sein.

Dijodacetylen hält sich bei Zimmertemperatur im Dunkeln mehrere Monate unzersetzt. Das UV-Spektrum zeigt, daß ein Maximum erst kurzwelliger als 2200 Å liegen kann. Im Ultrarotspektrum (von 2 bis 15.5 μ gemessen) zeigt sich nur eine einzige Linie bei 14.18 μ , (!) die der C–J-Bindung zugeschrieben werden muß. Die Acetylenbindung liegt symmetrisch und ist deshalb ultrarot-inaktiv.

Es wurden aus verschiedenen Halogeniden die Grignard-Verbindungen dargestellt, und diese mit Dijodacetylen umgesetzt (siehe Tafel 1).

Wie Tafel 1 zeigt, gelingt die Reaktion teilweise auch bei Heterocyclen mit aktivem Wasserstoff. Sie versagt beim Carbazol, dessen Grignard-Verbindung schwer löslich ist, ferner beim Inden. Aus Indol entsteht das gleiche Jodindol, welches man durch direkte Jodierung von Indol erhält¹⁶⁾. Im Ultrarotspektrum zeigt das erhaltene Jodindol eine starke Bande bei 2.97 μ , die der NH-Gruppe zugeordnet werden muß (Abbild. 1). Das Jodpyrrol konnte infolge seiner Zeretzlichkeit nicht rein isoliert werden.

¹⁴⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 317.

¹⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4412 [1905].

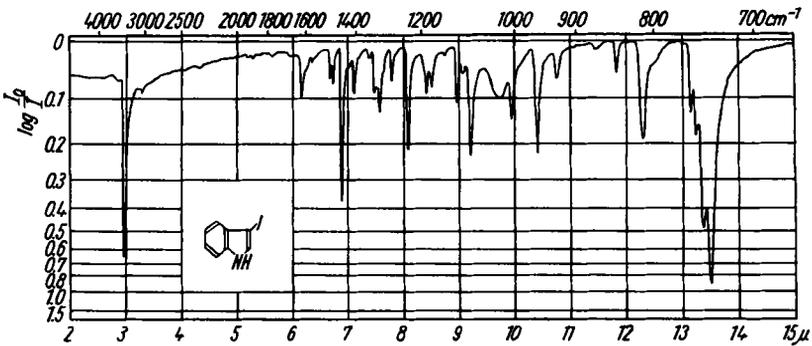
*) Auch mit dem besonders reinen Acetylen der BASF, Ludwigshafen a. Rh., konnte in keinem Falle reines C_2J_2 erhalten werden.

¹⁶⁾ H. Pauly u. K. Gundermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4006 [1908].

Tafel 1. Übersicht über die Umsetzungen mit Dijodacetylen
(Zahlen in Klammern = Ausb. in % d.Th.)

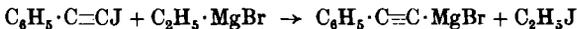
Ausgangs- verbindung	Umsetzungsprodukt	Ausgangs- verbindung	Umsetzungsprodukt
Chlorbenzol	Jodbenzol (95)	Pyrrol	Jodpyrrol
Brombenzol	Jodbenzol (97)	Indol	3-Jod-indol (83)
α -Brom-naphthalin	α -Jod-naphthalin (80)	Carbazol	—
<i>o</i> -Brom-toluol . . .	<i>o</i> -Jod-toluol (85)	Inden	—
Isobutylbromid . .	Isobutyljodid (88)	Phenylacetylen	Jod-phenylacetylen (86)
<i>n</i> -Butylbromid . . .	<i>n</i> -Butyljodid (90)		
1-Chlor-hexan . . .	1-Jod-hexan (84)	Propylacetylen	Jod-propylacetylen (91)
2-Chlor-octan . . .	2-Jod-octan (74)		

Man kann das Dijodacetylen auch zur Jodierung von Acetylenverbindungen benutzen, wenn diese lösliche Grignard-Verbindungen geben.



