

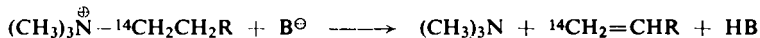
HELMUT SIMON und GERHARD MÜLLHOFER

Untersuchung der Bindungslösung des Wasserstoffs beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumhydroxyde durch Wasserstoff-Isotopeneffekte

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 5. Februar 1964)

Die Größe der bisher in der Literatur angegebenen Wasserstoff-Isotopeneffekte (IE) beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumhydroxyde des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ zeigen keine durchsichtige Abhängigkeit von R. — Wir fanden für die intramolekularen Tritium-IE für $\text{R} = \text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2(p)$ bei 60° 3.0, 2.9, ca. 4.2 und 8. Der Wasserstoff-IE ist um so größer, je leichter der Hofmann-Abbau erfolgt. Kleinen Wasserstoff-IE stehen große IE der C—N-Bindungslösung gegenüber. Es werden Schlußfolgerungen gezogen, wie weit die C—H-Bindungslösung im Übergangszustand erfolgt ist.

Wie wir kürzlich zeigen konnten, ist die Größe des ^{14}C -Isotopeneffekts (IE), und damit das Ausmaß der C—N-Bindungslösung im Übergangszustand beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumhydroxyde, eine Funktion von R¹⁾.



Wir fanden für $\text{R} = \text{H}$ bzw. CH_3 einen ^{14}C -IE ($k_{12\text{C}}/k_{14\text{C}}$) von 1.063 bzw. 1.074 und für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2(p)$ einen Wert von 1.034. Daß für elektronenanziehende Gruppen R die IE für die C—N-Bindungslösung kleiner sind als bei $\text{R} = \text{H}$, wurde, während unsere Arbeit im Druck war, auch von AYREY und Mitarbb.²⁾ mit Hilfe von ^{15}N -IE gezeigt. Die Autoren fanden für $k_{14\text{N}}/k_{15\text{N}}$ einen Wert von 1.017 bei $\text{R} = \text{H}$ und 1.009 bei $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$. Während der ^{14}C -IE der C—N-Bindungslösung bei $\text{R} = \text{CH}_3$ etwa die Hälfte des maximal zu erwartenden beträgt, ist nach unseren Befunden¹⁾ der Tritium-IE für die $\text{C}_\beta\text{—H}$ -Lösung nur $1/4$ — $1/5$ des maximal zu erwartenden IE.

Bereits 1927 äußerten W. HANHART und C. K. INGOLD³⁾ die Annahme, daß bei verschiedenen bimolekularen β -Eliminierungen die C—H- und die C—X-Bindungslösung nicht völlig synchron verlaufen müssen, sondern daß ihr Verhältnis variieren kann. Die unterschiedlichen ^{14}C - bzw. ^{15}N -IE machen es wahrscheinlich, daß dies auch für Verbindungen zutrifft, bei denen die gleiche Gruppe X austritt. Bereits vor einigen Jahren wurde experimentell gezeigt, daß die C—H-Bindungslösung im Übergangszustand mit der Art der austretenden Gruppe, dem Lösungsmittel und der angreifenden Base variieren kann. J. F. BUNNETT⁴⁾ gab über dieses erst in letzter Zeit u. a. von INGOLD, HUGHES und Mitarb.⁵⁾ eingehender diskutierte Konzept eine Übersicht.

¹⁾ H. SIMON und G. MÜLLHOFER, Chem. Ber. **96**, 3167 [1963].

²⁾ G. AYREY, A. N. BOURNS und V. A. VYAS, Canad. J. Chem. **41**, 1759 [1963].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1927**, 997.

⁴⁾ Angew. Chem. **74**, 731 [1962], Internat. Edit. **1**, 225 [1962].

⁵⁾ D. V. BANTHORPE, E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4054.

Es erhebt sich nun für die oben angegebene Reaktion die Frage nach der Abhängigkeit des Wasserstoff-IE von R. Hieraus sollten Schlüsse über das Ausmaß der Bindungslösung des β -ständigen Wasserstoffs im Übergangszustand gezogen werden können.

