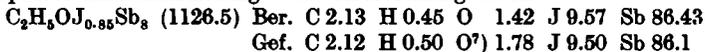


3. Reduktion von Phenyl-dijodstibin ($C_6H_5 \cdot SbJ_2$): Kocht man eine Lösung von 11 g Phenyl-dijodstibin⁶⁾ in 55 ccm Äthanol nach Zusatz von 25 g Zinkgranalien und 110 ccm konz. alkohol. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß, so überzieht sich das Zink trotz kräftiger Wasserstoffentwicklung lediglich mit einer dünnen schwarzen Schicht. Erst nach nochmaligem Einleiten von Chlorwasserstoff und Zugabe einer einzigen weiteren Zinkgranalie setzte die eigentliche Reduktionsreaktion in stärkerem Umfang ein, und es schied sich im ganzen 1.34 g (33 % d. Th., in bezug auf das eingesetzte Antimon) eines schwarzen Niederschlags ab, der sich – abgesehen von einem nicht reproduzierbaren Fall von pyrophorer Selbstentzündung – als luftbeständig erwies.



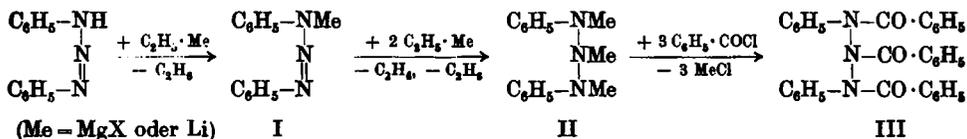
In der Mutterlauge konnten Jodbenzol, im entweichenden Gas Antimonwasserstoff nachgewiesen werden.

60. Friedrich Klages und Walter Mesch¹⁾: Über das Verhalten von Triazenen bei Anlagerungsreaktionen, ein Beitrag zur Reaktivität der N=N-Doppelbindung²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München]
(Eingegangen am 13. Januar 1955)

Beim Übergang von Azoverbindungen zu Triazenen beobachtet man eine starke Herabsetzung der Befähigung der N=N-Doppelbindung zu nucleophilen Anlagerungsreaktionen, die elektronentheoretisch gedeutet werden kann. Es ist daher – entgegen den Angaben Gilmans – nicht möglich, auf diesem Wege zu Triazanderivaten zu gelangen.

Bekanntlich zeigt die N=N-Doppelbindung der Azoverbindungen eine gewisse Tendenz, nucleophile Anlagerungsreaktionen unter Bildung von Hydrazinderivaten einzugehen. Durch entsprechende Anlagerung nucleophiler Reagenzien an die N=N-Doppelbindung von Triazenen sollte es daher möglich sein, auf einfachem Wege zu Triazanderivaten zu gelangen. So glaubte z. B. H. Gilman³⁾, durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Diazoaminobenzol und anschließende Benzoylierung in glatter Reaktion das 1.3-Diphenyl-1.2.3-tribenzoyl-triazan (III) erhalten zu haben, eine Reaktion, die man auf Grund des Verhaltens von Azobenzol gegenüber Grignard-Verbindungen⁴⁾ etwa folgendermaßen formulieren müßte:



⁶⁾ Bei der Reinigung des nach H. Schmidt (l.c.⁶⁾, S. 218) hergestellten Präparats durch Umkristallisieren aus Eisessig darf die Temperatur 80–90° nicht überschreiten, da sonst der Bodenkörper leicht eine teilweise Zersetzung unter Bildung von rotem Antimontrijodid erleidet.

¹⁾ Teil der Dissertat. W. Mesch, München 1954.

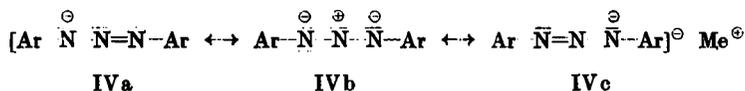
²⁾ Vorgetragen auf dem Chemikertreffen Innsbruck: Angew. Chem. 65, 260 [1953].

³⁾ H. Gilman u. R. M. Pickens, J. Amer. chem. Soc. 47, 2411 [1925].

⁴⁾ H. Gilman und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 47, 2406 [1925]; J. org. Chemistry 2, 84 [1937].

Versuche, diese Reaktion in Abwesenheit von Benzoylchlorid nur bis zur Stufe des Zwischenproduktes II, das sich ohne Schwierigkeiten zum 1.3-Diphenyl-triazan hydrolysieren lassen sollte, durchzuführen, scheiterten jedoch vollständig, da sich Diazoaminobenzol mit Grignard-Verbindungen nur im Sinne einer Zerewitinoff-Reaktion bis zur Stufe I umsetzen ließ, so daß bei der Aufarbeitung das unzerstörte Triazen zurückgewonnen wurde. Auch durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen – wie z. B. durch Verwendung des relativ hochsiedenden Tetrahydrofurans als Reaktionsmedium oder durch Arbeiten mit Phenyllithium in siedendem Benzol – gelang es nicht, über die Stufe I hinaus vorzudringen. Ebenso wenig war es möglich, mit Lithiumaluminiumhydrid, das mit Diazoaminobenzol ebenfalls sofort die Zwischenverbindung I bildete, eine Hydrierung der N=N-Doppelbindung zu erzwingen.

