

Beschreibung der Versuche

A. Darstellung von Pyro-phenyl-phosphonsäure (II)

1. aus Phosphino-benzol (Ia): Eine Lösung von 1.85 g Phosphino-benzol³⁾ in 12 ccm Chlorbenzol wurde mit 0.5 ccm Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und einige Zeit sich selbst überlassen. Nach 45 Min. hatte sich ein Kristallbrei gebildet, der abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurde. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz die Säure bei 79.5–80°. Ausb. 1.3 g (66% d. Th.).

2. aus Phenyl-phosphonsäure-dichlorid (Ib): Das verwendete Phenyl-phosphonsäure-dichlorid wurde in Anlehnung an A. Michaelis⁴⁾ durch 7stdg. Einleiten von trockenem Sauerstoff in auf 170–190° erhitztes Phenyl-dichlor-phosphin dargestellt.

Eine Lösung von 5.5 g Phenyl-phosphonsäure-dichlorid in 35 ccm Äther wurde mit 0.76 ccm Wasser (1.5 Moll.) versetzt und unter zeitweiser Kühlung mit fließendem Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Abdekantieren des Äthers wurde die hinterbliebene Masse i. Vak. über Natriumhydroxyd vom anhaftenden Chlorwasserstoff befreit und in kleinen Portionen aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 79.5–80°. Die Ausbeute hängt von der Art des Umkristallisierens ab und beträgt maximal 55%.

$C_{12}H_{12}O_5P_2$ (298.2) Ber. P 20.78 Gef. P 20.55

Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein) Ber. 149.1 Gef. 149.7

B. Hydrolyse zu Phenyl-phosphonsäure

100 mg Pyro-phenyl-phosphonsäure wurden mit 2 ccm Wasser in ein Röhrchen eingeschmolzen und 4 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Röhrchens wurde die wäßrige Lösung weitgehend eingengt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 159–160°.

$C_6H_7O_3P$ (158.1) Äquivalenttitration (gegen Phenolphthalein) Ber. 79.05 Gef. 79.5

101. Horst Baganz und Joachim Pflug* : Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VI. Mitteil.¹⁾: Ringschlußreaktionen des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans

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

(Eingegangen am 11. November 1955)

Durch Ringschlußreaktion wurden aus 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Brenzcatechin Brenzcatechin- $[\alpha,\beta$ -diäthoxy-äthylen]-äther und mit *o*-Phenylendiamin unter Mitwirkung des als Lösungsmittel vorhandenen Alkohols 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol erhalten. Zum Konstitutionsbeweis wurden die IR- und UV-Spektren mit herangezogen. Wurde diese Reaktion in Äther durchgeführt, so entstand neben dem Benzimidazolderivat Chinoxalin und 2-Hydroxy-chinoxalin. Der Reaktionsablauf wird diskutiert.

Im Anschluß an frühere Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit der 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane^{1–3)} sollte untersucht werden, inwieweit 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane befähigt sind, mit geeigneten aromatischen Verbindungen unter Ringschluß zu reagieren.

³⁾ Dargestellt nach A. Michaelis u. F. Rothe, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 1748 [1892].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 818 [1873]; Liebigs Ann. Chem. 181, 301 [1876].

*) Auszug aus der Diplomarbeit über Darstellung und Untersuchung des Brenzcatechin-2.3-diäthoxy-äthylenäthers.

¹⁾ V. Mitteil.: H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954].

²⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 87, 1373 [1954].

³⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 87, 1725 [1954].

A. Ringschlußreaktion mit Brenzcatechin

Wurde 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Brenzcatechin vermischt, so trat bereits nach wenigen Minuten Reaktion unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad und Wasserdampfdestillation wurde aus dem Reaktionsgemisch Brenzcatechin-[α,β -diäthoxy-äthylen]-äther mit 55-proz. Ausbeute erhalten. Er gleicht in seinen Eigenschaften dem Brenzcatechin-äthylenäther. Die hierbei beobachtete Reaktionsfreudigkeit sprach erneut für die große Beweglichkeit der Chloratome des Di- α -halogenäthers. Im Gegensatz dazu mußten zur Darstellung von Brenzcatechin-äthylenäther Brenzcatechin, Dibromäthan, Pottasche, wenig Kupferspäne und Glycerin 8 Stdn. auf 190–200° erhitzt werden⁴⁾.

