

Äthyl-vinyl-äther so schnell (in ca. 40 Min.) eintropfen, daß die Temperatur weder zu- noch abnimmt. Man rührt noch 30 Min., neutralisiert nach dem Erkalten mit äthanol. Natrium-äthylatlösung und fraktioniert bei 0.6 Torr. Nach einem Vorlauf von 80 g XXII bei 80 bis 90° destillieren zwischen 130 und 135° 36 g XXIII. Ausb. 20 % d. Th. (bez. auf die eingesetzte Menge), 70 % d. Th. (bez. auf die umgesetzte Menge). n_D^{20} 1.4312.

$C_{16}H_{32}O_5$ (304.4) Ber. C 63.12 H 10.59 $3OC_2H_5$ 59.2 Gef. C 62.99 H 10.52 OC_2H_5 58.7

6.8-Diäthoxy-octansäure-(1)-äthylester (XXIV): 45 g XXIII werden in 200 ccm Methanol bei 185° und 250 at Wasserstoffdruck in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert, bis die *Wasserstoff*-Aufnahme beendet ist (ca. 10 Stdn.). Die Aufarbeitung (vgl. XIII) durch Destillation ergab 27 g XXIV vom Sdp._{0.2} 95–100°. n_D^{20} 1.4358.

$C_{14}H_{28}O_4$ (260.4) Ber. C 64.58 H 10.84 $2OC_2H_5$ 51.9 Gef. C 64.64 H 11.02 OC_2H_5 51.0

d,l-α-Liponsäure aus XXIV: Umsetzung von 27 g XXIV mit 145 g konz. *Jodwasserstoffsäure* und 60 g *Thioharnstoff*, Hydrolyse mit 94 g KOH in 250 ccm Wasser und übliche Aufarbeitung liefert 13 g (62 % d. Th.) *d,l-α-Liponsäure*.

HERMANN STETTER, ROBERT ENGL und HORST RAUHUT

Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, XVI¹⁾

Über die Japp-Klingemann-Reaktion bei monoalkylierten Dihydroresorcinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. Januar 1959)

Die Einwirkung von Aryldiazoniumsalzen auf verschiedene monoalkylierte Dihydroresorcine wurde untersucht. Dabei wurden im glatten Reaktionsverlauf δ -Keto- ϵ -arylhydrazono-carbonsäuren erhalten. Die gleiche Reaktion führte beim 2-Acetamino-dihydroresorcin infolge einer sekundär verlaufenden Wasserabspaltung zu einem Derivat des 1.2.4-Triazols, dessen Konstitution bewiesen wurde.

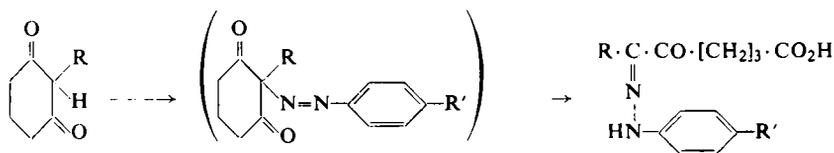
In der letzten Mitteilung dieser Reihe wurde die nitrosierende Spaltung von monoalkylierten Dihydroresorcinen zu δ -Keto- ϵ -oximino-carbonsäuren beschrieben. Das Ergebnis dieser Untersuchungen veranlaßte uns, die Einwirkung von Aryldiazoniumsalzen auf monoalkylierte Dihydroresorcine näher zu untersuchen. Die als Japp-Klingemann-Reaktion bekannte Einwirkung von Aryldiazoniumsalzen auf monoalkylierte β -Dicarbonylverbindungen²⁾ läßt hier ebenfalls eine Ringöffnung erwarten unter Bildung von δ -Keto- ϵ -arylhydrazono-carbonsäuren.

¹⁾ XV. Mitteil.: H. STETTER, R. ENGL und H. RAUHUT, Chem. Ber. 91, 2882 [1958].

²⁾ F. R. JAPP und F. KLINGEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2942 [1887]; s. a. H. HEINECKA, Chemie der β -Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950, S. 236.

