

**195. Zur Kenntnis der Trimethylelessigsäure.
Herstellung und Abbau des Pivalinsäure-azides¹⁾**

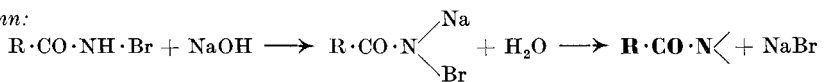
von **Arthur Bühler** und **Hans Eduard Fierz-David**.

(22. X. 43.)

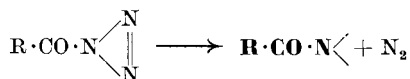
Über den *Hofmann*'schen und *Curtius*'schen Abbau von Carbonsäuren und über die dabei auftretende Umlagerung existiert eine umfangreiche Literatur. Wenn man jedoch diese verschiedenen Publikationen, bzw. die dabei erwähnten Hypothesen über den eigentlichen Reaktionsmechanismus mit den bis heute bekannt gewordenen Tatsachen vergleicht, so halten schliesslich nur ganz wenige Theorien solchen kritischen Betrachtungen stand. Das heisst jedoch nicht, dass diese Theorien tatsächlich das Wesentliche dieser Umlagerungserscheinung, nämlich den Mechanismus selber, wirklich klären. Im Gegenteil, denn diese wenigen Theorien, die nur mit Hilfe von Analogieschlüssen aufgestellt worden sind, haben ihre Gültigkeit eigentlich einzig aus dem Grund bewahren können, weil ihre Widerlegung infolge experimenteller Schwierigkeiten bis heute nicht gelungen ist. Umgekehrt konnten jedoch auch keine positiven Beweise erbracht werden, so dass diese Annahmen, obwohl sie heute allgemein Gültigkeit besitzen, doch nur als Notbehelfe anzusehen sind und als solche nicht befriedigen können.

Aus der Fülle von Hypothesen über den Abbau nach *Hofmann* und nach *Curtius*, die mit valenzchemischen Hilfsmitteln aufgestellt worden sind, bleiben bei kritischer Betrachtung schliesslich nur die Annahmen von *J. Stieglitz*²⁾ und von *G. Schroeter*³⁾, bestehen, welche das Gemeinsame der beiden Umlagerungen im Auftreten eines Zwischenproduktes mit monovalentem Stickstoff sehen, was sie wie folgt formulieren:

Hofmann:



Curtius



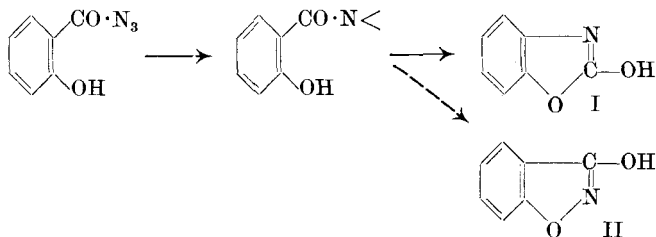
Die Umlagerung des nach diesen Forschern intermediär auftretenden Bruchstückes $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \langle$ ins fassbare Isocyanat von der

¹⁾ Der vorliegende Beitrag ist ein kurzer Auszug aus der Dissertation von *A. Bühler*, Zürich 1943. An jener Stelle findet sich eine kritische Betrachtung der gesamten, uns zugänglichen Literatur über den *Hofmann-Curtius*'schen Abbau, so dass wir uns hier auf die notwendigsten Zitate beschränken durften.

²⁾ *Am.* **18**, 751 (1896); *Am. Soc.* **36**, 272 (1914).

³⁾ *B.* **42**, 2337 (1909).

Formel $R \cdot N=C=O$, schreiben sie dem „Valenzausgleichungsbestreben“ des monovalenten Stickstoffes zu. In der Folge wurde denn auch versucht, diesen radikalartigen Rest mit dem monovalenten Stickstoff nachzuweisen, was möglich sein sollte, sei es durch einfaches Isolieren des Radikals bei der Zersetzung, sei es durch eine andersartige Bindung, die Einblick in die Reihenfolge der Atome gewährt. *Stieglitz*¹⁾ glaubte eine Zeitlang bei der Zersetzung von Hydrazobenzol durch Geschwindigkeitsmessung die Existenz von Phenylimid $C_6H_5 \cdot N <$ nachgewiesen zu haben, was sich in der Folge jedoch als Irrtum erwies. *H. Lindemann* und *W. Schultheis*²⁾ haben Versuche unternommen, die Gruppierung $-CO \cdot N <$ bei ihrem Entstehen dadurch abzufangen, dass sie ihr Gelegenheit boten, sich in anderer Weise zu stabilisieren. Steht z. B. in einem aromatischen Säureazid in Ortho-Stellung zur $-CO \cdot N_3$ -Gruppe eine phenolische Hydroxylgruppe, so hat das entstehende Radikal die Möglichkeit, damit ein Isoxazol-Derivat zu bilden. *Lindemann* fand jedoch, dass Salicylsäure-azid nur Benzoxazol I und keine Spur von Oxy-3-benzisoxazol II liefert:



Auch bei Versuchen mit Oxymethyl-2-benzoesäure, o-Oxyphenyl-essigsäure und Phtalsäure ist es ihm nie gelungen, den Rest $-CO-N <$ irgendwie festzulegen. Daraus schliesst er:

„Wenn dieser Rest überhaupt auftritt, muss seine Umlagerung in die Gruppierung $-N=C=O$ mit ausserordentlicher Geschwindigkeit erfolgen.“

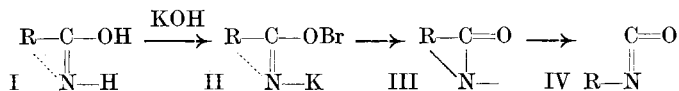
Eine andere Deutung gaben *E. Beckmann* und *E. Correns*³⁾, als sie m-Brombenzamid dem Abbau mit Alkalihypobromit unterwarfen. Brom dirigiert bekanntlich ausschliesslich nach Ortho- und Para-Stellung. Wenn also tatsächlich eine Spaltung eintritt, so sollten die dirigierenden Kräfte des Broms die darauf folgende Anlagerung des Restes $-CO-N <$ bzw. $-NH_2$ so lenken, dass ausschliesslich o- und p-Bromanilin entsteht. In Wirklichkeit wurde nur m-Bromanilin erhalten. Das deutet nach *Beckmann* darauf hin, dass schon vor der Wanderung des Phenylrestes an den Stickstoff, zwischen demselben und dem m-ständigen Kohlenstoffatom des Bromphenyls eine nahe Beziehung – etwa eine schwache Nebenbindung – bestanden hat.

¹⁾ B. 46, 911 (1913).

²⁾ A. 464, 237 (1928).

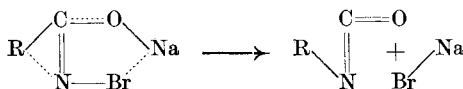
³⁾ B. 51, 1479 (1918); B. 55, 848 (1922).

Zur Veranschaulichung teilt er dem Säureamid in Natriumhydroxyd-Lösung eine „Enol“-Form zu und schreibt:

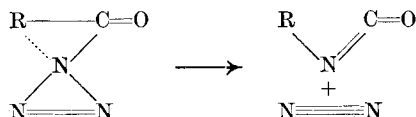


Noch etwas weiter gehen *H. L. Buning*¹⁾ und ebenso *H. Biltz* und *Roble*²⁾, indem sie ebenfalls Nebenvalenzen zu Hilfe ziehen, die Abspaltung des Natriumbromids bzw. Stickstoffs jedoch während der Reaktion annehmen und nicht vorher wie *Stieglitz* und *Schroeter*:

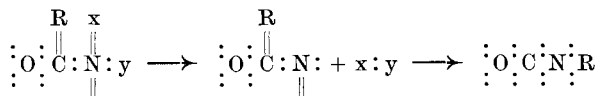
Hofmann:



Curtius:



Mit der Einführung der *Lewis-Langmuir*'schen Elektronenformeln entstanden in kurzer Zeit eine Anzahl neuer Hypothesen. 1922 gaben *Jones* und *Hurd*³⁾ für diese Reaktion folgendes Schema:



Das ist jedoch nur die in die Elektronenschreibweise übertragene Hypothese von *Stieglitz* und *Schroeter*.