Anschließend wurde versucht, aus Brenzcatechin-[α,β -diäthoxy-äthylen]-äther durch Abspaltung der exocyclischen Äthergruppen ein cyclisches Halbacetal darzustellen. Da nach Ch. Moureu⁵⁾ Brenzcatechin-äthylenäther gegen siedende Jodwasserstoffsäure beständig ist, ließen wir dieses Reagens sowie Bromwasserstoff⁶⁾ auf Brenzcatechin-[α,β -diäthoxy-äthylen]-äther einwirken, erhielten jedoch nur schwarze, schmierige Reaktionsprodukte. Offenbar hatte die Stabilität des Ringsystems durch die anwesenden Äthoxygruppen gelitten. Pyridin-hydrochlorid⁷⁾ oder Aluminiumchlorid⁸⁾ lieferten Brenzcatechin und ein nicht identifiziertes Öl, das trotz passendem Siedepunkt kein Brenzcatechin-äthylenäther war, da es sich nicht in Nitrobrenzcatechin-äthylenäther⁹⁾ überführen ließ. Das Pyridin-hydrochlorid bzw. Aluminiumchlorid hatte also die Ringäthergruppen erfaßt. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Ch. Moureu¹⁰⁾, der durch „Verseifung“ von Brenzcatechin-[α,β -dibrom-äthylen]-äther Glyoxal, Brenzcatechin und Bromwasserstoff erhielt.

Gegenüber metallischem Natrium¹¹⁾ zeigte sich Brenzcatechin-[α,β -diäthoxy-äthylen]-äther selbst bei 2stdg. Erhitzen auf 190° resistent.

B. Ringschlußreaktion mit *o*-Phenylendiamin

Die große Beweglichkeit der Chloratome im Dichlor-diäthoxyäthan ermutigte zu Kondensationsversuchen mit *o*-Phenylendiamin, aus dem bisher mit Dihalogenverbindungen Tetrahydrochinoxalinderivate noch nicht erhalten wurden. Im Mol.-Verhältnis 1:2 lieferten das Dichlorid und das Amin eine Verbindung vom Schmp. 173°, der im Vergleich zu dem des 2.3-Diäthoxy-chinoxalins¹²⁾ unerwartet hoch erschien. Die Elementaranalyse der Verbindung sowie ihres Pikrats ergab einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, so daß eine andere Konstitution vorliegen mußte.

Das IR-Spektrum zeigt eine C=N-Bindung und eine NH-Gruppe an. Es gelang jedoch weder mit Dimethylsulfat zu methylieren oder mit Acetanhydrid oder Benzoylchlorid zu acylieren noch zu nitrosieren. Nach dem UV-Spektrum fehlt das durchkonjugierte System des Chinoxalins. Es wurde nunmehr angenommen, daß in erster Stufe aus *o*-Phenylendiamin und 1.2-Dichlor-1.2-di-

⁴⁾ B. N. Ghosh, J. chem. Soc. [London] 107, 1591 [1915].

⁵⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 126, 1426 [1898].

⁶⁾ F. E. King u. J. A. Sherred, J. chem. Soc. [London] 1942, 416.

⁷⁾ V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1219 [1941].

⁸⁾ R. Kuhn, L. Birkofer u. E. F. Möller, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 902 [1943].

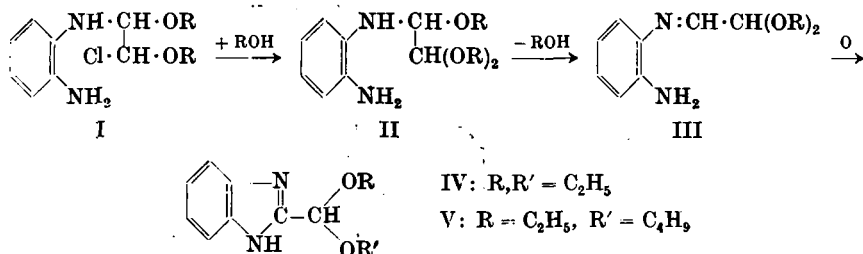
⁹⁾ D. Vorländer, Liebigs Ann. Chem. 280, 205 [1894].

¹⁰⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 128, 560 [1900].

¹¹⁾ P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 176 [1923].