Abbild. 1. UR-Spektrum von 3-Jod-indol, in KBr gepreßt

Es blieb noch zu prüfen, ob auch die Stabilität der beteiligten Acetylenid-Anionen einen Einfluß auf die Gleichgewichtslage hat. Das Phenyl-acetylenid-Ion ist besonders stabil und diese Tatsache könnte die Bildung des im Vergleich zu $C_6H_5-C\equiv C-J$ stärker polaren $C_6H_5-C\equiv C-MgBr$ begünstigen, auch wenn keine der Komponenten ausfällt. Aus diesem Grunde wurde Phenyljodacetylen mit Äthylmagnesium-bromid umgesetzt; eine Fällung trat nicht ein; nach der Hydrolyse erhielt man aber in nahezu berechneten Mengen Phenylacetylen und Äthyljodid:



Die Umsetzungen des Äthylmagnesiumbromids mit Benzylbromid sowie mit Phenyljodacetylen sind wohl ein Hinweis dafür, daß auch die Stabilität der Ionen die Lage des Gleichgewichtes bestimmt, denn in diesen beiden Fällen fällt der Einfluß der Schwerlöslichkeit einer Komponente fort. Während beim Benzylbromid ein Überschuß an Äthylmagnesiumbromid erforderlich ist, liegt das Gleichgewicht beim Phenyl-jodacetylen schon bei einer äquimolaren Menge von C_2H_5MgBr ganz auf der Seite des stabileren Phenylacetylenid-Anions.

Die beschriebenen Versuche lassen erkennen, daß es zwei Faktoren sind, die die Lage des Gleichgewichtes bestimmen. Einmal ist es die Stabilität der beteiligten Ionen. Sie bewirkt, daß stets diejenige Seite des Gleichgewichts bevorzugt ist, auf welcher die Grignard-Verbindung mit dem am stärksten ausgeprägten heteropolaren Charakter liegt. Zum anderen sind es die Löslichkeiten der am Gleichgewicht beteiligten Verbindung. Im Falle des Dijodacetylen wirken beide Faktoren in der gleichen Richtung und bedingen damit die nahezu quantitativen Ausbeuten beim Austausch von $-MgCl$ und von $-MgBr$ gegen $-J$.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen, Herrn Dr. W. Otting habe ich für die Ultrarotspektren zu danken.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Benzylbromid mit Äthylmagnesiumbromid: Zu einer Lösung von 0.5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther ließ man unter Eiskühlung 10 ccm Benzylbromid in 30 ccm Äther langsam zutropfen. Es wurde 5 Stdn. in Eis gehalten und anschließend mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Die getrocknete äther. Lösung wurde fraktioniert destilliert. Nach dem Äther ging etwas Äthylbromid über, jedoch war diese Fraktion nicht ganz rein. Anschließend erhielt man eine Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 103 bis 115°, die sich als Toluol erwies. Sie wurde zur besseren Identifizierung mittels $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ in 2.4-Dinitro-toluol vom Schmp. 70° übergeführt; der Misch-Schmelzpunkt mit authent. 2.4-Dinitro-toluol war ohne Erniedrigung. Ausb. 2.9 g.

Anschließend an das Toluol ging unverändertes Benzylbromid über (4.6 g).

$C_7H_6O_4N_2$ (183.1) Ber. C 46.15 H 3.30 Gef. C 46.20 H 3.35

Darstellung von Dijodacetylen: In einem 1-l-Rundkolben, welcher mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen ist, wird durch Zutropfen von Wasser zu 600 g Calciumcarbid ein stetiger Acetylenstrom entwickelt.

Einen Filtrierstutzen von 2 l Inhalt beschickt man mit einer Lösung von 20 g Kaliumjodid in 100 ccm $nNaOH$. Unter Eiskühlung und Rühren leitet man in diese Lösung Acetylen ein, während man gleichzeitig eine etwa n Hypochlorit-Lösung zutropfen läßt. Die Hypochloritlösung wird durch Einleiten von 12 g Chlor in 200 ccm einer eisgekühlten $2nNaOH$ dargestellt. Beim Eintropfen bildet sich zuerst eine Gelbfärbung, die aber schnell verschwindet, worauf weißes Dijodacetylen ausfällt. Man läßt so lange Hypochlorit zutropfen (etwa 150 ccm) bis die anfängliche Gelbfärbung nicht mehr auftritt. Das ausgefallene Dijodacetylen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gut abgepreßt und in einem möglichst kleinen Exsiccator neben Diphosphorpentoxyd aufbewahrt. Da das Dijodacetylen flüchtig ist, darf der Exsiccator nicht evakuiert werden. Nach 24 Stdn. ist es trocken; die schneeweißen Kristalle können direkt verwendet werden. Schmp. 82°; Ausb. 16 g (96.5% d.Th.).