Die Größe des primären Wasserstoff-IE kann bekanntlich zwischen sehr weiten Grenzen schwanken. Es sind z. B. für k_H/k_D Werte zwischen 1.15 und 16 gemessen worden. Nach F. H. WESTHEIMER⁶⁾ hat der Wasserstoff-IE bei einer gegebenen Reaktion dann eine maximale Größe, wenn bei einem Wasserstoffübergang von C nach B im Übergangszustand ($C \cdots H \cdots B$) die Kraftkonstanten der beiden Valenzschwingungen gleich sind. In diesem Fall kann man annehmen, daß die Schwingungen völlig symmetrisch sind und der Unterschied der Nullpunktenergien von $C \cdots H \cdots B$ und $C \cdots \overset{*}{H} \cdots B$ Null wird, da die Schwingungsfrequenz davon unabhängig ist, ob H oder $\overset{*}{H}$ im Übergangszustand vorhanden sind. In diesem Fall kann sich der Unterschied der Nullpunktenergien des Grundzustands voll auswirken. Wird der Übergangszustand unsymmetrisch, d. h., ist H noch näher an C ($C \cdots H \cdots B$) oder bereits weiter an B ($C \cdots H \cdots B$), dann nimmt H auch an der Schwingung teil, und die Nullpunktenergie des Übergangszustandes ist für H höher als für $\overset{*}{H}$. Damit wirkt sich der Energieunterschied des Grundzustandes weniger aus und der IE wird geringer. Anders ausgedrückt heißt dies, daß der Wasserstoff-IE zunächst bis zu einem Maximum ansteigt („Halblösung“) und dann wieder abnimmt⁷⁾.

In der Literatur findet man eine Reihe von Wasserstoff-IE bei E2-Eliminierungen vom Typ des Hofmann-Abbaus. V. J. SHINER und M. L. SMITH⁸⁾ bestimmten die IE k_H/k_D für Trimethyl-äthyl-ammoniumhydroxyd durch Abbau einer Mischung von $(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-CH_2CH_3OH^\ominus$ und $(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-CH_2CD_3OH^\ominus$ bei 137° zu 3.90 ± 0.5 . Durch Vergleich der k_H/k_D -Werte bei den Eliminierungsreaktionen für $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -Hexadeutero-isopropylbromid (6.7), 1-Brom-2-phenyl-propan-[2-d] (7.5) bei 25° und von Trimethyl-äthyl-[β -d₃]-ammoniumhydroxyd (ca. 10, umgerechnet auf 25°) schließen die Autoren auf zunehmenden Carbanion-Charakter des Übergangszustandes. E. M. HODNETT und J. FLYNN⁹⁾ fanden für $(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-CH_2CH_2C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ bei 100° für k_H/k_T einen Wert von 7.4. Wir erhielten für Trimethyl-propyl-[β -T]-ammoniumhydroxyd 2.9. Vergleicht man alle bisher gemessenen Wasserstoff-IE, indem man sie auf 60° und k_H/k_T umrechnet, so ergibt sich *keine* durchsichtige Abhängigkeit der Größe k_H/k_T von R (siehe Tab. 1). Der für R = C₆H₅ gefundene Wert¹⁰⁾ sollte nicht tiefer liegen als der für R = H⁸⁾ und C₆H₄ · NO₂(p)⁹⁾, sondern dazwischen. Der von uns¹⁾ für R = CH₃ gefundene Wert war nur sinnvoll im Vergleich mit R = C₆H₅ und C₆H₄ · NO₂(p), da sich der Wert für R = H nicht stark von R = CH₃ unterscheiden sollte. Für letzteres sprechen auch die ähnlichen ¹⁴C-IE. AYREY, BOURNS und Mitarb.²⁾ verglichen den von SHINER und SMITH⁸⁾ gefundenen Wert für R = H mit dem von SAUNDERS und EDISON¹⁰⁾ bestimmten IE für R = C₆H₅ und kamen zu dem Schluß, daß beim Hofmann-Abbau im Übergangszustand das Proton von Trimethyl-alkyl-ammoniumhydroxyden etwa zur Hälfte (großer IE) und im Falle der β -Phenäthyl-Verbindung schon sehr weitgehend gelöst ist.