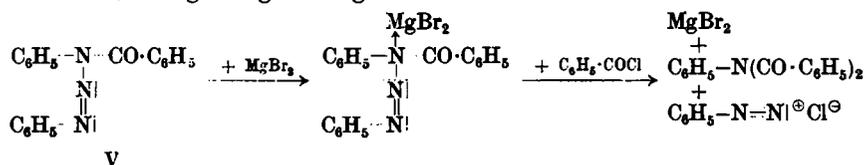
Danach ist die N=N-Doppelbindung des metallierten Triazensystems in I entgegen den Angaben Gilmans innerhalb des Beständigkeitsbereichs des Diazoaminobenzols gegen metallorganische und verwandte Verbindungen absolut stabil. Dieser zunächst unerwartete Befund wird sofort verständlich, wenn man die Mesomerieverhältnisse innerhalb der Stickstoffkette berücksichtigt. Denn das Anion der (vermutlich ionisiert vorliegenden) Metallderivate vom Typus I erfährt durch die Mesomerie zwischen den energiegleichen Grundstrukturen IVa und IVc eine wesentliche Stabilisierung, und es wird infolge der damit verbundenen Energieabgabe die Anregung der den Anlagerungsreaktionen zugrunde liegenden aktiven Grenzstruktur IVb erschwert:



Bei Richtigkeit dieser Überlegungen kann die von H. Gilman beschriebene Reaktion (im folgenden Gilman-Reaktion genannt) nicht zu einem Triazan-derivat geführt haben. In Übereinstimmung mit dieser Vermutung stellte es sich bei der Nacharbeitung dieses Versuches heraus, daß die dort angeführte, bei 161° schmelzende Substanz in Wirklichkeit kein Triazanabkömmling, sondern das schon längst bekannte Dibenzoyl-anilin ist, daß also ein Zerfall der Stickstoffkette stattgefunden hat⁵⁾. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde elementarer Stickstoff bzw. als dessen bei 0° einigermaßen beständige Vorstufe Benzol-diazoniumchlorid eindeutig nachgewiesen. Ferner konnte gezeigt werden, daß die bei der Benzoylierung von I entstehende (ebenfalls bereits bekannte) Verbindung V sich in Gegenwart von Komplexbildnern (SbCl₅, BF₃ usw.) sowie auch der in Grignard-Lösungen stets enthaltenen Magnesiumdihalogenide mit Benzoylchlorid unter Aufspaltung der Stickstoffkette zu Dibenzoyl-anilin und Benzol-diazoniumchlorid umsetzt. Auf Grund dieser Tatsachen ergibt sich, wie im einzelnen der Dissertation W. Mesch¹⁾ zu ent-

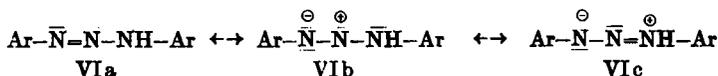
⁵⁾ Auch entsteht die gleiche Substanz bei der analogen Umsetzung von 1-Phenyl-3-methyl-triazen, sie ist also kein spezielles Umsetzungsprodukt des Diazoaminobenzols.

nehmen ist, zwangsläufig der folgende Mechanismus für die Gilman-Reaktion:

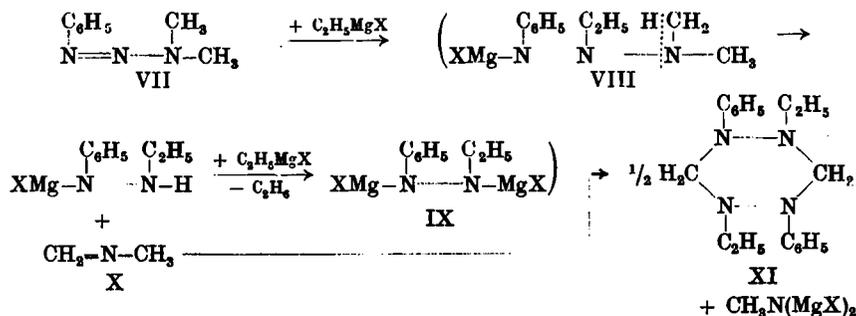


An dem vollständigen Verschwinden der Anlagerungstendenz der N=N-Doppelbindung in dem metallierten Triazensystem kann danach kein Zweifel mehr bestehen.