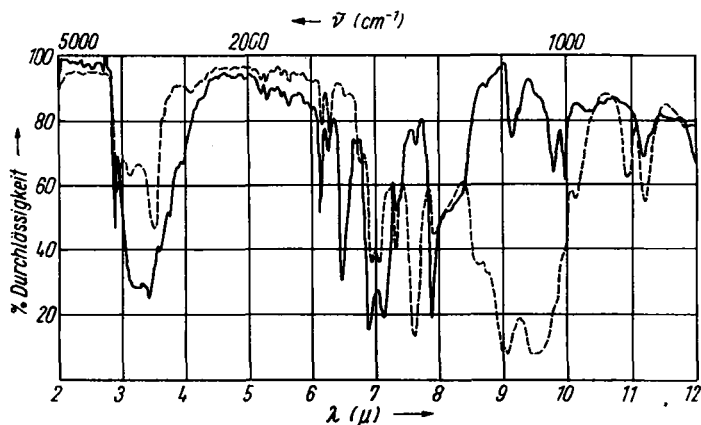
¹²⁾ R. Patton u. H. P. Schultz, J. Amer. chem. Soc. 73, 5899 [1951].

äthoxy-äthan ein α -Halogenäther (I) entstehen würde, der mit dem überschüssigen Alkohol (Lösungsmittel) ein Acetal (II) bilden könnte. Schließlich war denkbar, daß Verbindungen der Formel I und II mit der Molekül-anordnung $-NH-CH-OR$ leicht Alkohol abspalten und in eine Schiffsche Base (III) übergehen.



Ähnliche Verbindungen erhielten D. Jerchel und Mitarbeiter¹³⁾ aus monoalkylierten Diaminen und Aldehyden, die im Gleichgewicht mit Dihydrobenzimidazolen stehen. Letztere gehen in Gegenwart von Luftsauerstoff leicht in Benzimidazole über. Analog hatten O. Hinsberg und Mitarbeiter¹⁴⁾ aus *o*-Phenylendiamin und Acetaldehyd 2-Methyl-benzimidazol dargestellt.

Trifft der oben angegebene Reaktionsverlauf zu, so sollte das Produkt aus *o*-Phenylendiamin und 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan die Struktur IV besitzen. Durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem des 2-Methyl-benzimidazols (Abbild. 1 zeigt das Auftreten der starken Ätherschwingungen zwischen



Abbild. 1. IR-Spektren des 2-Methyl-benzimidazols (—) und des 2-Diäthoxymethyl-benzimidazols (-----) (in CHCl_3); Perkin Elmer, Mod. 21

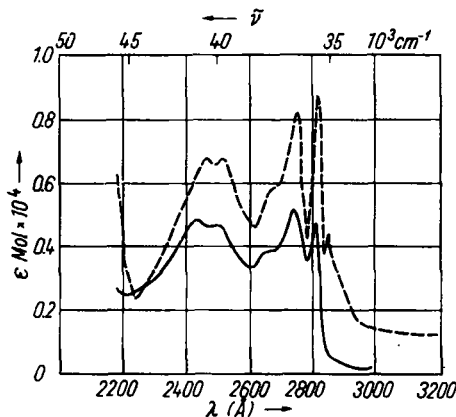
9 und 10μ , die für die Acetalgruppierung charakteristisch sind) und des UV-Spektrums mit dem des Benzimidazols (Abbild. 2) konnte dies bestätigt werden.

Nach Literaturangaben sind Benzimidazole gegen Oxydation und Reduktion ziemlich beständig. Dagegen gehen Dihydrobenzimidazole so schnell in

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 575, 162 [1952].

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2189 [1894].

Benzimidazole über, daß ihre Isolierung unmöglich ist. Weiterhin ist bekannt, daß Benzimidazole durch Benzoylchlorid und Natriumhydroxyd gespalten werden unter Bildung von dibenzoylierten Diaminen.



Abbild. 2. UV-Spektren des Benzimidazols (—) und des 2-Diäthoxymethylbenzimidazols (-----)

Diese Eigenschaften besitzt auch die neudargestellte Verbindung, was ebenfalls für die Konstitution IV spricht. Ein Unterschied besteht lediglich in der Reaktionsfähigkeit der NH-Gruppe, wahrscheinlich infolge deren Abschirmung durch die Äthergruppen.

Die Struktur des Kondensationsproduktes ließ leichte Abspaltbarkeit der Äthoxygruppen erwarten. Dementsprechend ging es beim Erhitzen mit Säure in Benzimidazol-aldehyd-(2) über, der als 2.4-Dinitrophenylhydrazon und als Phenylhydrazon charakterisiert wurde. Damit wurde bewiesen, daß die Äthoxylgruppen in Acetalbindung vorliegen.