⁶⁾ Chem. Reviews **61**, 265 [1961].

⁷⁾ Eine etwas andere Betrachtungsweise, die im allgemeinen zu den gleichen Schlußfolgerungen führt, siehe bei J. BIGEISEN, Symposium on Mass Effects in Chemistry and Biology, Symposium der Int. Atomic Energy Agency Wien 1963. Pure and appl. Chem., im Druck.

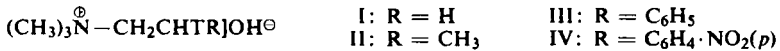
⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 4095 [1958].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 2300 [1957].

¹⁰⁾ W. H. SAUNDERS und D. H. EDISON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 138 [1960].

Aufgrund der Lösungsmittel-Isotopeneffekte von DO^\ominus in D_2O und HO^\ominus in H_2O beim Abbau von $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{J}^\ominus$ kommen L. J. STEFFA und E. R. THORNTON¹¹⁾ zu dem gleichen Resultat für die Phenäthylverbindung.

Zur Klärung der Verhältnisse bestimmten wir daher die Größe der Tritium-IE beim Hofmann-Abbau der quartären Ammoniumbasen I–IV (für II von uns bereits in anderem Zusammenhang bestimmt) unter weitgehend vergleichbaren Bedingungen.



METHODIK

Trimethyl-äthyl- $[\beta\text{-T}]$ -ammoniumjodid wurde aus Trimethylamin und Äthyljodid- $[\beta\text{-T}]$ gewonnen¹²⁾. Die Darstellung von II bzw. IV erfolgte nach l. c.¹⁾ bzw.⁹⁾. Zur Gewinnung von III wurde die Methylengruppe von Phenylelessigsäure durch Erhitzen in stark alkalischem Tritiumwasser durch Austausch markiert und die Phenylelessigsäure- $[\alpha\text{-T}]$ nach W. H. SAUNDERS und D. H. EDISON¹⁰⁾ in III übergeführt. Durch milde alkalische Permanganatoxydation der Phenylelessigsäure zu Benzoesäure wurde festgestellt, daß das Tritium nur in der Methylengruppe fixiert war. (Abbaumethoden und Kontrollversuche siehe auch l. c.¹⁾.) Zur Bestimmung des intramolekularen IE wurde I bei 130° in Triäthylenglykol und bei 60° in Form des Basenhydrats vollständig abgebaut und das gereinigte und getrocknete Äthylen manometrisch gemessen. Anschließend verbrannte man einen Teil der Proben und bestimmte das Kohlendioxid quantitativ. Die Tritiumanalyse erfolgte nach Reduktion des Verbrennungswassers (Zweistufenanalyse)¹³⁾. Andere Proben wurden direkt der Tritiumanalyse unterworfen¹³⁾.

Wie wir bereits gezeigt haben¹⁾, ist der Protonenaustausch in der α -Stellung von I unter Abbaubedingungen vernachlässigbar, so daß das aus der β -Stellung eliminierte Tritium über das gebildete Tritiumwasser nicht in die α -Stellung gelangt. Zur Bestimmung des sekundären IE wurden 4 aufeinanderfolgende Äthylenfraktionen bis zu einem Gesamtumsatz von 25.2% aufgefangen und analysiert. Von III wurde lediglich der kinetische IE durch Messung des Umsatzes (gravimetrische Bestimmung des nicht umgesetzten III als Tetraphenylborat), der molaren Radioaktivität des Ausgangsmaterials und der des nicht umgesetzten Materials bestimmt. Von IV wurde der intramolekulare und kinetische IE bestimmt. Zur Bestimmung des intramolekularen IE muß zu 100% abgebaut werden. Um hierbei die Polymerisation des Nitrostyrols zu vermeiden, wurde die methanolische Reaktionslösung mit wenig Wasser versetzt, mit n-Hexan überschichtet und während des Abbaus heftig gerührt. Das Nitrostyrol ging ohne merkliche Polymerisation in die Hexanphase und konnte anschließend bromiert werden.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **85**, 2680 [1963].