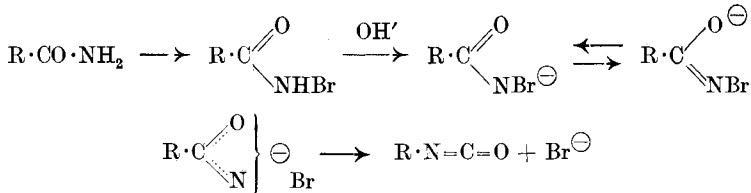
Von grösserem Interesse sind die Arbeiten, die in der Folge von englischen und amerikanischen Forschern⁴⁾ mit optisch aktiven Carbonsäuren unternommen worden sind. Es zeigte sich nämlich, dass solche Säuren, ob sie nun nach *Hofmann* oder nach *Curtius* abgebaut wurden, immer optisch-aktive Amine liefern, und zwar handelt es sich zweifellos um optisch einheitliche Körper, da sie so auf verschiedenen Wegen mit gleichem Drehwert entstehen konnten. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit darf man aus diesem Grunde auch annehmen, dass im resultierenden Amin die Konfiguration der Ausgangssäure und nicht die entgegengesetzte, durch eine *Walden*'sche Umlagerung erzeugte, vorliegt. Welchem Umstand man es jedoch zu verdanken hat, dass das Radikal R, dessen Wanderung von Kohlen-

¹⁾ R. 40, 327 (1921). ²⁾ B. 54, 2443 (1921).

³⁾ Am. Soc. 43, 2422 (1922).

⁴⁾ *E. S. Wallis* und *Jones*, Am. Soc. 48, 169 (1926); *E. S. Wallis* und *Nagel*, Am. Soc. 53, 2787 (1931); *E. S. Wallis* und *Dripps*, Am. Soc. 55, 1701 (1933); *E. S. Wallis* und *Moyer*, Am. Soc. 55, 2598 (1933); *E. S. Wallis* und *Spring*, Am. Soc. 56, 1715 (1934); *Whitmore* und *Homeyer*, Am. Soc. 54, 3435 (1932); *C. L. Arcus* und *J. Kenyon*, Soc. 1939, 916; *J. Kenyon* und *T. P. Young*, Soc. 1941, 263.

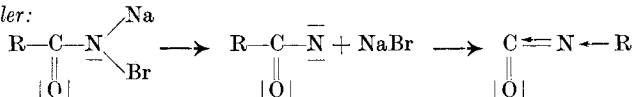
stoff zum Stickstoff doch anzunehmen ist, seine optische Aktivität beibehält, erklärt *J. Kenyon* formelmässig wie folgt:



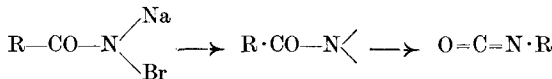
wobei die Eliminierung von Brom und die Wanderung vom Radikal R gleichzeitig verlaufen soll.

Wenn man diese Gleichzeitigkeit von Abspaltung und Wanderung berücksichtigt und ferner die von *Wallis* und Mitarbeitern neben den Elektronenformeln zur Erklärung herangezogene Partialvalenztheorie mit in Betracht zieht, wird die Analogie zu der von *Buning*, *Biltz* und *Roble*¹⁾ mit rein valenzchemischen Hilfsmitteln aufgestellte Hypothese augenfällig. Zudem zeigt es sich, dass die Bedeutung der Elektronenformeln vielfach überschätzt wird, denn wenn man die obenstehende Formulierung in die heute allgemein übliche Schreibweise nach *E. Müller*²⁾ überträgt, so wird die Ähnlichkeit mit der ursprünglichen Annahme nach *Stieglitz*, bzw. *Buning* noch grösser:

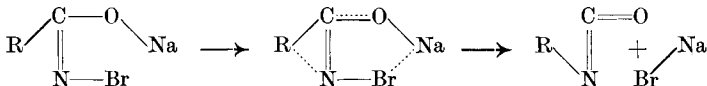
Kenyon/Müller:



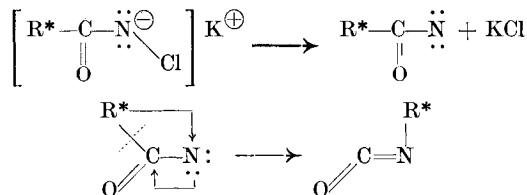
Stieglitz:



Buning:



F. C. Whitmore und *A. H. Homeyer*³⁾ erklären die Beibehaltung der optischen Aktivität so, dass sich die aktive Gruppe R* mit den Bindungselektronen, also als R*·, vom Kohlenstoffatom löst und mit diesem Elektronenpaar in das Sextett des Stickstoffes eintritt, bzw. dieses zum Oktett ergänzt. *Hückel*⁴⁾ übernahm diese Ansicht und formuliert die Bildung des Isocyanates wie folgt:



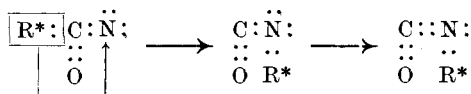
1) Loc. cit.

