

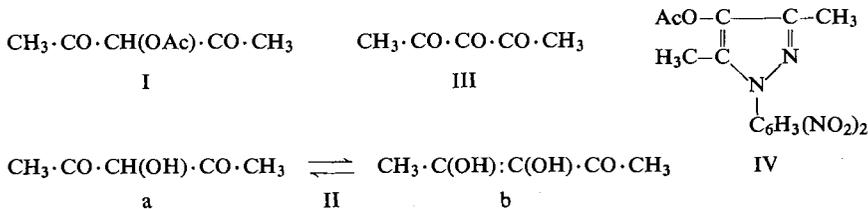
HORST BÖHME und HANS SCHNEIDER

Über Darstellung und Abkömmlinge von α -Hydroxy- β -diketonen und α -Hydroxy- β -keto-aldehyden

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)
(Eingegangen am 10. März 1958)

Durch säurekatalysierte Alkohololyse von α -Acetoxy- β -diketonen wurden α -Hydroxy- β -diketone dargestellt. In analoger Weise lieferte die durch Einwirkung von Blei(IV)-acetat auf das Dimethylacetal des Acetessigaldehyds gewonnene Acetoxyverbindung das Dimethylacetal des α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyds.

Nachdem die Darstellung von α -Hydroxy- β -keto-carbonsäureestern durch Solvolyse der entsprechenden Acetoxyverbindungen gelungen war¹⁾, lag es nahe, die analoge Umsetzung auf β -Diketone zu übertragen. Bereits A. COMBES²⁾ hat vergeblich versucht, den Acetylrest des Diacetylcarbinol-acetats (I) durch Verseifen abzuspalten. Nach G. HESSE und H. STAHL³⁾ stehen einer sauren Verseifung die sehr kondensationsfähigen Methylgruppen entgegen, während im Alkalischen Ketonspaltung eintritt; aus diesem Grunde schlugen diese Autoren den Weg über den leichter verseifbaren Ameisensäureester ein, der sie zum Erfolg führte. Als diese Befunde veröffentlicht wurden, hatten wir bereits durch Solvolyse von Diacetylcarbinol-acetat (I) mit 0.5*n* Äthanol, Salzsäure bei Zimmertemp. Diacetylcarbinol (II) dargestellt, eine frisch destilliert intensiv gelbe Flüssigkeit, deren Farbe sehr bald verblaßte. Die schließlich hellgelbe Substanz reduzierte Silbernitrat- und Kupferacetatlösung und entfärbte Jodlösung. Sie gab eine positive Endiolprobe mit Eisen(III)-chlorid⁴⁾ sowie mit Titan(III)-chlorid⁵⁾ und enthielt nach der Umsetzung mit Tillmans' Reagenz bei *p*_H 5 23 %, bei *p*_H 6 41 %, bei *p*_H 7 35 % und bei *p*_H 8 28 % Endiol IIb. Die UV-Absorption in Methanol ist durch ein Maximum bei 293 m μ gekennzeichnet, dessen Extinktion beim Stehenlassen absinkt. Diacetylcarbinol (II) lieferte ein Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] und ließ sich mit Selendioxyd zu Triketopentan (III) dehydrieren, das durch sein Disemicarbazon⁶⁾ identifiziert wurde.



1) H. BÖHME und H. SCHNEIDER, Chem. Ber. **91**, 988 [1958].

2) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **111**, 421 [1890]. 3) Chem. Ber. **89**, 2414 [1956].

4) F. ARNDT, L. LOEWE und E. AYCA, Chem. Ber. **85**, 1150 [1952].

5) F. WEYGAND und E. CSENDES, Chem. Ber. **85**, 45 [1952].

6) F. SACHS und A. RÖHMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3310 [1902].

Die Ausbeute an Diacetylcarbinol bei der Solvolyse des Acetats betrug 20–25 % d. Th. und war damit größer als nach dem Verfahren von HESSE und STAHL (2.7 % d. Th.); ein Teil des Ausgangsmaterials wurde bei der Destillation zurückgewonnen und durch Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin zu 1-[2.4-Dinitro-phenyl]-4-acetoxy-3.5-dimethyl-pyrazol (IV) identifiziert. Als höher siedende Fraktionen erhielten wir nicht näher untersuchte Kondensationsprodukte aus II, wie sie auch G. HESSE und H. STAHL³⁾ beschrieben.