Jodbenzol aus Chlor- bzw. Brombenzol: Aus je 0.2 Mol Chlorbenzol (22.5 g) bzw. Brombenzol (31.7 g) werden die Grignard-Verbindungen dargestellt, zu deren Lösungen unter Kühlen mit Eis je 27.8 g (0.1 Mol) Dijodacetylen in 50 ccm Äther tropfenweise gegeben werden. Beim Eintropfen bemerkt man das Auftreten einer Trübung. Ist alles zugetropft, so läßt man noch 15 Min. bei Zimmertemperatur stehen. Dabei setzt sich die Trübung als helle sirupöse Schicht am Boden des Kolbens ab. Man kann jetzt vom Niederschlag abgießen oder ebensogut direkt mit verd. Schwefelsäure zersetzen. Der Äther wird nach dem Trocknen abdestilliert, der flüssige Rückstand siedet bei 188°/760 Torr; n_D^{20} 1.6175. Ausb. aus Chlorbenzol 39 g (95% d.Th.), aus Brombenzol 40 g (97% d.Th.).

C_6H_5J (216.0) Ber. J 62.24 Gef. J 62.00

α -Jod-naphthalin aus α -Brom-naphthalin: 41.4 g (0.2 Mol) α -Brom-naphthalin werden in die Grignard-Verbindung umgewandelt, zu deren äther. Lösung man unter Kühlen 27.8 g (0.1 Mol) Dijodacetylen gibt. Der entstandene Niederschlag wird aufgearbeitet, wie beim Jodbenzol beschrieben. Das gebildete α -Jodnaphthalin siedet bei 163–165°/15 Torr. n_D^{20} 1.7030; Ausb. 40 g (80% d.Th.).

$C_{10}H_7J$ (254.1) Ber. J 49.98 Gef. J 49.63

o-Jod-toluol aus *o*-Brom-toluol: 0.2 Mol *o*-Brom-toluol werden, wie in den bisherigen Beispielen beschrieben, zu einer Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 209° umgesetzt. n_D^{20} 1.6092; Ausb. 36 g (85% d.Th.).

C_7H_7J (218.0) Ber. J 58.24 Gef. J 58.51

Isobutyljodid aus Isobutylbromid: 0.1 Mol Bromid liefert 16 g Isobutyljodid vom Sdp.₇₆₀ 120–121°.

n-Butyljodid aus *n*-Butylbromid: Aus 0.1 Mol Bromid erhält man 17 g *n*-Butyljodid vom Sdp.₇₆₀ 130–132°; n_D^{20} 1.5003.

1-Jod-hexan aus 1-Chlor-hexan: Zu 4.8 g Magnesium in 30 ccm Äther wird 1 ccm Äthylbromid gegeben. Es wird 15 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend läßt man unter weiterem Kochen 24 g 1-Chlor-hexan zutropfen und hält bis zur Auflösung der Magnesiumspäne im Sieden (etwa 90 Min.). Zu der Grignard-Lösung werden weitere 70 ccm Äther gegeben und tropfenweise 27 g Dijodacetylen, in 50 ccm Äther gelöst, unter Eiskühlung langsam zugesetzt. Der sirupöse Niederschlag wird wie vorher beschrieben aufgearbeitet. Das gebildete 1-Jod-hexan siedet bei 180–182°/760 Torr; n_D^{20} 1.4920. Ausb. 35 g (84% d.Th.).

$C_6H_{13}J$ (212.1) Ber. J 59.88 Gef. J 59.52

2-Jod-octan aus 2-Chlor-octan: Darstellung der Grignard-Verbindung, wie beim 1-Jod-hexan beschrieben. Es muß hier etwa 8 Stdn. bis zur vollständigen Auflösung der Magnesiumspäne erhitzt werden. Völliger Ausschluß von Feuchtigkeit ist für die Bildung der Grignard-Verbindung notwendig. Die Umsetzung mit Dijodacetylen geschieht wie im vorherigen Beispiel. Das 2-Jod-octan siedet bei 208–212°/760 Torr; Ausb. 32 g (74% d.Th.).

$C_8H_{17}J$ (240.1) Ber. C 52.82 Gef. J 52.15

3-Jod-indol aus Indol: Aus 0.2 Mol Indol wird mit Äthylmagnesiumbromid die Grignard-Verbindung dargestellt. Gleich anschließend läßt man die äther. Lösung von 0.1 Mol Dijodacetylen zutropfen. Nachdem alles zugegeben war, hatte sich wieder eine zweite Schicht abgesetzt. Nach 1 Stde. wurde mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zersetzt, der Äther getrocknet und i.Vak. ohne Erwärmung abgezogen. Es hinterblieb ein bräunlicher kristalliner Rückstand. Nach Umkristallisieren aus wenig warmem Aceton unter Zusatz von etwas Wasser erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 72° (Zers.). Das UR-Spektrum ist mit dem von authentischem 3-Jod-indol identisch. Ausb. 40 g (83% d.Th.).