¹²⁾ F. WEYGAND, H. DANIEL und H. SIMON, Liebigs Ann. Chem. **654**, 111 [1962].

¹³⁾ H. SIMON, H. DANIEL und J. F. KLEBE, Angew. Chem. **71**, 303 [1959]; ausführliche Beschreibung: H. SIMON und F. BERTHOLD, Atomwirtschaft **7**, 498 [1962].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tab. 1 sind die von uns bestimmten Tritium-IE und die dabei angewandten Bedingungen wiedergegeben. Diese IE und alle uns aus der Literatur bekannten Werte sind in Spalte 4 für 60° angegeben und, soweit nötig, auf $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ umgerechnet^{a)}.

Tab. 1. Wasserstoff-Isotopeneffekte beim Hofmann-Abbau verschiedener quartärer Ammoniumhydroxyde

$(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R} \overset{\ominus}{\text{X}}$	Temperatur und Abbaubedingungen	Isotopeneffekt	umgerechnet auf 60° bzw. von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ auf $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$
Trimethyl-äthyl-[β-T]-ammoniumhydroxyd (I)	60° Vakuum	kinetischer 1.60 ^{a)} ± 0.05 intramol. 3.0 ^{b)} ± 0.20 sekundärer 1.26 ^{c)} ± 0.03	3.0
Trimethyl-äthyl-[β-T]-ammoniumhydroxyd (I)	130° Triäthylenglykol	intramol. 1.23 ^{b)} ± 0.03	2.8
Trimethyl-propyl-[β-T]-ammoniumhydroxyd (II)	60° Vakuum	kinetischer 2.0 ^{d)} ± 0.1 intramol. 2.86 ^{d)} ± 0.08 sekundärer 1.33 ± 0.02	2.86
Trimethyl-β-phenäthyl-[β-T]-ammoniumhydroxyd (III)	60° basisches Methanol	kinetischer 1.9 ± 0.1 intramol.	4.2 ^{e)}
Trimethyl-[p-nitro-β-phenäthyl]-[β-T]-ammoniumhydroxyd (IV)	22° basisches Methanol	kinetischer 2.2 ± 0.2 intramol. 13.5 ^{f)} ± 4 sekundärer 1.18 ± 0.06	8 ± 1.6
Trimethyl-äthyl-[β-d ₃]-ammoniumhydroxyd ⁸⁾	137° Äthylenglykol	3.9 ± 0.5	14
Trimethyl-β-phenäthyl-[β-d ₂]-ammoniumhydroxyd ¹⁰⁾	50° basisches Äthanol	2.98 ± 0.08	3.9
Trimethyl-[p-nitro-β-phenäthyl]-[β-T]-ammoniumjodid ⁹⁾	100° Phosphatpuffer, pH 7	kinetischer 2.03 ± 0.11 intramol. 7.4 ± 2.8 sekundärer 1.15 ± 0.06	12 ± 4

a) Ber. aus dem intramolekularen und dem sek. kinetischen Isotopeneffekt.

b) 5 Messungen von 2 verschiedenen Experimenten.

c) 3 Bestimmungen.

d) Mittelwert von 4 Bestimmungen.

e) Mittelwert von 2 Bestimmungen.

f) Mittelwert von 3 Bestimmungen.