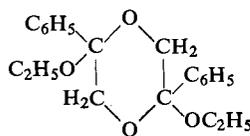
Auch die Solvolyse von Acetyl-benzoyl-carbinol-acetat (V b), das in Analogie zu R. DE NEUFVILLE und H. v. PECHMANN⁷⁾ durch Umsetzung von α -Chlor- α -benzoyl-aceton mit Kaliumacetat in guter Ausbeute oder in schlechter durch Umsetzung von Benzoylacetone mit Blei(IV)-acetat nach der Methode von O. DIMROTH und R. SCHWEIZER⁸⁾ gewonnen wurde, lieferte in nur 30-proz. Ausbeute Acetyl-benzoyl-carbinol (Va), eine Substanz, die P. KARRER, J. KEBRLE und U. ALBERS-SCHÖNBERG⁹⁾ bereits durch Einwirkung von Phthalmonopersäure auf Benzoylacetone erhalten haben. Als Nebenprodukte entstanden bei der Solvolyse von Acetyl-benzoyl-carbinol-acetat durch Abspaltung von zwei Acetylgruppen Benzoyl-carbinol sowie das gleichfalls bereits beschriebene¹⁰⁾ und kristalline 2.5-Diäthoxy-2.5-diphenyl-dioxan-(1.4) (VI).

Acetyl-benzoyl-carbinol wurde von uns als gelbe, leicht viskose Flüssigkeit erhalten, die mit Eisen(III)-chlorid und Titan(III)-chlorid positive Endiolreaktionen^{4, 5)} gab, Kupferacetat reduzierte und nach der Umsetzung mit Tillmans' Reagenz bei p_H 5 34 %, p_H 6 61 %, p_H 7 48 % und p_H 8 31 % Endiol enthält. Mit Phenylhydrazin erhielten wir das Pyrazolderivat VII, das sich auch aus der Acetoxyverbindung bei der analogen Umsetzung bildete. Durch Dehydrieren mit Selendioxyd entstand 1-Phenyl-butantrion-(1.2.3) (VIII), das das beschriebene 3-Monosemicarbazone⁶⁾ lieferte. Acetyl-benzoyl-carbinol, das in methanol. Lösung ein charakteristisches, der Endiolform zuzuordnendes Absorptionsmaximum bei 325 m μ zeigte, ist nur wenig beständig; bereits nach 1–2 Tagen beginnt die Zersetzung, und man kann das Auftreten von Benzoyl-carbinol nachweisen. P. KARRER und Mitarbb. haben Acetyl-benzoyl-carbinol als hellgelbe Kristalle beschrieben, deren Endiolgehalt bei 73 % lag. Obwohl wir viel Mühe darauf verwandten, gelang uns die Isolierung eines kristallinen Produktes nicht.

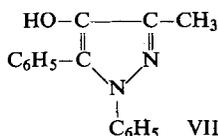


V (a–d)

- a: R = H, R' = CH₃
 b: R = CO · CH₃, R' = CH₃
 c: R = H, R' = C₆H₅
 d: R = CO · CH₃, R' = C₆H₅



VI



VII



VIII

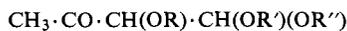
⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3375 [1890].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1375 [1923].

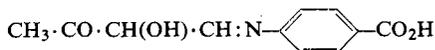
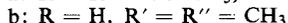
⁹⁾ Helv. chim. Acta 34, 1021 [1951]. ¹⁰⁾ V. FRITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 3032 [1895].

Dibenzoylcarbinol (Vc) ist schließlich bereits sowohl durch Einwirkung von Per- säure auf Dibenzoylmethan¹¹⁾ als auch durch saure Hydrolyse aus dem Acetat (Vd) dargestellt worden¹²⁾. Die Solvolyse des Acetats⁷⁾ mit 0.5 *n* äthanol. Salzsäure lieferte in 30-proz. Ausbeute das kristalline Carbinol, das ammoniakalische Silber- lösung, Fehlingsche Lösung, Selendioxyd und Jodlösung reduzierte. Tillmans' Reagenz lieferte bei *p*_H 5 Werte, die auf 98% Endiol hinwiesen. Die UV-Absorption in Methanol war von derjenigen der Acetylverbindung nur wenig verschieden und durch ein Maximum bei 250 m μ charakterisiert (nach KARRER und Mitarbb.¹¹⁾ in Äthanol bei 242 m μ).