Bei der Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6) (I) konnte die erwartete δ -Keto- ϵ -phenylhydrazono-önanthsäure (VI) glatt erhalten werden. Dagegen wurde bei Verwendung von 1-Benzyl-cyclohexandion-(2.6) (IV) ein abweichender Reaktionsverlauf beobachtet. Es wurde *N,N'*-Diphenyl-*C*-benzylformazan isoliert.

Bei Verwendung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumsalzen konnte auch in diesem Falle die erwartete 4-Oxo-5-[4-nitro-phenylhydrazono]-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1) (X) erhalten werden. Auch bei 1-Methyl- (I), 1-Propyl- (II), und 1-Allyl-cyclohexandion-(2.6) (III) und bei β -[2.6-Dioxo-cyclohexyl]-propionsäure (V) führt die Einwirkung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumsalzen ohne Schwierigkeiten zu den entsprechenden Säuren VII–IX und XI. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 80% der Theorie.



I: R = -CH₃

II: R = -C₃H₇

III: R = -CH₂·CH:CH₂

IV: R = -CH₂·C₆H₅

V: R = -CH₂·CH₂·CO₂H

VI: R = -CH₃, R' = -H

VII: R = -CH₃, R' = -NO₂

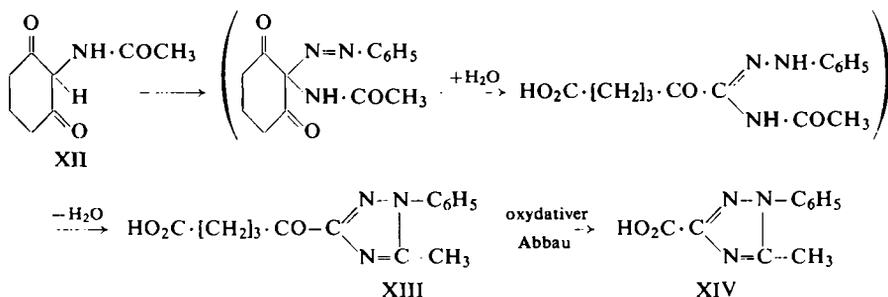
VIII: R = -C₃H₇, R' = -NO₂

IX: R = -CH₂·CH:CH₂, R' = -NO₂

X: R = -CH₂·C₆H₅, R' = -NO₂

XI: R = -CH₂·CH₂·CO₂H, R' = -NO₂

Von besonderem Interesse schien die Durchführung der Japp-Klingemann-Reaktion beim 2-Acetamino-dihydroresorcin (XII). Die nitrosierende Spaltung hatte hier zu einer δ -Ketocarbonsäure der 1.2.4-Oxdiazol-Reihe geführt³⁾. Bei analogem Reaktionsverlauf war bei der Einwirkung von Aryldiazoniumsalzen mit einer sekundär verlaufenden Wasserabspaltung zu einer δ -Ketocarbonsäure der 1.2.4-Triazol-Reihe zu rechnen.



Bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf XII wurde in 75 proz. Ausbeute eine kristallisierte Verbindung erhalten, deren Analysenwerte für das Vorliegen des erwarteten 1-Phenyl-5-methyl-3-[1-oxo-4-carboxy-butyl]-1.2.4-triazols (XIII) sprachen. Daß es sich tatsächlich um diese Verbindung handelte, konnte durch

³⁾ H. STETTER und K. HOEHNE, Chem. Ber. 91, 1344 [1958].

oxydativen Abbau bewiesen werden. Es wurde hierbei die bereits beschriebene⁴⁾ 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (XIV) erhalten. Die auf dem in der Literatur beschriebenen Wege hergestellte Säure zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Identität konnte außerdem durch den Vergleich der IR-Spektren sichergestellt werden.