2) Neuere Anschauungen der Org. Chemie, Springer, Berlin, 1940.

3) Loc. cit.

4) Hückel, Theor. Grundlagen der Org. Chemie, Leipzig, 1940, S. 330.

Wenn man diese Formulierung in die reine Elektronenschreibweise überträgt, d. h. jedes Elektron mit einem Punkt bezeichnet, so ergibt sich folgendes Bild:



Diese Ansicht stützt sich auf eine Analogie zu den Sulfoxyden. Dort konnten nämlich Verbindungen von der allgemeinen Formel:



in optisch aktiven Formen dargestellt werden, was nur so zu erklären ist, dass die Gruppen R, R', O und das einsame Elektronenpaar je eine Ecke des Tetraeders, in dessen Zentrum der Schwefel steht, besetzen und so den Körper stabilisieren¹⁾.

Die oben angeführten Argumente können uns aus verschiedenen Gründen nicht befriedigen. Wenn diese Erklärung bei den Sulfoxyden auch den Tatsachen entspricht, so scheint es uns doch sehr gewagt, die beiden asymmetrischen, durch ein einsames Elektronenpaar stabilisierten Ionen, in dem erwähnten Fall Schwefel, in unserem Fall Kohlenstoff, miteinander zu vergleichen. Zudem wird ohne Beweis einfach angenommen, dass die erste Stufe, nehmen wir die *Curtius*'sche Umlagerung als Beispiel, in der Abspaltung von elementarem Stickstoff bestehe.

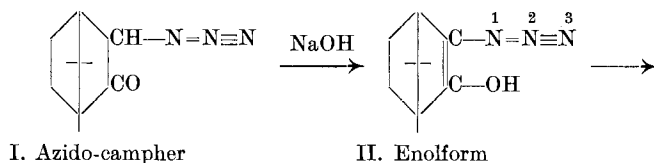
Es ist bekannt, dass zahlreiche Azidoderivate mit Leichtigkeit zwei Drittel ihres Stickstoffes abgeben (die Zersetzung der Carbonsäure-azide ist nur ein Spezialfall), und es verbleiben Körper, die je nach den Ausgangsmaterialien ganz verschiedene Konstitutionen aufweisen können. In keinem Fall ist aber je der Beweis erbracht worden, dass diese primäre Reaktion nun tatsächlich in der Abspaltung von Stickstoff besteht. Im Gegenteil, bei gewissen Verbindungen konnte gezeigt werden, dass das bestimmt nicht der Fall sein kann. Es erhebt sich also auch bei der *Curtius*'schen Umlagerung die Frage, ob sich wirklich primär eine Radikal mit einwertigem Stickstoff bildet.

Der erste Fall, den wir antrafen, war die merkwürdige Umlagerung des Azido-camphers in Stickstoff und Imino-campher²⁾, die von *M. O. Forster* und *H. E. Fierz* entdeckt wurde und quantitativ verläuft. Dabei kann gezeigt werden, dass diese Umwandlung nicht eintritt, wenn die der Azidogruppe benachbarte Carbonyl-Gruppe ausgeschaltet wird. Da die Umsetzung des Azidocamphers in ein Imin

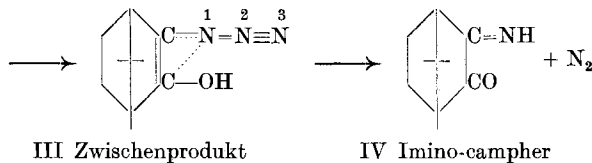
¹⁾ *J. Kenyon*, Soc. **1926**, 2079; **1927**, 188.

²⁾ Soc. **1905**, 826, siehe auch Diss. *Fierz*, Zürich 1905.

durch eine minimale Spur von Alkali bewirkt wird, wogegen das entsprechende Oxim diese Veränderung nicht zeigt, muss angenommen werden, dass durch die Einwirkung von Alkali eine Enolisierung der Carbonyl-Gruppe eintritt. Diese also scheint die Ursache der Zersetzung in N_2 und $=NH$ zu sein. Nur über die $=C-OH$ -Gruppe kann sich nach unserer Ansicht der Imino-Campher überhaupt bilden. Die primäre Reaktion verläuft demnach wie folgt:



Diese tautomere Form des Azidocamphers lagert sich nun nach unserer Auffassung wie folgt um: Das Stickstoffatom, welches einerseits mit dem Kohlenstoffatom, andererseits mit einem 5-wertigen Stickstoffatom verbunden ist, wird vorübergehend auch 5-wertig. Dadurch entsteht eine Stickstoffverbindung, bestehend aus 3 Stickstoffatomen, von denen 2 (1 und 2) 5-wertig sind. Ein derartiges Gebilde ist aber instabil und spaltet sich unmittelbar nach der Bildung in elementaren Stickstoff, wobei die erwähnten Stickstoffatome zwei ihrer Valenzelektronen in die äussere Schale zurücknehmen. Gleichzeitig, ohne Bildung eines Radikals, wandert der Wasserstoff der Enolgruppe an den Stickstoff unter Bildung von Imino-campher. Wir können also den oben beschriebenen Reaktionsverlauf wie folgt fortsetzen:

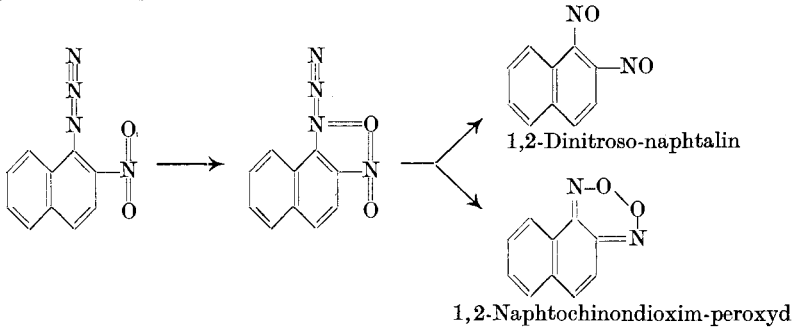


Forster und *Fierz*¹⁾ haben damals nicht diese Interpretation gegeben, dagegen haben sie auf Grund dieser Beobachtung zahlreiche andere Azide genau studiert und fanden, dass sich Azido-aceton, Azido-essigsäure und 1-Azido-propionsäure analog dem Azido-campher verhalten.

Es scheint also festzustehen, dass nur dann eine Zersetzung von Aziden vom obigen Typus, unter Bildung von Iminokörpern und elementarem Stickstoff eintreten kann, wenn neben der Azidogruppe eine C,C-Doppelbindung vorhanden ist, oder sich während der Reaktion bilden kann.

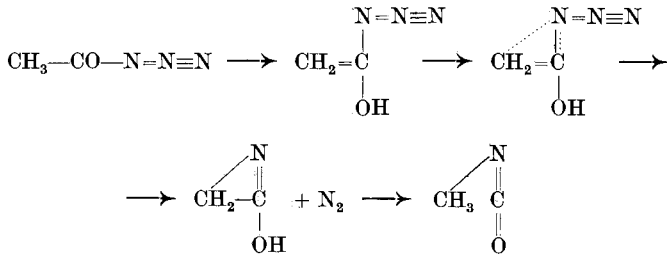
¹⁾ Loc. cit.

Als zweiten Fall, welcher der Erklärung von *Hückel*¹⁾ nicht entspricht, fanden wir die Zersetzung von 1,2-Nitronaphtylazid, welche wie folgt verläuft²⁾:



Auch hier darf angenommen werden, dass das mit dem Kohlenstoff verbundene Stickstoffatom vorübergehend 5-wertig wird, worauf erst die Zersetzung eintritt.

Es fragt sich nun aber, ob man diese Betrachtungsweise auch auf die *Curtius*'sche Umlagerung übertragen darf. Bei den eben zitierten Beispielen handelte es sich immer um Azidokörper vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot N_3$, bei *Curtius* jedoch um Säureazide: $R \cdot CO \cdot N_3$. Formell gesehen sollte die Umlagerung z. B. beim unbekanntem Essigsäure-azid wie folgt verlaufen:

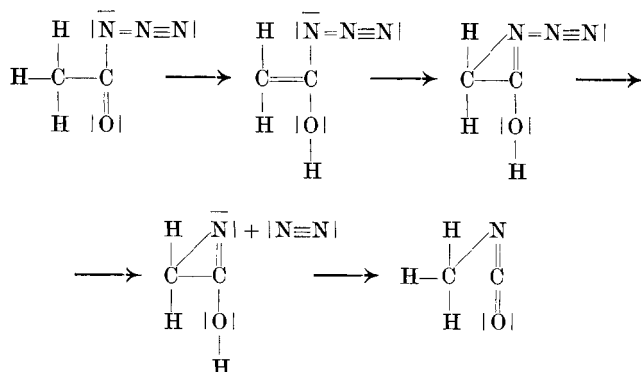


Oder in Worten: Beim Erwärmen von Essigsäure-azid wird die Carbonylgruppe enolisiert. Der Stickstoff, welcher mit der entstandenen C-OH-Gruppe einfach verbunden ist, wird 5-wertig und verwendet seine zwei neuen, freien Valenzen, um sich mit der Methylene-Gruppe einfach und mit der C-OH-Gruppe doppelt zu verbinden. Der entstehende Körper besitzt demnach zwei fünfwertige Stickstoffatome nebeneinander und ist infolgedessen unbeständig. Er spaltet sich in Stickstoff und einen Körper, bei dem das verbleibende Stickstoffatom wieder dreiwertig wird. Durch Wanderung des „enolischen“ Wasserstoffatoms und Aufhebung der letzten C,C-Bindung wird schliesslich das Methylisocyanat erhalten.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Ch. Z. **18**, 1095 (1894); Soc. **91**, 1946 (1907).

In die Elektronenschreibweise übertragen, zeigt sich folgendes Bild:



Wenn die eben erörterten Annahmen richtig sind, musste es auch möglich sein, ein Azid herzustellen, welches keine *Curtius*'sche Umlagerung zeigt. Dieses Azid durfte weder eine enolisierbare Carbonyl-Gruppe noch eine daneben liegende C,C-Doppelbindung besitzen. Die einzige Körperklasse, welche diese Bedingungen erfüllt, ist diejenige der α -trisubstituierten Carbonsäuren. Für unsere Versuche wählten wir die leicht zugängliche Trimethylessigsäure, auch Pivalinsäure genannt, deren Azid allerdings vorerst noch unbekannt war.

Das gewünschte Azid konnte schliesslich erhalten werden. Der Abbau davon führte jedoch zum Isocyanat und ferner zu den verschiedenen Harnstoffderivaten, wodurch unsere eingangs geäusserte Erklärung mit Hilfe der Enolform dahinfällt. Die Identität dieser Abbauprodukte wurde, neben der Bestimmung der Verbrennungswerte, durch Vergleich mit den analogen, beim Abbau von Trimethylessigsäure-amid nach *Hofmann* erhaltenen Derivaten sichergestellt.

Das uns gesteckte Ziel, nämlich die Aufklärung der Umlagerungserscheinung beim Abbau von Carbonsäure-aziden, konnte nicht erreicht werden. Es liegt uns jedoch daran, festzustellen, dass wohl eine ganze Anzahl von Theorien existieren, welche diese Erscheinung auf dem Papier erklären, dass jedoch in keinem Fall irgend ein experimenteller Beweis erbracht werden konnte. Der Grund, warum diese Auffassungen noch heute Gültigkeit besitzen, ist darin zu suchen, dass ihre Widerlegung mit ebenso grossen Schwierigkeiten verbunden ist, wie ihr experimenteller Beweis. Wir möchten deshalb an dieser Stelle festhalten:

Bis heute existiert für die beim *Hofmann*'schen und *Curtius*'schen Abbau auftretende Umlagerung noch keine stichhaltige Erklärung, welche gleichzeitig durch experimentelle Beweise gestützt ist.

Experimenteller Teil.

Das dem Trimethylessigsäure-azid am nächsten stehende Isovaleriansäure-azid ist von *Curtius*¹⁾ erstmals hergestellt worden. Es ist dies, um diesen ausgezeichneten Forscher zu zitieren,

„Eine feste, kristallisierte Substanz mit stechem Geruch, in Wasser unlöslich, leicht jedoch in Alkohol und Äther. Das Azid ist nur bis 0° beständig, darüber zersetzt es sich mit grosser Heftigkeit.“

Da Isovalerian- und Trimethylessigsäure-azid Isomere sind, durften von dem neuen Körper ähnliche Eigenschaften erwartet werden.