Der für I gefundene IE ist dem für II sehr ähnlich. Wie der unter 2 verschiedenen Bedingungen durchgeführte Abbau von I zeigt, ist es offensichtlich für die Größe des IE nicht wesentlich, ob der Abbau in Form des Basenhydrats im Vakuum erfolgt oder

*¹⁾ Die Umrechnung der Deuteriumwerte erfolgte nach der von SWAIN und Mitarbb.¹⁴⁾ angegebenen Beziehung $k_{\text{H}}/k_{\text{T}} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}^{1.44}$. Zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen IE wurde die Temperaturabhängigkeit der aus theoretischen Ansätzen berechneten maximalen IE berechnet. Die experimentell gefundenen Werte wurden dann proportional zu der Temperaturabhängigkeit der Maximalwerte umgerechnet. Die durch einen eventuell vorhandenen Tunneleffekt herrührende geringe Ungenauigkeit dieses Verfahrens spielt bei diesem Vergleich keine Rolle.

¹⁴⁾ C. G. SWAIN, E. C. STIVERS, J. F. REUWER JR. und L. J. SCHAAD, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5885 [1958].

in Triäthylenglykol. Der für I bei 130° gefundene Wert von 1.23 ergibt bei der Umrechnung auf 60° einen Wert von 2.8. Der für Trimethyl-äthyl- $[\beta\text{-d}_3]$ -ammoniumhydroxyd gefundene D-IE⁸⁾ entspricht einem T-IE von 14 und ist damit wesentlich größer als der von uns gefundene Wert *). Der von uns für III ermittelte kinetische IE von 1.9 ergibt mit einem angenommenen sekundären IE von 1.2 (Mittelwert des sekundären IE von I und IV) einen intramolekularen IE, der nahe bei dem von SAUNDERS und EDISON¹⁰⁾ angegebenen liegt. Der bei 22° gefundene T-IE für IV ist mit 13.5 sehr hoch und dürfte etwa der „Halbbindungslösung“ entsprechen. Der Wert stimmt mit dem von HODNETT und FLYNN⁹⁾ beim Abbau von IV (100°, Phosphatpuffer, pH 7) gefundenen befriedigend überein.

Damit ergibt sich eine vernünftige Abhängigkeit zwischen R und dem Wasserstoff-IE. Er nimmt zu in der Reihenfolge $R = \text{CH}_3$, $R = \text{H}$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)$. Da dies gleichzeitig die Reihenfolge zunehmender Leichtigkeit des Hofmann-Abbaus ist¹⁵⁾, kann man auch sagen, je leichter der Hofmann-Abbau erfolgt, desto größer ist der Wasserstoff-IE.

Der völlig aus der Reihe fallende Wert von I. c.⁸⁾ kann nur durch einen experimentellen Fehler bedingt sein. Damit stimmt aber auch die von AYREY und Mitarbb.²⁾ gemachte Annahme nicht, daß im Falle der Äthylverbindung der Protonenübergang auf die angreifende Base etwa zur Hälfte und bei der Phenäthylverbindung schon sehr weit erfolgt ist. Es ist vielmehr so, daß bei IV mit dem stark negativen *p*-Nitrophenyl-Rest im Übergangszustand etwa die „Halblösung“ erfolgt ist. Es erhebt sich jetzt die Frage, ob die C—H-Bindungslösung im Falle von I und II bereits weiter fortgeschritten ist als bei III und IV.

Vergleicht man die Wasserstoff-IE mit unseren kürzlich mitgeteilten ¹⁴C-IE für die C—N-Bindungslösung bei Trimethyl-äthyl- $[\alpha\text{-}^{14}\text{C}]$ - (1.06), Trimethyl-propyl- $[\alpha\text{-}^{14}\text{C}]$ - (1.074) und Trimethyl- $[p\text{-nitro-}\beta\text{-phenäthyl}]$ - $[\alpha\text{-}^{14}\text{C}]$ -ammoniumhydroxyd (1.03), so sieht man weiter, daß beim Hofmann-Abbau einem großen Wasserstoff-IE ein kleiner Kohlenstoff-IE gegenübersteht.

Macht man die Annahme, daß die Summe der Bindungslösungen (C—N- und C—H-Bindung) im Übergangszustand bei den verschiedenen Verbindungen etwa gleich ist, so liegt unter Berücksichtigung der ¹⁴C- und ¹⁵N-Isotopeneffekte²⁾ der Schluß nahe, daß bei den Alkylverbindungen die C—H-Bindungslösung im Übergangszustand noch nicht weit fortgeschritten ist.