Geht man jedoch von den Metallderivaten des Triazens zu den freien Triazenen selbst über, so sollte der stabilisierende Mesomerieeffekt eine Abschwächung erfahren, da nunmehr (außer der aktiven Grenzstruktur VI b) nur noch eine Grundstruktur (VI a) neben der relativ energiereichen Zwitterionenstruktur (VI c) an der Mesomerie beteiligt ist:



1-Phenyl-3.3-dimethyl-triazen (VII), das nicht mehr zur Bildung eines Metallderivates befähigt ist, sollte daher eine Mittelstellung zwischen den relativ anlagerungsfreudigen Azoverbindungen und den reaktionsträgen Metallderivaten des Diazoaminobenzols einnehmen. Das ist auch insofern der Fall, als es mit Grignard-Verbindungen noch nicht in siedendem Äther (wie die Azokörper) sondern erst in siedendem Tetrahydrofuran in Reaktion tritt. Das als Reaktionsprodukt erwartete Triazanderivat VIII kann aber nicht gefaßt werden. Man erhält statt seiner in etwa 40–45 % d. Th. neben Äthan, das aus einem zweiten Molekül der Grignard-Verbindung auf Grund einer Zerewitinoff-Reaktion gebildet wird, nur Methylamin und 1.4-Diphenyl-2.5-diäthylhexahydro-1.2.4.5-tetrazin (XI) als sekundäre Umsetzungsprodukte. Sie sind vermutlich auf dem folgenden Wege aus dem primär auftretenden Triazanderivat VII durch Zerfall der Stickstoffkette und anschließende Kondensation des hierbei gebildeten Phenyläthylhydrazinderivates IX mit dem Formaldehydderivat X entstanden:

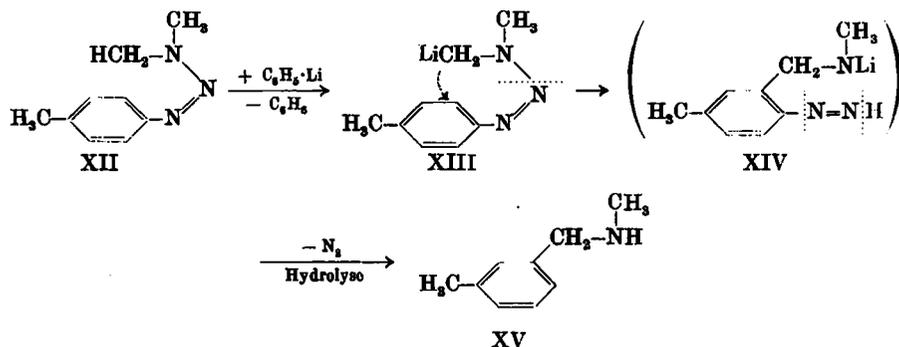


(Bzgl. der Ableitung der Reaktionsgleichung vergl. die Dissertat. W. Mesch¹.) Die Umsetzung der restlichen 55–60 % der Ausgangsverbindung

führte unter Abspaltung von elementarem Stickstoff zu einem i. Vak. destillierbaren, jedoch nicht trennbaren Substanzgemisch.

Auch die Umsetzung des Phenyltrimethyltriazens mit Lithiumaluminiumhydrid tritt erst unter verschärften Bedingungen ein (Ausschluß von Lösungsmitteln und Temperaturen oberhalb 100°). Sie führt dann ebenfalls sofort über die Stufe des Triazans hinaus, und es entsteht unter vollständigem Zerfall der Stickstoffkette Anilin und Dimethylamin. Desgl. wurden bei der katalytischen Hydrierung von Diazoaminobenzol selbst bei vorzeitiger Unterbrechung der Reaktion nur Anilin und Ammoniak als Hydrierungsprodukte erhalten.

Noch leichter als mit Grignard-Verbindungen findet eine Umsetzung mit Phenyllithium statt, das das nicht metallierbare Phenyltrimethyltriazen schon ab etwa 0° angreift. Hier tritt aber keine intermediäre Addition an die N=N-Doppelbindung mehr ein, sondern das Phenyllithium bewirkt, wie auf Grund der Bildung von Benzol bei der Reaktion mit dem *p*-Tolyl-dimethyltriazen (XII) bewiesen werden konnte, lediglich in einer Art Zerewitinoff-Reaktion eine Metallierung des Moleküls, und zwar wahrscheinlich – bzgl. der Ableitung des angenommenen Mechanismus muß ebenfalls auf die Dissertation W. Mesch¹⁾ verwiesen werden – an einer der beiden *N*-Methylgruppen unter Bildung der Zwischenverbindung XIII, die dann unter Wanderung dieses metallierten C-Atoms in den Kern in *o*-Stellung zur ursprünglichen Stickstoffkette (XIV) und anschließende Abspaltung von elementarem Stickstoff in ω -Methylamino-*m*-xylol (XV), dessen Struktur eindeutig sichergestellt werden konnte, übergeht:



Zusammenfassend ergibt sich auf Grund dieser Reaktionen hinsichtlich der Beeinflussung der Reaktivität der N=N-Doppelbindung durch die an ihr befindlichen Liganden das folgende Bild:

Die N=N-Doppelbindung erleidet (erwartungsgemäß) bei den für sie charakteristischen nucleophilen Anlagerungsreaktionen eine entgegengesetzte Aktivierung wie die C=C-Doppelbindung bei den für sie in erster Linie charakteristischen elektrophilen Reaktionen. Der Aktivierung der C=C-Doppelbindung durch die Aminogruppe und andere einen –E-Effekt ausübenden Reste steht also eine Desaktivierung der N=N-Doppelbindung gegenüber, die

beim Übergang von den Triazenen selbst (Besetzung der Doppelbindung mit einer einfachen Aminogruppe) zu ihren Metallderivaten (Besetzung mit einer einen besonders starken Mesomerieeffekt ausübenden Metallamidgruppe) eine nochmalige Steigerung bis zum völligen Verschwinden der Anlagerungsneigung erfährt. Umgekehrt wird die N=N-Doppelbindung durch Einführung von Carbäthoxygruppen (Azodicarbonsäureester) und ähnlichen Resten, die einen +E-Effekt ausüben, ausgesprochen aktiviert, während hier die elektrophile Reaktivität der C=C-Doppelbindung (z. B. im Fumarsäureester) nahezu verschwindet.

Auf dieses entgegengesetzte Verhalten von N=N- und C=C-Doppelbindungen ist es weiterhin zurückzuführen, daß durch eine Konjugation von mehreren C=C-Doppelbindungen die Kohlenstoffkette labilisiert, durch eine analoge Konjugation von N=N-Doppelbindungen die Stickstoffkette aber stabilisiert wird, und zwar in einem derart hohen Grade, daß es bisher nur auf diesem Wege überhaupt gelungen ist, stabile Verbindungen mit längeren Stickstoffketten herzustellen. Besonders stark ist diese Stabilisierung wiederum bei Verstärkung des Mesomerieeffekts, z. B. durch Aromatisierung. Hierauf dürfte in erster Linie die auffallende Beständigkeit der Stickstoffketten im Pyrazol, 1.2.3-Triazol, Tetrazol usw. beruhen.

Schließlich muß noch auf einen weiteren wichtigen Unterschied zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffketten hingewiesen werden: Die Verlängerung einer Kohlenstoffkette um eine oder mehrere einfache C—C-Bindungen bedeutet die Substitution eines H-Atoms durch gesättigte organische Reste, also um Atomgruppen, die etwa die gleiche Elektronegativität aufweisen wie der Wasserstoff, und die ebenfalls keinen E-Effekt auf das restliche Molekül ausüben. Die C=C-Doppelbindung hat daher im Äthylen und in den höheren Olefinen annähernd die gleiche Reaktionsfähigkeit. Die Verlängerung einer Stickstoffkette durch weitere N-Atome bedeutet aber die Substitution von Wasserstoff (oder auch Kohlenstoff) durch deutlich elektronegativeren Reste, die noch dazu einen starken –E-Effekt auf die ursprüngliche Kette ausüben. Hier ist die Kettenverlängerung daher mit einer Änderung der Eigenschaften der N…N-Bindungen verknüpft, und es ist nicht mehr erlaubt, von der Reaktivität der N=N-Doppelbindung in den Azokörpern auf die der Doppelbindungen in den Triazenen zu schließen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. Diazoaminobenzol und Äthylmagnesiumbromid: Zu einer aus 4.05 g Magnesium und 12.5 ccm Äthylbromid in 80 ccm Äther (bzw. 80 ccm Tetrahydrofuran) hergestellten Grignard-Lösung (167 mMol) wurde eine Lösung von 9.85 g (50 mMol) Diazoaminobenzol in 25 ccm des gleichen Lösungsmittels hinzugegeben. Nach Beendigung der in beiden Fällen sofort eintretenden Ausfällung der roten Magnesiumverbindung, die mit einer Entwicklung von 1130 ccm (red. = ca. 50 mMol) Äthan verbunden war, wurde jeweils noch 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Trotzdem konnte in beiden Versuchen bei der Aufarbeitung mit ammoniumchloridhaltigem Wasser aus dem Eindampfrückstand des Ätherauszugs nur das eingesetzte Diazoaminobenzol in nahezu quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden.