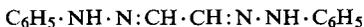
Schließlich haben wir noch versucht, ausgehend von β -Keto-butyraldehyd-acetal¹³⁾, zu der entsprechenden α -Hydroxyverbindung zu gelangen, die in naher Beziehung zu dem von G. HESSE und H. STAHL¹⁴⁾ kürzlich beschriebenen Hydroxydiacetyl steht. Durch Umsetzung mit Blei(IV)-acetat nach der Methode von O. DIMROTH und R. SCHWEIZER⁸⁾ erhielten wir das bereits von H. PLIENINGER und R. MÜLLER¹⁵⁾ be- schriebene Halbacylal IXa, das mit Semicarbazid ein gut kristallisiertes Semicar- bazon lieferte¹⁶⁾. Bei der Solvolyse in 0.2 *n* methanol. Salzsäure entstand in etwa 50-proz. Ausbeute das gesuchte α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (IXb) als gelbe Flüssigkeit; es wurden also beide Acetylgruppen abgespalten und die Acetalstruktur zurückgebildet. Die Substanz reduzierte Silbernitratlösung, Selen- dioxyd sowie Jodlösung und gab eine positive Endiolreaktion mit Eisen(III)-chlorid⁴⁾. Die Umsetzung mit Tillmans' Reagenz deutete bei *p*_H 5 auf 9%, *p*_H 6 auf 7%, *p*_H 7 auf 5% und *p*_H 9 auf 3% Endiol. Die UV-Absorption in methanol. Lösung zeigte ein Maximum bei 277 m μ , dessen Extinktion im Laufe der Zeit absank.



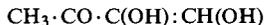
IX (a-b)



XI



X



XII

α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (IXb) lieferte beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure das Bis-phenylhydrazon des Glyoxals (X)¹⁷⁾ und gab mit *p*-Amino-benzoesäure in salzsaurer Lösung¹⁸⁾ die Schiffsche Base XI. Wurde IXb hydrolysiert, so entstand Monomethyl-reduktion (XII), das R. MÜLLER

11) P. KARRER, J. KEBRLE und R. M. THAKKER, *Helv. chim. Acta* **33**, 1711 [1950].

12) A. H. BLATT und W. L. HAWKINS, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 81 [1936]; H. v. EULER, H. HASSELQUIST und O. CEDER, *Liebigs Ann. Chem.* **581**, 198 [1953].

13) Vgl. W. FRANKE und R. KRAFT, *Angew. Chem.* **67**, 395 [1955].

14) *Chem. Ber.* **89**, 2424 [1956].

15) *Angew. Chem.* **68**, 618 [1956].

16) H. PLIENINGER und R. MÜLLER, *l. c.*¹⁵⁾, erhielten stattdessen mit Semicarbazid ein Pyrazolderivat.

17) H. v. PECHMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **30**, 2460 [1897].

18) Vgl. B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, *Chem. Ber.* **88**, 939 [1955].

und H. PLEININGER¹⁹⁾ kürzlich in gleicher Weise aus dem Halbacylal IXa dargestellt haben. Diese kristalline Verbindung reduzierte Silbernitrat- und Kupfersulfatlösung, gab die Endiolprobe mit Eisen(III)-chlorid⁴⁾ und entfärbte Tillmans' Reagenz sowie Jodlösung; bei der Umsetzung mit *p*-Amino-benzoesäure entstand die bereits aus IXb erhaltene Schiffsche Base XI, die sich bei schnellem Arbeiten gegen Phenolphthalein sehr genau als einbasige Säure titrieren ließ.

Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS AG. und den FARBERWERKEN HOECHST AG. sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diacetylcarbinol (II)

20.0 g *Diacetylcarbinol-acetat (I)* wurden in 70 ccm 0.5 *n* Äthanol. HCl 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen, wobei sich die Lösung gelb färbte. Anschließend wurden unter Stickstoff HCl, Äthanol und Essigester bei Zimmertemp. abgesaugt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert, wobei 3 Fraktionen erhalten wurden.

1. *Frakt.*: 3.1 g (21% d. Th.) *Diacetylcarbinol (II)* vom Sdp.₁₀ 63–65°, n_D^{20} 1.4538.

$C_5H_8O_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94

Gef. C 51.85 H 6.57 Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 120

Die intensiv gelbe Farbe der frisch destillierten Substanz verblaßte bald. Bei 1 stdg. Erhitzen mit 0.5 *n* Äthanol. KOH wurden 2 Äquivv. verbraucht (315.4 mg Subst.: gef. 10.65 ccm, ber. 10.85 ccm).

Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]: Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 213–214° (aus Aceton).

$C_{17}H_{16}N_8O_9$ (476.4) Ber. C 42.86 H 3.39 N 23.52 Gef. C 42.93 H 3.43 N 23.50

Die Lösung von 1.0 g *II* in 10 ccm Äthanol wurde mehrere Stdn. bei Zimmertemp. mit 0.5 g fein pulv. *Selendioxyd* geschüttelt und nach dem Absetzenlassen filtriert. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, 1.0 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 1.5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser zugefügt und das sich bald abscheidende *Bis-semicarbazon des Triketopentans (III)*⁶⁾ mehrfach aus Eisessig unter Kohlezusatz umkristallisiert. Schmp. 236–238° (Zers.).

$C_7H_{12}N_6O_3$ (228.2) Ber. C 36.84 H 5.30 N 36.83 Gef. C 37.06 H 5.48 N 36.37

2. *Frakt.*: 3.5 g nicht umgesetztes *Diacetylcarbinol-acetat (I)*, Sdp.₁₁ 87–89°, n_D^{20} 1.4416.

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.14 H 6.37

Gef. C 52.83 H 6.46 Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 152

Durch Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurde *1-[2,4-Dinitro-phenyl]-4-acetyloxy-3,5-dimethyl-pyrazol (IV)* als gelbe Nadeln vom Schmp. 205° (aus Essigester) erhalten.

$C_{13}H_{12}N_4O_6$ (320.3) Ber. C 48.75 H 3.78 N 17.50 Gef. C 48.76 H 3.92 N 17.55

Als *Nachlauf* ging ein gelbes, zähflüssiges Öl vom Sdp.₁ 90–96° über, wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt aus 2 Moll. *Diacetylcarbinol*.

$C_{10}H_{14}O_5$ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 56.53 H 6.10

Auf Reinigung und weitere Untersuchung wurde verzichtet.

¹⁹⁾ *Angew. Chem.* 69, 561 [1957].

Acetyl-benzoyl-carbinol (Va)

Acetyl-benzoyl-carbinol-acetat (Vb): In die 100° heiße Lösung von 60 g frisch geschmolzenem *Kaliumacetat* in 250 ccm Eisessig ließ man unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 65.4 g *α-Chlor-α-benzoyl-aceton* eintropfen und rührte bei 120° weitere 3 Stdn. Nach dem Erkalten wurde filtriert, i. Vak. eingeengt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Fast farb., viskose Flüssigkeit, die mit Eisen(III)-chlorid eine rotviolette Färbung gab und ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell reduziert. Sdp._{0.8} 123—124°, n_D^{20} 1.5286, Ausb. 60.5 g (83% d. Th.). Bei der Verseifung mit 0.5 *n* äthanol. KOH wurden 3 Äquivv. verbraucht (281.6, 295.8 mg Subst.: gef. 7.90, 8.20 ccm, ber. 7.65, 8.05 ccm).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.42 H 5.53

Acetyl-benzoyl-carbinol (Va): 22.0 g *Vb* wurden 35 Stdn. in 80 ccm 0.5 *n* äthanol. HCl bei Zimmertemp. stehengelassen. Von den ausgeschiedenen 3.4 g farblosen Kristallen wurde abfiltriert und i. Vak. unter Stickstoff eingeengt und fraktioniert, wobei nach einem Vorlauf von im Kühler erstarrendem *Benzoylcarbinol*, Schmp. 85°, *Acetyl-benzoyl-carbinol (Va)* als gelbes Öl vom Sdp.₁₁ 134—136°, n_D^{20} 1.5552, erhalten wurde. Ausb. 5.3 g (30% d. Th.).

$C_{10}H_{10}O_3$ (178.2) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 67.29 H 5.84

Bei der Verseifung mit 0.5 *n* äthanol. KOH wurden 2 Äquivv. verbraucht (300.3, 256.7 mg Subst.: gef. 6.65, 5.60 ccm, ber. 6.75, 5.75 ccm).

1.0 g *Va* wurde mit 2 ccm *Phenylhydrazin* in 7 ccm 50-proz. Essigsäure 30 Min. im Wasserbad erhitzt. Die nach dem Erkalten ausfallenden, farb. Prismen von *1.5-Diphenyl-4-hydroxy-3-methyl-pyrazol (VII)* wurden mehrfach aus verd. Methanol umkristallisiert. Schmp. 175°.