Den FARBENFABRIKEN BAYER AG., Leverkusen, danken wir für die uns überlassenen Chemikalien. Ein weiterer Dank gilt dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Fonds der Chemie, für die gewährten Sachmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE^{4a)}

δ-Keto-ε-phenylhydrazono-önanthsäure (VI): 5 ccm frisch dest. Anilin werden unter Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure in 15 ccm Wasser gelöst und in der üblichen Weise durch Zugabe von 3.5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser diazotiert. Die Lösung des Diazoniumsalzes wird langsam tropfenweise einer Lösung von 6.3 g 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6) (I)⁵⁾ in 200 ccm 0.5 n NaOH unter Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe fällt eine gelbrote, feste Masse aus. Das neutrale Reaktionsgemisch wird schwach angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand dieses Ätherextraktes besteht aus einer gelbten Kristallmasse, die aus Benzol umkristallisiert werden kann. Ausb. 6.3 g (52 % d. Th.), Schmp. 121–123°.

$C_{13}H_{16}N_2O_3$ (248.3) Ber. C 62.84 H 6.50 N 11.28 Gef. C 63.23 H 6.50 N 11.36

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-Benzyl-cyclohexandion-(2.6) (IV): Eine Diazoniumsalzlösung, wie oben aus 3.8 g Anilin bereitet, läßt man unter Eiskühlung und Rühren langsam einer Lösung von 8 g 1-Benzyl-cyclohexandion-(2.6) (IV)⁶⁾ in 200 ccm 5-proz. Natronlauge zutropfen. Darauf wird angesäuert und der ausgefallene Niederschlag nach dem Trocknen mit Petroläther extrahiert. Dabei bleiben 6 g farblose Substanz ungelöst. Nach dem Umkristallisieren dieses Rückstandes aus Methanol/Wasser erhält man Kristalle vom Schmp. 184°, bei denen es sich um unverändertes Ausgangsmaterial handelt. Aus dem Petrolätherextrakt erhält man beim Einengen dunkelrote Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 127–129° schmelzen. Schmp., Analysenwerte und Eigenschaften zeigen, daß es sich hierbei um *N,N'*-Diphenyl-C-benzyl-formazan⁷⁾ handelt. Ausb. 1.0 g.

$C_{20}H_{18}N_4$ (314.4) Ber. N 17.82 Gef. N 18.01

δ-Keto-ε-[p-nitro-phenylhydrazono]-önanthsäure (VII): 9.5 g Natrium-p-nitrobenzol-anti-diazotat werden in 300 ccm Eiswasser gelöst, filtriert und die Lösung vorsichtig unter Kühlung mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die so erhaltene Suspension läßt man unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 5 g I in 100 ccm 10-proz. Natronlauge eintropfen, wobei eine tiefviolette Färbung auftritt. Die Reste der Suspension werden mit 100 ccm Wasser aus dem Tropftrichter herausgewaschen und zur Reaktionslösung gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei 0–10° filtriert man durch eine Glasfritte und säuert das Filtrat mit Salzsäure unter Rühren bis pH 4 an. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und getrocknet. Kleine, gelbe Nadeln (aus Tetrachloräthan). Ausb. 7.5 g (64 % d. Th.), Schmp. 223 bis 227°.

$C_{13}H_{15}N_3O_5$ (293.3) Ber. C 53.24 H 5.16 N 14.33 Gef. C 53.49 H 5.40 N 14.72

4) J. A. BLADIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1544 [1885]; E. BAMBERGER und P. DE GRUYTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2393 [1893].

4a) Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt und korrigiert.

5) H. STETTER, CH. BÜNTGEN und M. COENEN, Chem. Ber. 88, 79 Anm. [1955].

6) H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. 85, 1061 [1952].

7) H. VOSWINKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2486 [1903].

δ-Keto-ε-[p-nitro-phenylhydrazono]-pelargonsäure (VIII): 3.8 g *1-Propyl-cyclohexandion-(2.6)* (II)¹⁾, gelöst in 75 ccm 10-proz. Natronlauge, werden, wie im vorigen Beispiel beschrieben, mit 6 g *Natrium-p-nitrobenzol-antidiazotat*, 200 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure zur Reaktion gebracht. Die angesäuerte Lösung wird mit Äther extrahiert und der Rückstand des Ätherextraktes aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 5.6 g (71 % d. Th.), Schmp. 119–120.5°.