2. Diazoaminobenzol und Phenyllithium: a) Zu einer aus 1.38 g Lithium und 15.7 g Brombenzol (100 mMol) gewonnenen Lösung von Phenyllithium in 40 ccm

Äther wurde eine Lösung von 9.85 g Diazoaminobenzol (50 mMol) in 50 ccm Äther hinzuge tropft. Nach Abklingen der ebenfalls sofort unter Erwärmen einsetzenden Abscheidung der roten Metallverbindung wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie in Versuch 1 aufgearbeitet. Auch hier konnte das eingesetzte Diazoaminobenzol fast quantitativ zurückgewonnen werden.

b) In einem zweiten Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen der Äther durch Benzol als Lösungsmittel verdrängt und nunmehr 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei der Aufarbeitung fand sich wiederum nur das eingesetzte Diazoaminobenzol in fast quantitativer Ausbeute.

3. Diazoaminobenzol und Lithiumaluminiumhydrid: a) Zu einer nach E. Wiberg⁶⁾ hergestellten Lösung von 50 mMol Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Äther wurde eine Lösung von 1.97 g (10 mMol) Diazoaminobenzol in 20 ccm Äther hinzuge tropft. Unter stürmischer Entwicklung von 230 ccm (red. = 10 mMol) Wasserstoff schied sich die bereits in Versuch 2 a) beschriebene rote Metallverbindung (Schmp. 245°) ab, die auch bei 12stdg. Kochen des Ansatzes unter Rückfluß nicht weiter mit dem Lithiumaluminiumhydrid reagierte und bei der Aufarbeitung mit Wasser quantitativ das eingesetzte Diazoaminobenzol zurücklieferte.

b) Verwendete man unter sonst gleichen Bedingungen Tetrahydrofuran als Lösungsmittel – die Lösung von Lithiumalanat in Tetrahydrofuran wurde aus der äther. Lösung durch Verdrängen des Äthers durch Tetrahydrofuran und Abfiltrieren des abgeschiedenen Lithiumbromids gewonnen – so erhielt man ebenfalls sofort unter Entwicklung von 230 ccm Wasserstoff das rote Metallsalz, das auch in diesem hochsiedenden Medium durch 12stdg. Kochen unter Rückfluß nicht weiter umgesetzt werden konnte. Aufarbeitung wie oben.

4. Diazoaminobenzol, Äthylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid (Gilman-Reaktion): a) Zu einem wie in Versuch 1 hergestellten Ansatz von 330 mMol Äthylmagnesiumbromid und 100 mMol Diazoaminobenzol wurden nach Abklingen der Zerewitinoff-Reaktion unter starkem Rühren innerhalb 45 Min. 46.8 g (330 mMol) Benzoylchlorid hinzuge tropft, das sofort unter heftigem Aufsieden des Äthers und Entwicklung eines Gases in Reaktion trat. Die Gasentwicklung war nach weiterem 2stdg. Kochen unter Rückfluß beendet und ergab 2160 ccm (red. = 96 mMol) eines in flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gases, das sich auf Grund seiner Nichtbrennbarkeit als elementarer Stickstoff erwies. Die bei der Aufarbeitung mit Eiswasser anfallende zähflüssige organische Substanz wurde ohne weitere Trocknung aus siedendem 80-proz. Alkohol umgelöst. Hierbei fielen 11.4 g einer krist. Verbindung an, deren Ausbeute durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser und erneute Kristallisation aus 80-proz. Alkohol auf 12.6 g (42% d.Th.) erhöht werden konnte, und die nach Umkristallisation aus 80-proz. Alkohol bei 161° schmolz. Sie erwies sich auf Grund einer Benzoyl- und Stickstoffbestimmung:

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301.3) Ber. N 4.65 C_6H_5CO 69.7 Gef. N 4.65 C_6H_5CO 68.0
sowie eines Misch-Schmp. mit einem synthetischen Präparat als Dibenzoyl-anilin.

b) Bei einem zweiten Versuch erfolgte unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen die Zugabe des Benzoylchlorids unter Eis-Kochsalz-Kühlung so langsam, daß die Reaktionstemperatur von 0° nicht überschritten und die Entwicklung von Stickstoff fast vollständig unterbunden wurde. Die Aufarbeitung geschah durch Eingießen in Eiswasser und zweimaliges Ausäthern. Während der Eindampfrückstand der äther. Phase neben 8 g nicht umgesetztem Benzoylchlorid wieder 10.2 g (33.6% d.Th.) Dibenzoyl-anilin ergab, hatte sich das Benzol-diazoniumchlorid in der wäBr. Phase angereichert und konnte durch Misch-Schmp. des beim Kuppeln mit β -Naphthol entstehenden Farbstoffs mit einem synthetisch gewonnenen Präparat eindeutig nachgewiesen werden.