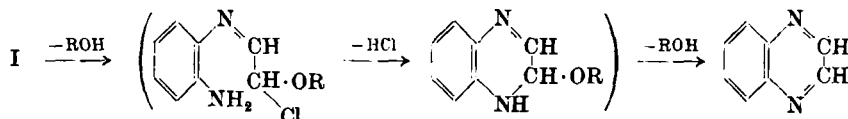
Die Ausführung der Reaktion von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit *o*-Phenylendiamin im Sauerstoffstrom verdoppelte die Ausbeute an 2-Diäthoxymethylbenzimidazol nahezu.

Daß die Reaktion tatsächlich unter Mitwirkung des Alkohols verläuft, konnte ebenfalls bewiesen werden. Wurde an Stelle von Äthanol Butanol als Lösungsmittel verwendet, so entstand 2-[Äthoxy-butoxy-methyl]-benzimidazol (V).

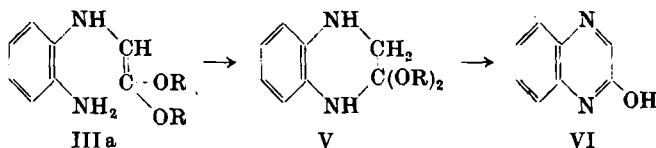
Schließlich wurde 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit *o*-Phenylendiamin in Äther kondensiert. Unter diesen Bedingungen wurden Chinoxalin und etwa je die halbe Gewichtsmenge 2-Diäthoxymethylbenzimidazol und einer noch unbekanntem Substanz isoliert. Dieses Ergebnis erschien zunächst verblüffend. Jedoch kann für die Entstehung der Reaktionsprodukte ein analoger Reaktionsmechanismus herangezogen werden, wie für die Reaktion in Alkohol.

Nimmt man an, daß der zunächst gebildete α -Halogenäther I die äquimolare Menge Alkohol abspaltet, so kann die daraus entstehende Schiffsche Base einerseits mit dem entstandenen Alkohol in der vorher beschriebenen Weise

zu 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol reagieren. Andererseits kann aber auch weitere Chlorwasserstoffabspaltung und anschließende Alkoholabspaltung unter Bildung von Chinoxalin erfolgen:



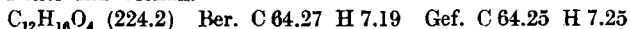
Die unbekannte Verbindung, die saure Eigenschaften besaß, wurde als 2-Hydroxy-chinoxalin (VI) identifiziert, das bereits früher von O. Hinsberg¹⁵⁾ durch Decarboxylierung von Hydroxychinoxalincarbonsäure dargestellt wurde. Seine Bildung erfolgt vermutlich aus dem intermediär gebildeten Produkt III. Auf Grund des Einflusses der Äthoxygruppen und ihrer elektronenanziehenden Wirkung erscheint es möglich, daß III auch in einer tautomeren Form IIIa vorliegen kann. Diese Verbindung könnte in das Dihydrochinoxalinderivat V übergehen, das durch Dehydrierung und Hydrolyse der Äthoxygruppen VI ergibt. Die Unbeständigkeit von V beruht wahrscheinlich wieder auf der Atomanordnung $-\text{NH}-\text{C}(\text{OR})_2$.



ziehenden Wirkung erscheint es möglich, daß III auch in einer tautomeren Form IIIa vorliegen kann. Diese Verbindung könnte in das Dihydrochinoxalinderivat V übergehen, das durch Dehydrierung und Hydrolyse der Äthoxygruppen VI ergibt. Die Unbeständigkeit von V beruht wahrscheinlich wieder auf der Atomanordnung $-\text{NH}-\text{C}(\text{OR})_2$.