C_8H_6NJ (243.1) Ber. C 39.52 H 2.47 N 5.76 Gef. C 39.37 H 2.68 N 5.59

Darstellung von Phenyl-jod-acetylen: Zu der aus 0.1 Mol (10.2 g) Phenyl-acetylen dargestellten Grignard-Verbindung wurden 13.9 g Dijodacetylen in 50 ccm Äther langsam zugegeben. Bei jedem einfallenden Tropfen bildete sich eine Trübung und bald setzte sich eine helle sirupöse Schicht am Boden ab. Nach 1 Stde. wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand i.Vak. destilliert. Beim Sdp.₃ 97–103° ging eine halogenhaltige Flüssigkeit über. Sie bestand aus Phenyl-jod-acetylen (Ausb. 17 g), das durch Jodaddition zum Trijodstyrol vom Schmp. 112° identifiziert wurde.

$C_8H_5J_3$ (481.9) Ber. J 79.50 Gef. J 79.50

Darstellung von 1-Jod-pentin-(1) aus Pentin-(1): Analog dem vorherigen Versuch. Das 1-Jod-pentin-(1) siedet bei 49–51°/20 Torr. Es riecht süßlich und gibt mit ammoniakal. Kupfer(I)-salzlösung einen gelben Niederschlag; im Licht färbt es sich schnell dunkel. Ausb. 17.5 g (91% d.Th.).

C_5H_7J Ber. J 65.45 Gef. J 65.38

Umsetzung von Phenyl-jod-acetylen mit Äthylmagnesiumbromid: 10 g Phenyl-jod-acetylen in 30 ccm Äther läßt man zu der äquimolaren Menge Äthylmagnesiumbromid in Äther zutropfen. Es trat keine sichtbare Reaktion (Trübung) ein. Nach 5 Stdn. wurde mit Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und fraktioniert. Nachdem der Äther abdestilliert war, gingen unter Normaldruck bei 72° Äthyljodid, anschließend bei 140° Phenylacetylen (4.3 g = 96.5% d.Th.) über. Phenyl-jod-acetylen war nicht mehr vorhanden.

185. Hans Herloff Inhoffen, Heinz Jahnke und Peter Nehring: Untersuchungen an Steroiden XLI*): Darstellung der 1-Methyl-3.12-dioxy-*ar*,*AB*-cholansäure aus Desoxycholsäure

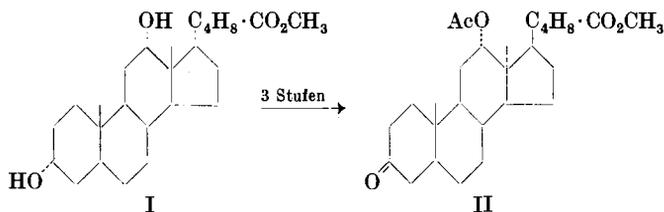
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 8. Juni 1954)

Die Überführung der Desoxycholsäure in die 1-Methyl-3.12-dioxy-*ar*,*AB*-cholansäure wird beschrieben.

Wie schon mehrfach berichtet, interessieren uns partiell aromatisierte Steroide, insbesondere Gallensäurederivate, wegen ihrer möglichen Bedeutung als endogene krebserzeugende Faktoren¹⁾. In der Durchführung dieser Arbeiten sind wir jetzt bis zur Darstellung einer Gallensäure mit aromatischen Ringen A und B vorgedrungen.

Die Benennung dieser und ähnlicher Verbindungen in der gewohnten Weise erscheint uns unzweckmäßig, da die große Zahl von Doppelbindungen die Namen unübersichtlich macht. Wir möchten daher den Vorschlag von A. Dreiding²⁾ aufgreifen und die partiell aromatisierten Verbindungen als Stammkörper wählen. Der Ort der Aromatisierung wird hierbei nach Dreiding durch die Bezeichnung „*ar*“ unter Anfügung des Kennbuchstabens des aromatisierten Ringes gekennzeichnet.

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung der *ar*,*AB*-Cholansäure diente der Desoxycholsäure-methylester (I), der nach bekannten Methoden³⁾ in den 3-Keto-12 α -acetoxy-cholansäure-methylester (II) übergeführt wurde.



*) XL. Mitteil.: H. H. Inhoffen, F. Blomeyer u. K. Brückner, Chem. Ber. 87, 593 [1954].

¹⁾ H. H. Inhoffen, Angew. Chem. 63, 297 [1951]; Progress in Organic Chemistry, Bd. 2, Butterworth, London, 1953, S. 146.

²⁾ A. Dreiding, Privatmitteilung, 1952.

³⁾ T. Reichstein u. M. Sorkin, Helv. chim. Acta 25, 801, 302 [1942]; V. Burckhardt u. T. Reichstein, ebenda 25, 821 [1942].