5. 1-Phenyl-3-methyl-triazen, Äthylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid: Bei analoger Umsetzung von 120 mMol Äthylmagnesiumbromid und 8 g (46 mMol) Phenylmethyltriazen in zusammen 85 ccm Äther entwickelten sich zunächst 1060 ccm (red. = 46 mMol) Äthan. Die anschließende Zugabe von 19.3 g

⁶⁾ E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 7b, 59 [1952].

(137 mMol) Benzoylchlorid und die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 4a). Es wurden 980 ccm (red. = 43 mMol) elementarer Stickstoff und 4.4 g (29% d.Th.) krist. Dibenzoyl-anilin erhalten.

6. Die von W. Beckh und J. Tafel⁷⁾ beschriebene Darstellung des *N*-Benzoyl-diazoaminobenzols konnte wie folgt vereinfacht werden: Eine auf -10° gekühlte Lösung von 12 g Diazoaminobenzol in 30 ccm reinem Pyridin⁸⁾ wurde mit 8 g Benzoylchlorid versetzt und 4 Stdn. bei der genannten Temperatur stehengelassen. Das beim Digerieren mit Wasser bereits kristallin ausfallende Reaktionsprodukt wurde durch Auswaschen mit Wasser und Äther vom Pyridin befreit (Rohausb. 17 g = 90% d.Th.). Es schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther/Benzol (2:1) bei 131° (Zers.).

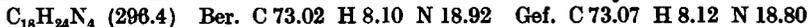
7. Nachdem festgestellt worden war, daß Benzoyl-diazoaminobenzol mit Grignard-Verbindungen allein noch nicht unter Bildung von Benzol-diazoniumsalzen reagiert, wurde die Reaktion von Benzoyl-diazoaminobenzol und Benzoylchlorid untersucht: Kocht man eine Suspension von 2 g Benzoyl-diazoaminobenzol in 40 ccm absol. Äther nach Zusatz von 10 ccm Benzoylchlorid mehrere Stunden am Rückfluß, so tritt noch keine Reaktion ein, und die Ausgangsverbindung kann unverändert zurückgewonnen werden. Erst nach Zusatz von jeweils 10–20 mMol der folgenden Komplexbildner (unter Eiskühlung):



fand Umsetzung statt, und es konnte in allen 4 Fällen bei der Aufarbeitung nach der Vorschrift 4b) in der wäßr. Phase Benzol-diazoniumchlorid nachgewiesen werden. Auch in Abwesenheit von Benzoylchlorid vermögen diese Komplexbildner bei etwas höherer Temperatur Benzoyl-diazoaminobenzol unter Bildung von Benzol-diazoniumsalzen aufzuspalten.

8. 1-Phenyl-3,3-dimethyl-triazen und Äthylmagnesiumbromid: Zu einer Lösung von 160 mMol Äthylmagnesiumbromid in 70 ccm Tetrahydrofuran wurden 12 g (80 mMol) Phenyldimethyltriazen gegeben und die Mischung bis zur Beendigung der Gasentwicklung (14 Stdn.) unter Rückfluß gekocht. Es hatten sich 1800 ccm (red. = 80 mMol) eines Gasgemischs gebildet, aus dem bei Kühlung mit flüssiger Luft 860 ccm eines bei -80° noch nicht kondensierbaren und bei -180° keinen meßbaren Dampfdruck mehr aufweisenden gesättigten Kohlenwasserstoffs (Äthan) herauskondensiert werden konnten, während der Rest von 940 ccm sich auf Grund seiner Kondensierbarkeit unter Atmosphärendruck bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff als elementarer Stickstoff erwies.

Nach der Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther ergaben die in der äther. Phase angeereicherten organischen Reaktionsprodukte bei der Vak.-Destillation 5.1 g eines bei 100 bis $120^{\circ}/12$ Torr übergelenden Basengemisches, das weder durch nochmalige Fraktionierung noch durch Salzbildung getrennt werden konnte. Der Destillationsrückstand (5.8 g) kristallisierte beim Anreiben mit Äther durch und lieferte 4.1 g (140 mMol = 35% d.Th.) einer farblosen krist. Substanz, die nach Umkristallisieren aus 60-proz. Methanol scharf bei 124° schmolz und sich auf Grund ihrer Elementaranalyse:



und des Misch-Schmp. mit einem synthetisch gewonnenen Präparat¹⁰⁾ als 1,4-Diphenyl-2,5-diäthyl-hexahydro-1,2,4,5-tetrazin erwies.

Zum Nachweis des gebildeten Methylamins wurde in einem gesonderten Ansatz das aus 12 g Triazen gewonnene Reaktionsgemisch mit konz. Natronlauge zersetzt und das Methylamin zusammen mit dem Tetrahydrofuran in vorgelegte Salzsäure übergetrieben. Nach dem Eindampfen hinterblieben 2.2 g (40% d.Th.) Methylamin-hydrochlorid, die als Pikrat identifiziert wurden. Danach haben sich 40–50% des Triazens im Sinne der im theoret. Teil angeführten Gleichung ohne Abspaltung von Stickstoff umgesetzt.