0,5 g frischsublimiertes Pivaloylhydrazin²⁾ vom Schmelzpunkt 56–57° wurden im Scheidetrichter in 25 cm³ 2-n.reiner Salzsäure gelöst. Durch Aussenkühlung und durch Einwerfen von Eisstücken hielt man die Temperatur ständig zwischen –5 und –3° C. Nun liess man innerhalb einer Stunde eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser zutropfen. Schon der erste Tropfen trübte die klare Lösung milchig-weiss. Durch ständiges Prüfen auf Kaliumjodid-Stärkepapier wurde der Verlauf dieser „Diazotierung“ verfolgt. Sobald der Indikator den Endpunkt der Reaktion anzeigte, wurde die Lösung 3-mal mit je 100 cm³ Äther unter Eiskühlung ausgeschüttelt, wobei die milchige Trübung verschwand. Die gesammelten Ätherauszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen und zum Trocknen durch eine Säule von frischgeglühtem Natriumsulfat gepresst. Jetzt wurde das Produkt im Stickstoffstrom ätherfrei gesaugt, sofort luftdicht verschlossen und im Kohlendioxydschnee aufbewahrt. Eine Stickstoffbestimmung dieser Flüssigkeit zeigte folgenden Wert:

9,47 mg Subst. gaben 2,47 cm³ N₂ (20°; 725 mm)
 C₅H₉ON₃ Ber. N 33,05 Gef. N 28,99%

Der gefundene Stickstoffwert liess nur auf ein unreines Azid schliessen, andere, möglicherweise entstandene Verbindungen konnten in keinem Fall so viel Stickstoff enthalten. Zudem explodierten bei der Verbrennung der Flüssigkeit nacheinander drei Kapillaren; die tatsächliche Anwesenheit des Azides war somit sehr wahrscheinlich geworden. Da jedoch zwei weitere Ansätze, die unter grösster Vorsicht und unter peinlichster Vermeidung von Feuchtigkeit und Staub ausgeführt wurden, keine reineren Produkte lieferten, musste die Reinigung durch Destillation im Hochvakuum versucht werden.

Zu diesem Zweck wurde eine besondere Apparatur konstruiert, die sich in der Folge sehr gut bewährte. Ein Destillationskolben von ca. 3 cm³ Inhalt wurde an den Hals eines ebenso grossen Kolbens angeschmolzen, wie dies aus der Zeichnung ersichtlich ist. Der Gummistopfen am Destillationsgefäss, in dem die Kapillare steckt, wurde

¹⁾ J. pr. [2] 64, 415 (1901).

²⁾ H. Wieland, A. 452, 16 (1927).

durch eine umgekehrte Flasche ohne Boden speziell gekühlt und so vor Angriffen geschützt. Der Destillationskolben selber steckte in einem, mit Eiskochsalz auf -10° gekühlten Becherglas. Die Vorlage befand sich in einem mit Kohlendioxydschnee und Äther beschickten *Dewar*-Gefäss. Vor der Hochvakuumpumpe wurde nochmals ein tiefgekühltes Kondensationsgefäss angebracht. Durch Einspritzen von warmem Wasser wurde die Temperatur in dem dem Destillationskolben umgebenden Becherglas innerhalb von 2 Stunden auf 32° C gesteigert. Bei dieser Temperatur war die gesamte Flüssigkeit überdestilliert, und zurück blieben nur Spuren von einem schwachgelblichen Körper.

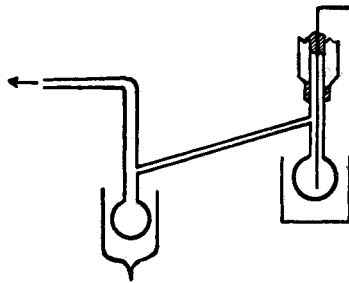


Fig. 1.

In der Vorlage krystallisierte ein schneeweisses, bei ca. 0° wieder flüssigwerdendes Produkt. Eine Mikrostickstoffbestimmung desselben zeigte, nachdem die Schwierigkeiten bei der Verbrennung schliesslich behoben werden konnten, dass diese Flüssigkeit aus reinem Pivalinsäure-azid besteht:

9,71 mg Subst. gaben $2,9 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (23° ; 726 mm)
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}_3$ Ber. N 33,05 Gef. N 32,90%

Die Ausbeute betrug $0,32 \text{ g} = 58,5\%$ Pivalinsäure-azid.

Pivalinsäure-azid ist bei Zimmertemperatur eine glasklare, leichtbewegliche Flüssigkeit ohne jeden Geruch. Beim Unterkühlen erstarrt es zu einem weissen Krystallbrei, der bei 0° wiederum schmilzt. Bei $54,5^{\circ}$ C beginnt die Abspaltung von Stickstoff; der Siedepunkt ist etwas höher und zwar bei $57,2^{\circ}$ C. Ins Feuer gebracht, brennt das Azid mit hellblauer, leuchtender Flamme ruhig ab. Erst beim indirekten Erhitzen explodiert es heftig. Das Azid scheint demzufolge bedeutend beständiger zu sein, als nach den Erfahrungen mit dem isomeren Isovaleriansäure-azid angenommen worden war.