Es ist nämlich anzunehmen, daß ein Rest R, der die Abspaltung eines Protons erleichtert (relative Verschiebung der E2-Eliminierung zu einem Übergangszustand mit Carbanion-Charakter), das Ablösen einer unter Mitnahme des Elektronenpaares austretenden Gruppe erschweren sollte und umgekehrt.

Den Sachverhalt kann man sich auch wie folgt erklären: Eine sich ausbildende negative Ladung am β -C-Atom kann durch eine Alkylgruppe nicht stabilisiert wer-

*) Zu einem geringen Teil läßt sich diese Diskrepanz dadurch erklären, daß der Deuteriumwert keinen wirklich intramolekularen IE darstellt, sondern es wird die Geschwindigkeitskonstante (k_{H}) einer C—H-Spaltung an einer CH_3 -Gruppe mit der k_{D} einer CD_3 -Gruppe verglichen, wodurch der k_{D} -Wert aufgrund des doppelten sekundären IE der zwei weiteren D-Atome in der Methylgruppe zu klein wird.

¹⁵⁾ A. C. COPE, Organic Reactions, Vol. XI, John Wiley & Sons Inc., New York 1960.

den, und unter dem Einfluß der positiven Ladung am Stickstoff erfolgt die irreversible Elektronenverschiebung zu den Produkten bereits nach geringer C—H-Bindungslösung. Im Falle der Arylreste dagegen kann die entstehende negative Ladung besser stabilisiert werden, wodurch das Proton sich weiter entfernen kann, bevor es zu dem irreversiblen Elektronenübergang kommt.

Diese aus den I^E gezogenen Schlußfolgerungen stehen im Gegensatz zu der von BUNNETT⁴⁾ sowie von INGOLD und Mitarbb.⁵⁾ geäußerten Annahme, daß beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumbasen die C—H-Bindungslösung im Übergangszustand schon relativ weit fortgeschritten ist.

Diese Untersuchungen wurden durch ein Stipendium des MINISTERIUMS FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG und durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken. Unser Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. F. WEYGAND für seine großzügige Förderung der Arbeiten. Fräulein H. PFLAUMER führte zahlreiche Isotopenanalysen mit großer Sorgfalt aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Radioaktivitätsanalysen, Reinigung und Reinheitskriterien der markierten Verbindungen, Herstellung des quartären Ammoniumhydroxyds I, Kontrollversuche zum Abbau von I ohne Lösungsmittel im Vakuum, siehe die entsprechenden Versuche für die Propylverbindung in I. c.¹⁾

2. *Abbau von I**: Die experimentellen Einzelheiten und die Meßergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Der Abbau i. Vak., die Reinigung des Äthylens sowie dessen Abfüllung zur Analyse wurden in einer Vakuumapparatur durchgeführt^{**)}. Die mengenmäßige Bestimmung des Äthylens erfolgte in einem mit Manometer verbundenen geeichten Volumen. Zur Kontrolle verbrannte man verschiedentlich Äthylenproben und bestimmte das gebildete Kohlendioxyd. Zum Abbau in Triäthylenglykol wurden die Reaktionslösungen in zugeschmolzenen Glasrohren erhitzt, die anschließend in der Vakuumapparatur geöffnet wurden.

3. *Darstellung von III*: 12.2 g *Phenyllessigsäure* wurden in 10 ccm 30-proz. Natronlauge, die 8 mC *Tritiumwasser* enthielt, 18 Std. in einem zugeschmolzenen, dickwandigen Glasrohr auf 100° erhitzt. Die Permanganatoxydation eines Teils der passend verdünnten Phenyllessigsäure in 1.5 n NaOH ergab eine Benzoesäure, die völlig frei von Tritium war. Die Überführung in III erfolgte nach I. c.¹⁰⁾. Radioaktivität des III-Tosylats $1.15 \cdot 10^3$ ipm/ μ Mol, des Dimethyl- β -phenäthyl-aminpikrats $1.16 \cdot 10^3$ ipm/ μ Mol, des III-Bromids $1.13 \cdot 10^3$ ipm/ μ Mol, des III-Tetraphenylborats 1.14 und 1.13 ipm/ μ Mol.