⁷⁾ Ber. dtach. chem. Ges. 27, 2315 [1894].

⁸⁾ Bei Verwendung von technischem Pyridin treten unübersichtliche Nebenreaktionen ein. ⁹⁾ H. H. Rowey, J. Amer. chem. Soc. 72, 3305 [1950].

¹⁰⁾ L. Knorr u. A. Weidel, Ber. dtach. chem. Ges. 42, 3528 [1909].

9. 1-Phenyl-3.3-dimethyl-triazen und Lithiumaluminiumhydrid: Da sich Phenyltrimethyltriazen und Lithiumaluminiumhydrid bei 15stdg. Kochen unter Rückfluß weder in Äther noch in Tetrahydrofuran oder gar Dioxan als Lösungsmittel umsetzen, wurden im Hauptversuch 7.45 g (50 mMol) Phenyltrimethyltriazen mit einer äther. Lösung von 200 mMol Lithiumaluminiumhydrid versetzt und der Äther i. Vak. soweit als möglich abdestilliert. Das zu einem harten Kristallkuchen erstarrte Substanzgemisch trat beim Erhitzen im Ölbad bei etwa 120° in Reaktion und entwickelte bei dieser Temperatur im ganzen 3.1 l (red. = 140 mMol) eines brennbaren Gases. Nach der Aufarbeitung mit 2*n*NaOH wurde das leicht flüchtige Dimethylamin in vorgelegte Salzsäure übergetrieben. Es hinterließ einen Eindampfrückstand von 3.8 g (45 mMol) Dimethylamin-hydrochlorid (als Pikrat identifiziert). Als schwerer flüchtiges Reaktionsprodukt wurde Anilin in einer Ausb. von 4.2 g (44 mMol) isoliert.

10. Hydrierung von Diazoaminobenzol: Eine Lösung von 14 g (71 mMol) Diazoaminobenzol in 90 ccm Äther wurde mit 2–3 g ätherfeuchtem Raney-Nickel in einer Schüttelbirne bei Zimmertemperatur bis zu einer Aufnahme von 1600 ccm (red. = 71 mMol) Wasserstoff hydriert. Zur Aufarbeitung wurde vom Katalysator abdekantiert und zunächst die leicht flüchtigen Basen zusammen mit dem Äther in vorgelegte Salzsäure übergetrieben, aus der ein Eindampfrückstand von 1.05 g (20 mMol) Ammoniumchlorid isoliert werden konnte. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich mit Petroläther 3.5 g (38 mMol) Anilin extrahieren, und es hinterblieben als unlöslicher Rückstand 8.6 g (44 mMol) nicht umgesetztes Diazoaminobenzol. Danach hatte, ohne daß irgendwelche Zwischenprodukte faßbar waren, nur $\frac{1}{3}$ der eingesetzten Substanz eine Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff unter vollständigem Zerfall der Stickstoffkette erfahren.

11. Zur Darstellung von 1-*p*-Tolyl-3.3-dimethyl-triazen ließ man zu einer aus 54 g *p*-Toluidin bereiteten Diazoniumsalzlösung unter Eiskühlung eine Lösung von 22.5 g Dimethylamin in 100 ccm 2*n*Na₂CO₃ langsam hinzutropfen. Das gebildete Triazen fiel sofort als hellgelber Niederschlag aus (6.8 g = 83% d.Th.), der nach Umkristallisieren aus Methanol bei 51° schmolz.

12. 1-*p*-Tolyl-3.3-dimethyl-triazen und Phenyllithium: Zu einer Lösung von 100 mMol Phenyllithium (aus 1.38 g Lithium und 15.7 g Brombenzol) in 50 ccm Äther wurde unter Eis-Kochsalz-Kühlung eine Lösung von 8 g (52 mMol) *p*-Tolyl-dimethyl-triazen langsam hinzugetropt. Es entwickelten sich innerhalb 1 Stde. 1170 ccm (red. = 52 mMol) Stickstoff. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser zersetzt und der Eindampfrückstand der äther. Phase i. Vak. destilliert. Bei 81–85°/12 Torr gingen 6.4 g (48 mMol) ω -Methylamino-*m*-xylol als einziges Reaktionsprodukt über (bisher kürzestes Darstellungsverfahren für diese Base).