$C_{16}H_{14}N_2O$ (250.3) Ber. C 76.77 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.58 H 5.81 N 10.95

Die Lösung von 4.5 g *Va* in 30 ccm Äthanol wurde mit 1.4 g *Selendioxyd* mehrere Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach dem Absetzenlassen wurde filtriert, eingeengt und destilliert. Das beim Sdp.₁₀ 118—120° übergehende *1-Phenyl-butantrion-(1.2.3) (VIII)* roch noch nach Selen und wurde in das *Monosemicarbazon*⁶⁾ übergeführt; Schmp. 190° (aus Benzol).

$C_{11}H_{11}N_3O_3$ (233.2) Ber. C 56.64 H 4.75 N 18.02 Gef. C 56.62 H 4.90 N 18.08

Die beim Aufarbeiten des Solvolyseansatzes zunächst abfiltrierten, farb. Kristalle erwiesen sich als das bereits beschriebene¹⁰⁾ *Dioxanderivat VI*, Schmp. 194—195° (aus Dioxan); der Misch-Schmp. mit einem aus Benzoylcarbinol hergestellten Vergleichspräparat war ohne Depression.

$C_{20}H_{24}O_4$ (328.4) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.08 H 7.47

Dibenzoylcarbinol (Vc)

1.4 g *Dibenzoylcarbinol-acetat (Vd)*⁷⁾ wurden in 45 ccm 0.5 *n* äthanol. HCl gelöst, wobei alsbald Gelbfärbung zu beobachten war. Nach 24 Stdn. wurde das dunkelgelbe Gemisch i. Vak. bei Zimmertemp. eingeengt und der hinterbleibende Rückstand aus schwach salzsaurem, verd. Methanol umkristallisiert. Farb. zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 111—112° (aus Ligroin); Ausb. 0.48 g (40% d. Th.).

$C_{15}H_{12}O_3$ (240.3) Ber. C 74.98 H 5.03 Gef. C 74.81 H 5.12

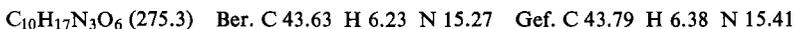
α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (IXb)

1-Methoxy-1,2-diacetoxy-butanon-(3) (IXa): 26.4 g β -Keto-butyraldehyd-dimethylacetal wurden mit 100 g Blei(IV)-acetat in 100 ccm Eisessig bei 60–65° gerührt, bis das Tetraacetat gelöst war und eine entnommene Probe auf Wasserzusatz kein Bleidioxid mehr abschied. Dann wurde i. Vak. weitgehend eingengt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Nach einem Vorlauf von unveränderter Ausgangssubstanz wurden 15.0 g (34% d. Th.) IXa vom Sdp.₁₀ 127–130°, n_D^{20} 1.4398, erhalten.

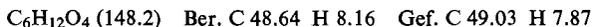


Die Substanz gibt eine hellrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion und verbraucht bei der Verseifung mit 0.5 *n* Äthanol. KOH 3 Äquiv. (439.0, 339.7 mg Subst.: gef. 12.3, 9.6 ccm, ber. 12.1, 9.4 ccm).

Löst man 1.0 g IXa in wenig Äthanol, gibt zu einer konz. wäßr. Lösung von 1.0 g Semicarbazid-hydrochlorid und fügt kurz darauf eine Lösung von 1.5 g Natriumacetat in wenig Wasser zu, so scheidet sich nach 1/2 Stde. das Semicarbazon aus. Schmp. 115–116° (aus Wasser); Ausb. 0.7 g (55% d. Th.).

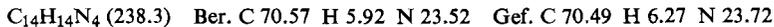


α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (IXb): 10.9 g IXa wurden in 35 ccm 0.2 *n* methanol. HCl gelöst. Bereits nach 15 Min. färbte sich die Lösung rötlich. Nach 30 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde das dunkelrotbraune, intensiv nach Essigester riechende Gemisch i. Vak. bei Zimmertemp. eingengt und der Rückstand destilliert. Bei anschließendem Fraktionieren über eine Vigreux-Kolonne wurden 4.0 g (54% d. Th.) IXb als gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 80–82°, n_D^{20} 1.4370, erhalten.

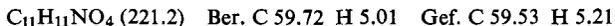


Bei der Verseifung mit 0.5 *n* Äthanol. KOH wurde 1 Äquiv. verbraucht (264.9, 335.9 mg Subst.: gef. 3.75, 4.65 ccm, ber. 3.58, 4.55 ccm).