Beschreibung der Versuche

Brenzcatechin-[α,β -diäthoxy-äthylen]-äther: 8 g (0,043 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan wurden in einem mit Luftkühler und Calciumchloridrohr versehenen 100-cm-Kolben zu 4,4 g (0,04 Mol) feingepulvertem Brenzcatechin, 5,9 g (0,04 Mol) frisch geglühter, fein gepulverter Pottasche, einigen Körnchen Kupfer und wenig Glycerin gegeben. Durch Schütteln kam die Reaktion unter Erwärmung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung nach einigen Minuten in Gang. Nach 45 Min. wurde auf einem Wasserbad allmählich auf 100° erwärmt, 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten, dann mit etwas Wasser verdünnt und der gebildete Äther mit Dampf aus 1,5 l Wasser abgetrieben. Die Ausbeute an Rohprodukt, das sich aus dem milchigen Destillat als Kristallbrei abschied, betrug 4,9 g (55% d. Th.). Zur Reinigung wurde mit 80 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und danach soviel Wasser zugefügt, daß erst unterhalb von 30° Kristallisation eintrat. Abkühlen auf 0° und tropfenweise Zugabe von Wasser vervollständigte die Abscheidung. Nach zweimaligem Umfällen kristallisierte der Äther in Säulen, Schmp. 53,5°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther und Dioxan.



Kondensation von *o*-Phenylendiamin und 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan

1. In Alkohol

a) 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol (IV): 23 g (0,213 Mol) *o*-Phenylendiamin wurden in 240 ccm Alkohol aufgeschlämmt, dazu 20 g (0,16 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan gegeben und so gekühlt, so daß die Temperatur 40° nicht über-

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 292, 248 [1896].

stieg. Während *o*-Phenylendiamin-hydrochlorid ausfiel, vertiefte sich die bräunliche Farbe der Lösung und ging bei längerem Stehenlassen in Blau über. Nach einigen Stunden wurde das Hydrochlorid abfiltriert und die Lösung mit Natriumäthylat schwach alkalisch gemacht. Dabei schlug die Farbe nach Gelbbraun um. Nach Abfiltrieren des Kochsalzes wurde der Alkohol abdestilliert und der braune Kuchen auf Ton von Schmierem befreit. Nach Digerieren mit Wasser hinterblieb ein schwerlöslicher Kristallbrei, der aus Petroläther (Sdp. 70–140°) und aus Wasser, dem etwas Aktivkohle zugegeben war, umkristallisiert wurde. 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol wurde in Form glänzender, weißer Plättchen vom Schmp. 173° erhalten; Ausb. 3.6 g.

Kondensation im Sauerstoffstrom ergab eine Ausbeute von 6.5 g.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 N 12.72 C_2H_5O 40.9
Gef. C 65.54 H 7.34 N 12.85 C_2H_5O 40.6

Das Pikrat von IV wurde durch Umsetzung mit Pikrinsäure in Benzol erhalten. Schmp. 160° (aus Dioxan + Petroläther).

$C_{12}H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (449.4) Ber. C 48.1 H 4.26 N 15.58
Gef. C 48.0 H 4.31 N 15.44

Phenylhydrazon: IV wurde mit der heißen Lösung von Phenylhydrazin-hydrochlorid in 20 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm absol. Alkohol versetzt und 5 bis 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde in 100–150 ccm Wasser gegossen, ammoniakalisch gemacht und das Phenylhydrazon aus Alkohol-Wasser umkristallisiert; Schmp. 149° (sintert bei 113°).

2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 310° (Lit.¹⁶): 309–310°).

Benzimidazol-aldehyd-(2): 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol wurde 5 Min. mit konz. Salzsäure gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Dabei fiel der Benzimidazol-aldehyd-(2) als weißes, wasserunlösliches Pulver aus. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen schmolz er bei 234° (Lit.¹⁶): Schmp. 235°).

b) 2-[Äthoxy-butoxy-methyl]-benzimidazol (V): 23 g *o*-Phenylendiamin wurden mit 20 g 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan in 100 ccm *n*-Butanol, wie unter a) angegeben, umgesetzt, wobei eine Reaktionstemperatur von höchstens 55° angewandt wurde. Das nach üblicher Aufarbeitung isolierte Produkt wurde dreimal aus Petroläther umkristallisiert; Schmp. 128°. Ausb. 3.25 g.

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248.2) Ber. C 67.70 H 8.12 O 12.89 Gef. C 67.69 H 8.12 O 12.93

2. In Äther

Eine Aufschlammung von 22 g *o*-Phenylendiamin in 250 ccm absol. Äther wurde unter Rühren langsam mit 19.2 g (17 ccm) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad auf 45° erwärmt und 2 Stdn. stehengelassen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser behandelt. Dabei blieben 2.5 g eines gelblichen Rückstandes (A) zurück. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde *o*-Phenylendiamin-hydrochlorid isoliert und als Hydrochlorid des 2.3-Diamino-phenazins charakterisiert. Die äther. Lösung wurde bei 40° i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 40 ccm verd. Salzsäure gelöst. Schütteln des Filtrats mit Natriumcarbonat oder Ammoniak ergab einen krist. Niederschlag, der abgesaugt, vom anhaftenden Öl abgepreßt, mit Wasser gewaschen und auf Ton im Vak.-Exsiccator getrocknet wurde (B).

