

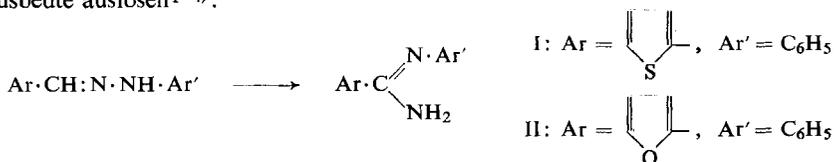
STEPHAN ROBEV

## Umlagerung der Arylhydrazone des Thiophen-aldehyds-(2) und des Furfurols in Amidine

Aus dem Röntgen-Institut, Isul, Sofia (Direktor Prof. Dr. G. TENTSCHOV)

(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

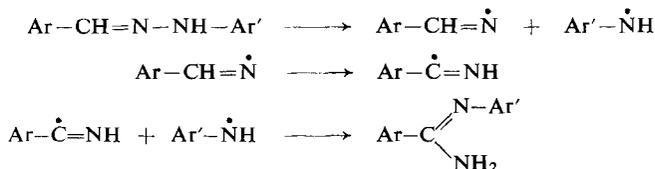
An 11 Aldehyd-arylhydrazonen der Benzol- und Naphthalinreihe konnten wir durch Erhitzen mit Natriumamid in Xylol eine Umlagerung in Amidine in bis zu 80-proz. Ausbeute auslösen<sup>1-4)</sup>:



Diese neue Umlagerung konnte jetzt auf die Phenylhydrazone von Thiophen-aldehyd-(2) und Furfurol ausgedehnt werden. Die *N*-Phenyl-amidine wurden zu 60 bzw. 40% d. Th. erhalten und als Pikrate sowie als Phenylureido-Derivate charakterisiert. Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel bei 140–150° war die Ausbeute geringer. Die frühere Erfahrung, daß die Umlagerung der Anwesenheit des Luftsauerstoffs bedarf, vermochten wir bei den neuen Beispielen zu bestätigen.

Wengleich die Bruttoreaktion als Isomerisierung erscheint, können wir einen Ablauf über primäre Autoxydationsprodukte nicht ausschließen. B. WITKOP und H. M. KISSMAN<sup>5)</sup> vermochten Benzyl-azoxy-benzol, bei der Oxydation von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Benzopersäure erhalten, mit 2 Äquivv. Äthylmagnesiumjodid ebenfalls in *N*-Phenyl-benzamidin überzuführen. Es gelang uns allerdings nie, die bekannten Autoxydationsprodukte der Aldehyd-phenylhydrazone<sup>6,7)</sup> oder deren Folgeprodukte unter unseren Reaktionsbedingungen zu isolieren.

Wengleich unsere Versuche noch keine eindeutige Entscheidung hinsichtlich des Mechanismus gestatten, bevorzugen wir zur formalen Beschreibung einen radikalischen Typus, der allerdings der Basenkatalyse wenig Rechnung trägt:

1) ST. ROBEV, C. R. Acad. Bulg. Sci. **7/3/**, 37 [1954].2) ST. ROBEV, Dokl. Akad. Nauk USSR **101**, 277 [1955]; C. **1956**, 1279.3) ST. ROBEV, Chem. Isvestija BAN **3**, 495 [1955].4) ST. ROBEV, C. R. Acad. Bulg. Sci. **8/2/**, 29 [1955].5) J. Amer. chem. Soc. **75**, 1975 [1953].6) M. BUSCH und W. DIETZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 3281 [1914].7) R. CRIEGEE und G. LOHAUS, Chem. Ber. **84**, 219 [1951].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Als Reaktionsgefäß diente ein mit Rückflußkühler und Rührer versehener Dreihalskolben, in welchem ein mäßiger Strom getrockneter Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde. Bei den in dieser Arbeit angegebenen Mengenverhältnissen kann die Reaktion auch in einem gewöhnlichen 100-ccm-Erlenmeyerkolben vernommen werden. Gelegentliche Entnahme aus dem Ölbad und gutes Vermischen ist hierbei notwendig.

*Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon*: Aus *Thiophen-aldehyd-(2)* und *Phenylhydrazin* in Gegenwart einer geringen Menge Eisessig. Der Thiophenaldehyd wurde nach der Methode von SOMMELET<sup>8,9)</sup> dargestellt.

*Thiophen-carbonsäure-(2)-N-phenylamidin (I)*: a) Die Lösung von 2.02 g (10 mMol) *Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* vom Schmp. 134–135° in 20 ccm Xylol wurde mit 0.3 g (7.5 mMol) fein zerriebenem *Natriumamid* (dargestellt nach TITHERLEY) vermischt und unter den oben angegebenen Bedingungen bei einer Ölbadtemperatur von 140–145° 45 Min. in schwachem Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ccm kaltem Wasser zersetzt und die Xylolschicht 2 mal mit je 50 ccm 5-proz. Salzsäure extrahiert. Die vereinigten mit Äther gewaschenen Säureextrakte wurden nach Zusatz von Aktivkohle gut gerührt und kurze Zeit stehengelassen. Nach dem Filtrieren fielen bei vorsichtigem Zusatz von 20-proz. Natronlauge schneeweiße Blättchen von *I* aus der milchähnlichen Emulsion. Ausb. 1.26 g (61% d. Th.) an schon sehr reinem Amidin, Schmp. 144–145° (aus Ligroin oder Alkohol/Wasser).