$C_{15}H_{19}N_3O_5$ (321.3) Ber. C 56.06 H 5.96 N 13.08 Gef. C 55.84 H 6.22 N 13.25

4-Oxo-5-[4-nitro-phenylhydrazono]-octen-(7)-carbonsäure-(1) (IX): 5 g *1-Allyl-cyclohexandion-(2.6)* (III)⁶⁾, gelöst in 100 ccm 10-proz. Natronlauge, werden wie oben mit einer Suspension von 7.6 g *Natrium-p-nitrobenzol-antidiazotat*, 300 ccm Wasser und 12 ccm konz. Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach dem Ausäthern der angesäuerten Lösung kristallisiert man den Rückstand des Extraktes aus Äthylchlorid um. Ausb. 7.4 g (70 % d. Th.), Schmp. 113–114°.

$C_{15}H_{17}N_3O_5$ (319.5) Ber. C 56.42 H 5.37 N 13.08 Gef. C 56.59 H 5.80 N 12.71

4-Oxo-5-[4-nitro-phenylhydrazono]-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1) (X): 10 g *1-Benzyl-cyclohexandion-(2.6)* (IV)⁶⁾, gelöst in 120 ccm 10-proz. Natronlauge, werden wie oben mit einer Suspension aus 12 g *Natrium-p-nitrobenzol-antidiazotat*, 400 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure zur Reaktion gebracht. Der Rückstand des Ätherextraktes wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 13.0 g (72 % d. Th.), Schmp. 149–151°.

$C_{19}H_{19}N_3O_5$ (369.4) Ber. C 61.75 H 5.19 N 11.38 Gef. C 61.62 H 5.51 N 11.18

δ-Keto-γ-[p-nitro-phenylhydrazono]-azelainsäure (XI): 18.5 g *β-(2.6-Dioxo-cyclohexyl)-propionsäure (V)*¹⁾, gelöst in einer Auflösung von 50 ccm Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser, werden wie oben mit einer Suspension aus 24 g *Natrium-p-nitrobenzol-antidiazotat*, 750 ccm Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure umgesetzt. Der beim Ansäuern ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus einem Dioxan/Wasser-Gemisch umkristallisiert, wobei man zur Entfernung eines roten Nebenproduktes die Kristalle mit Äther nachwäscht. Ausb. 22.8 g (65 % d. Th.), Schmp. 192°.

$C_{15}H_{17}N_3O_7$ (351.3) Ber. C 51.28 H 4.88 N 11.96 Gef. C 51.33 H 5.14 N 11.58

1-Phenyl-5-methyl-3-[1-oxo-4-carboxy-butyl]-1.2.4-triazol (XIII): Eine Lösung von 4.2 g frisch dest. *Anilin* in 10 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser werden in der üblichen Weise mit 3.2 g *Natriumnitrit*, gelöst in 20 ccm Wasser, diazotiert. Zu dieser Lösung gibt man eine Auflösung von 7.6 g *2-Acetamino-dihydroresorcin (XII)*³⁾ in 300 ccm Wasser und läßt unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 13 g wasserfreiem Natriumacetat in 250 ccm Wasser zutropfen. Nach 2 stdg. Rühren hat sich ein gelber Niederschlag gebildet, der abfiltriert, getrocknet und aus Äthylchlorid umkristallisiert wird. Ausb. 9.2 g (75 % d. Th.), Schmp. 149–150°.

$C_{14}H_{15}N_3O_3$ (273.3) Ber. N 15.38 Gef. N 15.13

Der *Methylester von XIII* wird mit Diazomethan in methanol. Lösung erhalten. Schmp. 93–94° (aus Ligroin).