Durch Ausäthern des alkalischen Filtrates, Trocknen der äther. Lösung über Natriumsulfat und Verdunsten des Lösungsmittels wurde schließlich eine weitere Verbindung (C) in Form von niedrig schmelzenden gelbbraunen Spießen oder als braunes Öl isoliert. Die wäßrige Lösung enthielt noch *o*-Phenylendiamin.

Die Aufarbeitung der drei Produkte ergab folgende Verbindungen:

2-Hydroxy-chinoxalin (VI): Der Niederschlag A wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 265.5°

¹⁶) Ch. F. Huebner u. Mitarbb., J. biol. Chemistry 159, 503 [1945].

(Lit.¹⁵): Schmp. 265°) erhalten, welche die in der Literatur beschriebenen Löslichkeits-eigenschaften in Säuren, Alkalien und organischen Lösungsmitteln zeigen.

$C_8H_6ON_2$ (146.1) Ber. C 65.75 H 4.11 Gef. C 66.06 H 4.25

2-Diäthoxymethyl-benzimidazol (IV): Der Niederschlag B ergab, zweimal aus Petroläther-Alkohol umkristallisiert, 2,4 g 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol vom Schmp. 171–172°. Nach Hydrolyse wurde mit Phenylhydrazin Benzimidazol-aldehyd-(2)-phenylhydrazon, Schmp. 148–149° (Hydrochlorid, Schmp. 278°), nachgewiesen.

Chinoxalin: Der Niederschlag C (5.5 g), Schmp. 28–29° (Lit.¹⁷): Schmp. 27°), wurde durch nachstehende Umsetzungen als Chinoxalin charakterisiert.

1. Chinoxalin-sulfat: Ein Teil der Verbindung wurde in absol. Alkohol gelöst und unter Umschütteln mit konz. Schwefelsäure versetzt. Das ausgefallene Sulfat wurde mit Alkohol-Äther gewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet; Schmp. 184° (Lit.¹⁷): Schmp. 186–187°. Der Misch-Schmelzpunkt mit authent. Chinoxalin-sulfat war ohne Depression.

2. Chinoxalin-oxalat wurde durch Fällung mit wäbr. Oxalsäure erhalten; Schmp. 182° (Lit.¹⁷: 169°). Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus reinem Chinoxalin erhaltenen Oxalat war ohne Depression.

3. Fällung mit Tetrachlorjodsäure: Durch Versetzen von 0.5 g der Verbindung, gelöst in 2 ccm konz. Salzsäure, mit 20 ccm Tetrachlorjodsäure wurden gelbe Kristalle erhalten, die aus Essigsäure und wenig Tetrachlorjodsäure umkristallisiert wurden; Schmp. 131° (Lit.¹⁸): Schmp. 125–130°).

102. El Sayed Amin und Erich Hecker: Trennung der 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester von Alkoholen durch Verteilung und Chromatographie

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität, Tübingen]

(Eingegangen am 12. November 1955)

Die farbigen und gut kristallisierenden 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester von Alkoholen lassen sich durch Craig-Verteilung und durch Verteilungschromatographie auf Kieselgur-Säulen trennen. Als Lösungsmittelsysteme eignen sich Kohlenwasserstoffe mit Nitromethan und Dimethylformamid in verschiedenen Mengenverhältnissen. Zur Trennung der Ester niedriger Alkohole bis *n*-Octanol wird der Kohlenwasserstoff als mobile Phase verwendet, während bei der Trennung der Ester höherer Alkohole der Kohlenwasserstoff als stationäre Phase dient. Der Trenneffekt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems und des zu trennenden Gemisches wurde untersucht.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen¹⁾ über den Sexuallockstoff des Seidenspinners (*Bombyx mori* L.) gilt unser Interesse der Trennung und Isolierung der Komponenten von Alkoholgemischen. Wir haben vor kurzem die

¹⁷⁾ O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 320 [1884].

¹⁸⁾ F. D. Chattaway u. W. G. Humphrey, J. chem. Soc. [London] 1929, 649.

¹⁾ A. Butenandt, Naturwiss. Rdsch. 8, 457 [1955].