$C_{11}H_{10}N_2S$  (202.3) Ber. N 13.85 Gef. N 13.86, 13.92

b) 2.02 g (10 mMol) *Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* wurden mit 0.3 g (7.5 mMol) gepulvertem *Natriumamid* in einem Porzellantiegel vorsichtig im Ölbad geschmolzen (es kann Selbstentzündung eintreten!). Die dunkel gefärbte Schmelze wurde unter Umrühren 30 Min. auf 140–150° erhitzt. Nach Erkalten des fein zerriebenen Reaktionsgemisches wurde 2 mal mit 5-proz. Salzsäure extrahiert. Zu den gelblichen Extrakten fügte man 20-proz. Natronlauge, filtrierte die weißen abgeschiedenen Flocken, wusch mit einigen ccm Wasser und trocknete auf Ton. Ausb. 0.4 g (20% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. (aus Ligroin) 144°.

Der in Salzsäure unlöslich gebliebene Rückstand wurde nach Reinigung aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle als *Thiophen-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* identifiziert.

Das Amidin *I* ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Beim Erhitzen mit Zinkstaub zersetzt es sich in Anilin und 2-Cyan-thiophen.

*Zersetzung von I mit Zinkstaub*: 0.30 g *I* wurden mit 0.5 g Zinkstaub 15 Min. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 10 ccm Äther zugegeben, filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure extrahiert. Aus der wäbr. Phase wurden mit Phenylisocyanat 0.18 g *N,N'*-Diphenylharnstoff gewonnen.

Die äther. Phase hinterließ 0.13 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 190° (Siedepunktsbestimmung nach SYVOLOV), die nach Behandlung mit kalter, konz. Schwefelsäure<sup>10)</sup> in *Thiophen-carbonsäure-(2)-amid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 175° überging.

*Anilinoformyl-Derivat von I* ( $C_4H_3S-C \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ \backslash \\ NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ): Aus äquival. Mengen *Amidin I* und *Phenylisocyanat* weiße Nadeln vom Schmp. 185° (aus Alkohol); Ausb. 87% d. Th.

$C_{18}H_{15}N_3OS$  (321.4) Ber. N 13.08 Gef. N 12.90, 13.14

<sup>8)</sup> F. F. BLICKE und J. H. BURCKHALTER, J. Amer. chem. Soc. 64, 477 [1942].

<sup>9)</sup> F. W. DUNN, TH. D. WAUGH und K. DITTMER, J. Amer. chem. Soc. 68, 2118 [1946].

<sup>10)</sup> A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 48 [1891].

*Brenzschleimsäure-N-phenylamidin (II)*: Zur Lösung von 3.72 g (20 mMol) *Furfurol-phenylhydrazon* in 20 ccm absol. Xylol fügte man 0.6 g (15 mMol) gepulvertes *Natriumamid* und erhitzte zum Sieden. Das dunkel gewordene Reaktionsgemisch wurde dann noch  $1\frac{1}{4}$  Stdn. im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten zerlegte man mit 50 ccm 5-proz. Essigsäure, filtrierte das Gemisch und extrahierte nach Abtrennung der Xylolschicht diese erneut mit 50 ccm 5-proz. Essigsäure. Die vereinigten Extrakte wurden  $\frac{1}{4}$  Stde. mit 0.5 g Aktivkohle geschüttelt und filtriert. Das schwach gelbliche Filtrat schied mit 20-proz. Natronlauge *II* in glänzenden weißen Nadeln ab. Ausb. 1.42 g (38% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Alkohol/Wasser und zuletzt aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 106–107°.



Nach Zersetzung von *II* durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzung mit Zinkstaub auf 200–210° wurden *2-Cyan-furan* und *Anilin* isoliert. *Pikrat von II*: Schmp. 148°.

*Anilinoformyl-Derivat von II*  $\left( C_4H_3O-C \begin{array}{l} \nearrow N \cdot C_6H_5 \\ \searrow NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right)$ : Aus äquival. Mengen *Amidin II* und *Phenylisocyanat*. Schmp. 168–169° (aus Alkohol). Ausb. 90% d. Th.



## HEINZ CASSEBAUM

### Nachtrag zur Arbeit

### „Dehydrasemodelle auf Chinon- und Isatin-Basis“<sup>(1)</sup>

(Eingegangen am 9. Januar 1958)

Infolge eines Versehens fehlt in der Vorschrift für 4- $\alpha$ -Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (l. c.<sup>1)</sup>, S. 2881) eine nähere Angabe über die Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats. Sie wurde bereitet, wie es früher bei der Darstellung des 4-Phenyl-naphthochinons-(1.2) beschrieben worden ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H. CASSEBAUM, Chem. Ber. 90, 2876 [1957].

<sup>2)</sup> H. CASSEBAUM und W. LANGENBECK, Chem. Ber. 90, 339 [1957].

© Verlag Chemie, GmbH. 1958

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.— · Einzelheft DM 16.— · Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.