$C_{15}H_{17}N_3O_3$ (287.3) Ber. C 62.70 H 5.96 N 14.63 Gef. C 62.65 H 6.45 N 14.84

Oxim von XIII: 0.5 g *XIII* werden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 0.4 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 1.0 ccm trockenem Pyridin läßt man die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Darauf entfernt man das Äthanol und Pyridin i. Vak. und versetzt den öligen Rückstand mit Wasser, wobei sich das Oxim nach mehreren Stdn. kristallin abscheidet. Es wird mehrmals aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 176–178°.

$C_{14}H_{16}N_4O_3$ (288.3) Ber. N 19.43 Gef. N 19.56

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (XIV): 5 g XIII werden in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 4 g Na_2CO_3 gelöst. Unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad läßt man nun eine Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser zutropfen, wobei man anfangs das Zutropfen jeweils unterbricht und abwartet, bis Entfärbung eingetreten ist. Nach 1 Stde. ist so der größte Teil der Permanganatlösung zugegeben. Der Rest wird schnell hinzugesetzt und die Mischung über Nacht in den Kühlschrank gestellt.

Man filtriert dann das Mangandioxyd-hydrat ab, reduziert überschüssiges Permanganat durch kurzes Erwärmen mit Alkohol, filtriert nochmals und engt die farblose Lösung i. Vak. auf 50 ccm ein. Bei vorsichtigem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fällt die Carbonsäure kristallisiert aus. Ausb. 2.3 g (62 % d. Th.), Schmp. 173–174° (Zers.) (aus Wasser), Lit.⁴⁾: Schmp. 177° (Zers.).

Eine Probe der Säure wurde mit Diazomethan in den Methylester übergeführt. Schmp. 101.5–102.5° (Ligroin), Lit.⁴⁾: Schmp. 101–105.5°.

XIV und der Methylester wurden nach der Lit.-Vorschrift⁴⁾ hergestellt. Beide erwiesen sich im Schmp. und im IR-Spektrum als völlig identisch mit den oben beschriebenen Produkten. Auf Grund dieser Befunde ist die Identität des oxydativen Abbauproduktes mit XIV gesichert.

MARGOT BECKE-GOEHRING und GÜNTER KOCH

Zur Kenntnis der Phosphornitrilchloride

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. Januar 1959)

Ölige Phosphornitrilchloride sind kettenförmig gebaut. Sie besitzen im Durchschnitt etwa $10 \text{ -- } \overset{\text{Cl}_2}{\text{N}} = \overset{\text{Cl}_2}{\text{P}} \text{ --}$ -Gruppen als Mittelgruppen und $\text{--} \overset{\text{Cl}_2}{\text{N}} = \overset{\text{Cl}_2}{\text{P}} \text{ -- Cl}$ bzw. $\text{--} \overset{\text{Cl}_2}{\text{P}} = \text{NH}$ als Endgruppen. Mit wenig Wasser gehen diese Polymeren in eine kautschukartige Substanz mit etwa 90 NPCl_2 -Gruppen über. Hydrolyse liefert Polymetaphosphimsäuren, Alkoholyse die entsprechenden Ester. Durch Umsetzen mit tert.-Butylat kann ebenfalls Polymetaphosphimsäure von je nach dem Ausgangsmaterial verschiedenem Polymerisationsgrad erhalten werden.

Von den Phosphornitrilchloriden, $(\text{NPCl}_2)_n$, sind bisher ein tri- und ein tetrameres sowie ein hochpolymeres, kautschukartiges bezüglich ihrer Struktur und ihrer chemischen Eigenschaften gut bekannt. Trimeres Phosphornitrilchlorid (I) stellt einen ebenen Sechsring dar¹⁾. Tetraphosphornitrilchlorid bildet in festem Zustand ein

¹⁾ L. O. BROCKWAY und W. M. BRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1551 [1943]; A. M. DE FICQUELMONT, M. MAGAT und L. OCHS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **208**, 1900 [1939]; J. V. IRIBARNE und D. G. DE KOWALEWSKI, J. chem. Physics **20**, 346 [1952]; L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3403 [1954].