Wurde 1.0 g IXb mit 1 ccm Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, so wurden gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 173–174° (aus verd. Aceton), erhalten, die im Gemisch mit Glyoxal-bis-phenylhydrazon (X)¹⁷ keine Schmp.-Depression zeigten.



Wurden 0.75 g IXb, in 30 ccm Wasser gelöst, zur Lösung von 0.7 g *p*-Amino-benzoesäure in 50 ccm Wasser und 4 ccm konz. Salzsäure gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, so schieden sich gelbe Kristalle der Schiffschen Base XI ab. Zers.-P. 210° (aus Wasser); Ausb. 0.8 g (72% d. Th.).



Die Schiffsche Base, die Silbernitrat reduziert und mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine bald verblassende, blauviolette Färbung gibt, läßt sich beim schnellen Arbeiten als einbasige Säure titrieren. 89.6, 93.1 mg XI, in 10 ccm Methanol gelöst, verbrauchten nach Zugabe von 10 ccm Wasser gegen Phenolphthalein 4.21, 4.28 ccm 0.1 *n* NaOH, ber. 4.05, 4.21 ccm.

2.0 g IXb blieben mit 15 ccm 0.2 *n* *p*-Toluolsulfonsäure 10 Stdn. bei 40° stehen. Dann wurden 6 g Bleiacetat, in wenig Wasser gelöst, zugefügt und i. Vak. bei Zimmertemp. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet; dann wurde filtriert, i. Vak. eingedampft und aus einem Bad von 40–50° bei 12 Torr sublimiert. Ausb. 0.5 g (36% d. Th.) Methylreduktion (XII) vom Schmp. 77°. 0.20 g des

nur wenig beständigen *Methylreduktions* wurden zur Identifizierung umgehend mit *p*-Aminobenzoessäure in die oben beschriebene *Schiffsche Base XI* übergeführt. Zers.-P. 210° (aus Wasser); Ausb. 0.36 g (83% d. Th.).

C₁₁H₁₁NO₄ (221.2) Ber. C 59.72 H 5.01 Gef. C 59.53 H 5.17

XII gab mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine bald verblässende Blaufärbung, die auf Zugabe von etwas festem Natriumacetat in ein beständiges Blauviolett überging. Silbernitratlösung wurde sofort, Kupfersulfatlösung nach 1/2 Min. reduziert. Jodlösung und Tillmans' Reagenz wurden entfärbt.

EUGEN MÜLLER und GERT RÖSCHEISEN

Das reaktive Verhalten von Tetraphenyläthandinitrium gegenüber aromatischen Halogenverbindungen

Aus dem Institut für Angewandte Chemie
und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 10. März 1958)

Tetraphenyläthandinitrium (TDNa) in Tetrahydrofuran reagiert mit aromatischen Halogenverbindungen je nach Art und Zahl der anwesenden Halogenatome sehr verschieden. Neben radikalischer Reaktionsweise findet man einen *o*-Wasserstoff-Metall- bzw. *o*-Halogen-Metall-Austausch. Die Fittig-Reaktion tritt praktisch nicht in Erscheinung.

Die von R. FITTIG¹⁾ beschriebene Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit Hilfe von Natrium wird der geringen Ausbeuten wegen in der präparativen organischen Chemie praktisch nicht benutzt. Es wurde nun mit Hilfe von Tetraphenyläthandinitrium (TDNa), das sich gegenüber Benzyl- und Allylhalogeniden wie „gelöstes Natrium“ verhält²⁾ und sehr energisch mit guten Ausbeuten unter Dimerisierung einwirkt, versucht, die Fittigsche Reaktion in homogener Phase auszuführen. Die Versuche, über die wir im nachstehenden berichten, führten aber nicht zur Dimerisierung, sondern zu ganz anderen Ergebnissen.

1) Liebigs Ann. Chem. **121**, 363 [1862]; **132**, 201 [1864].

2) E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, Chem. Ber. **90**, 543 [1957].

3) Vorläufige Mitteil. über die Umsetzung von Brombenzol mit TDNa: E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, Chemiker-Ztg. **80**, 101 [1956].

4) Ein Versuch dieser Art in absol. Äther ist bereits früher von W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463**, 15 [1928], kurz beschrieben worden. Die Autoren geben die Bildung von Biphenyl ohne weitere experimentelle Einzelheiten an.