Zur Charakterisierung wurde das ω -Methylamino-*m*-xylol einerseits durch Fälln aus Äther mit überschüss. Oxalsäure in das saure Oxalat (Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol 205°):

C₁₁H₁₅O₄N (225.1) Ber. C 58.7 H 6.68 N 6.23 Gef. C 58.5 H 6.58 N 6.04, andererseits durch Umsetzen mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin in das alkalunlösliche, nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 81° schmelzende *p*-Toluolsulfamid übergeführt:



Zum Nachweis des aus dem Phenyllithium entstehenden Benzols wurden in einem Sonderversuch aus dem Reaktionsgemisch noch vor der Zersetzung mit Wasser (um eine Zerewitinoff-Reaktion auszuschließen) sämtliche leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte zusammen mit dem Äther i. Vak. abdestilliert. Dieses Destillat lieferte bei sorgfältiger Fraktionierung (bis 40° Dampftemperatur) einen Destillationsrückstand, aus dem bei Kühlung mit Trockeneis 3.0 g Benzol (74% d.Th.) auskristallisierten.

13. Der Strukturbeweis des ω -Methylamino-*m*-xylols wurde a) durch oxydativen Abbau zu Isophthalsäure und b) durch Synthese des in Versuch 12 beschriebenen *N*-Tosylderivates geführt:

a) 1 g der Base wurde mit einer gesättigten Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, bis auf weiteres Hinzufügen von festem Chromtrioxyd auch nach längerer Zeit kein Farbumschlag mehr eintrat. Zur Aufarbeitung wurde das überschüss. Chromtrioxyd durch Ameisensäure zerstört, der nach Abdampfen des Eisessigs verbliebene Rückstand mit 2*n* HCl aufgenommen und die salzsaure Lösung im Extraktor mit Äther extrahiert. Als Eindampfrückstand des Ätherextraktes hinterblieb Isophthalsäure, die auf Grund ihres Schmp. (335°) und ihres Äquiv.-Gew. von 84.2 (ber. 83.1) bei der Titration mit n_{10} NaOH identifiziert werden konnte.

b) ω -Amino-*m*-xylol, dessen Darstellung durch Reduktion von *m*-Tolunitril mit Lithiumaluminiumhydrid wesentlich vereinfacht werden konnte, wurde zunächst mittels *p*-Toluolsulfochlorids in Pyridin in das *N*-Tosylderivat übergeführt, das nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 71° schmolz:



Zur Methylierung wurde dieses *p*-Toluolsulfamid in 2*n* NaOH gelöst und mit überschüss. Dimethylsulfat mehrere Stunden geschüttelt, bis sich das in Natronlauge unlösliche Methylierungsprodukt als Bodenkörper abschied. Nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches zur Zerstörung evtl. noch nicht umgesetzten Dimethylsulfats und Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz bei 81° und zeigte in Mischung mit dem in Versuch 12 beschriebenen Präparat keine Schmp.-Erniedrigung.

61. Wilhelm Treibs und Horst Walther: Synthesen mit Dicarbonsäuren, X. Mitteil.¹⁾: Über ionische und radikalische Chlorierung von Adipinsäure²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1955)

Durch Chlorieren der Adipinsäure in Form ihres Dichlorids oder Diesters unter ionischen bzw. radikalischen Bedingungen wurden zwei α, α' -Dichlor-adipinsäuren, eine β, β' -Dichlor-adipinsäure, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrachlor-adipinsäuren und eine Hexachlor-adipinsäure erhalten. Die Konstitution einiger Säuren und die günstigsten Bedingungen ihrer Darstellung wurden ermittelt.

W. Treibs und O. Holbe³⁾ hatten Adipinsäure durch jodkatalysierte Chlorierung unter gleichzeitiger Belichtung in ein α -Mono- und ein α, α' -Dichlor-Substitutionsprodukt übergeführt.

Substituierende Chlorierung organischer Carbonsäuren und ihrer Derivate kann nach zwei Reaktionsmechanismen erfolgen⁴⁾:

α) Infolge der induktiven Wirkung der Carboxygruppe auf die benachbarte CH_2 -Gruppe tritt elektrophile Substitution (S_E -Mechanismus) in α -Stellung ein. Polarisierende Katalysatoren begünstigen die Reaktion.

β) Bei Abwesenheit polarisierender Katalysatoren und Bestrahlung mit Licht (bes. UV-Licht) erfolgt radikalische Substitution (S_R -Mechanismus). Die Substitutionswahrscheinlichkeit ist statistisch über alle gleichartigen Bindungen verteilt⁵⁾. Radikalische Chlorierung ist nach M. S. Kharasch⁶⁾ auch mittels Sulfurylchlorids unter Zusatz von Benzoylperoxyd möglich.

¹⁾ IX. Mitteil.: C. Iwanoff, Chem. Ber. 87, 1600 [1954].

²⁾ Dissertat. H. Walther, Leipzig 1954.

³⁾ Chem. Ber. 85, 608 [1952].

⁴⁾ B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Bd. 1, S. 321, Verlag F. Enke, Stuttgart (1948).

⁵⁾ A. Michael u. W. W. Garner, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 4046 [1901].

⁶⁾ M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 925 [1940].