4. *Abbau von III*: Es wurden z. B. 433.9 mg (1.770 mMol) *III-Bromid* in 2.0 ccm Methanol und 0.3 ccm 6 n NaOH 454 Min. auf $60 \pm 0.5^\circ$ erhitzt. Die nicht umgesetzte Base wurde gravimetrisch mit Natriumtetraphenylborat bestimmt. Umsatz 50.7%.

5. *Abbau von IV*: Die experimentellen Einzelheiten und die Meßergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Bei den ersten beiden Versuchen wurde während des Abbaus stark gerührt. Die Bromierung des entstandenen *p*-Nitro-styrols erfolgte nach I. c.⁹⁾. Schmp. des *p*-Nitrostyrolidibromids nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 72°.

*) Wir danken Herrn Dr. H. DANIEL¹²⁾ für diese Verbindung.

***) Ähnlich der von uns beschriebenen Apparatur zur Analyse ¹⁴C-markierter Verbindungen¹³⁾.

Tab. 2. Hofmann-Abbau von Trimethyl-äthyl-[β -T]-ammoniumhydroxyd

Reaktionsbedingungen	Umsatz (%)	Zeit (Min.)	Radioaktivität (ipm/ μ Mol)
je ca. 1 mMol	—	—	379.0 ^{a)} ; 381.7 ^{b)} ; 377.8 ^{b)}
60° \pm 0.5; 10 ⁻² Torr	98.8 ^{c)}	113	323.7 ^{d)} ; 325.7 ^{d)}
60° \pm 0.5; 10 ⁻² Torr	99.1 ^{c)}	170	331.2; 321.4
60° \pm 0.5; 10 ⁻² Torr	2.3—7.5	—	199.3
60° \pm 0.5; 10 ⁻² Torr	7.5—16.3	—	206.8
60° \pm 0.5; 10 ⁻² Torr	16.3—25.3	—	207.7
0.877 mMol I in 1 ccm Triäthylenglykol; 130°	96.4 ^{e)}	465	268.2; 267.9
1.780 mMol I in 1 ccm Triäthylenglykol; 130°	95.8 ^{e)}	840	270.3; 271.3

a) Radioaktivität des Tetraphenylborats aus dem Jodid.

b) Radioaktivität des Tetraphenylborats aus gefriergetrocknetem Ammoniumhydroxyd I.

c) Der nicht ganz vollständige Abbau wird durch Spuren von Silberoxyd vorgetäuscht.

d) 0.090 mMol Äthylen ergaben 0.181 mMol CO₂.

e) Der nicht ganz vollständige Abbau wird durch Spuren von Trimethylamin vorgetäuscht.

Tab. 3. Hofmann-Abbau von Trimethyl-[*p*-nitro- β -phenäthyl]-[β -T]-ammoniumhydroxyd

Reaktionsbedingungen	Umsatz (%)	Zeit (Min.)	Radioaktivität (ipm/ μ Mol)
—	—	—	1141 ^{a)} ; 1129 ^{a)}
1.197 mMol IV-Jodid in 14 ccm CH ₃ OH, 7.4 mMol Na-Methylat, 0.5 ccm H ₂ O, 10 ccm n-Hexan, 22°	100	90	1051 ^{b)}
0.993 mMol IV-Jodid in 14 ccm CH ₃ OH, 7.4 mMol Na-Methylat, 0.5 ccm H ₂ O, 10 ccm n-Hexan, 22°	100	287	1083 ^{b)} ; 1059 ^{b)} 1060 ^{b)}
1.59 mMol IV-Jodid in 30 ccm CH ₃ OH, 1.12 mMol Na-Methylat, 22°	62.4	900	1940 ^{a)} ; 1936 ^{a)}

a) Tetraphenylborat. b) *p*-Nitro-styroidibromid.