Versuche mit grösseren Ansätzen, die genau nach der eben beschriebenen Vorschrift ausgeführt wurden, boten keine weiteren Schwierigkeiten. Hingegen konnten die Ausbeuten bis auf 65% gesteigert werden. Immerhin trat bei einem weiteren Versuch ohne ersichtlichen Grund eine heftige Explosion ein, weshalb wir an dieser Stelle bei ähnlichen Versuchen zur Vorsicht mahnen möchten.

Die häufigere Methode zur Gewinnung von Aziden, nämlich die Umsetzung zwischen Säurechlorid und Natriumazid gelang auch in unserem Fall. Die Ausbeute nach diesem Verfahren war jedoch bedeutend schlechter, das Produkt unreiner, so dass wir hier auf eine nähere Beschreibung verzichten¹⁾.

Die Zersetzung des reinen Pivalinsäure-azides zum Studium der Umlagerungserscheinung wurde wie folgt unternommen: 0,94 g im Hochvakuum frisch destilliertes Trimethyllessigsäure-azid wurde in einen kleinen, sorgfältig getrockneten Destillationskolben gebracht. Der abgebogene Destillationsfortsatz führte in eine tiefgekühlte Vorlage, welche wiederum durch ein Calciumchlorid-Rohr abgeschlossen wurde. Den Kolben liess man nun in einem Ölbad langsam warm werden. Bei ca. 54° Badetemperatur begann das Azid stark zu schäumen, wobei die ersten Tropfen übergingen. Unter langsamem Steigern der Temperatur destillierte die Flüssigkeit kontinuierlich, bis bei 89° Aussentemperatur die letzten Reste ohne Rückstand verschwunden waren. Beim Fraktionieren im *Brassel*-Kölbchen am Wasserstrahlvakuum zeigte es sich aber, dass über 50 % des Destillates aus unverändertem Pivalinsäure-azid bestanden. Der Rest (ca. 0,3 g) war eine angenehm riechende Flüssigkeit, die an der Luft sofort verdunstete.

Da die Zersetzung nach dieser Methode nicht vollständig erfolgte, wurde ein Versuch in einem Schliffkolben mit Rückflusskühler unter gleichzeitiger Messung der abgespaltenen Stickstoffmenge unternommen. 1,1 g reines Pivalinsäure-azid wurde in dieser Weise 10 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Nach dieser Zeit zeigte sich im Azotometer keine weitere Zunahme mehr. Die im Kolben verbleibende angenehm riechende Flüssigkeit destillierte beim Normaldruck zwischen 83 und 85° C. Es wurden 0,82 g tertiäres Butylisocyanat erhalten, was einer Ausbeute von 94 % entspricht. Nach dem aus der aufgefangenen Stickstoffmenge errechneten Wert war die Umsetzung sogar zu 99 %, also praktisch vollständig erfolgt. Das Analysenpräparat, welches durch 2-malige Destillation im Hochvakuum gereinigt worden war, zeigte folgenden Stickstoffgehalt:

15,48 mg Subst. gaben 1,93 cm³ N₂ (19°; 729 mm)
 C₅H₉ON Ber. N 14,13 Gef. N 13,99%

Das tert. Butylisocyanat wurde erstmals von *B. Brauner*²⁾, jedoch auf anderem Wege, hergestellt. Das Isocyanat ist eine wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Eine Mikrosiedepunktsbestimmung mit Normalthermometer zeigte 84,6° C korr. Die Flüssigkeit brennt mit blauer Flamme. Bei Temperaturen bis zu -30° erstarrt sie nicht. Nach 6-wöchiger Belichtung konnte unter keinen Bedingungen eine Polymerisation festgestellt werden.

¹⁾ Eine genaue Beschreibung darüber befindet sich in der Diss. *Bühler*, Zürich, 1943.

²⁾ B. 12, 1874 (1879).

Zur weiteren Identifizierung des Pivalinsäure-azides, bzw. des daraus erhaltenen Isocyanates, wurde eine Anzahl von Derivaten hergestellt und dieselben mit den analogen, beim *Hofmann'schen* Abbau mit Alkalihypobromit gewonnenen Produkten verglichen. Über die einzelnen, isolierten Verbindungen mit ihren verschiedenen Darstellungsweisen gibt die nachstehende Tabelle Auskunft.

Wir möchten jedoch zum Schluss noch kurz die Beschreibung der erhaltenen Derivate nebst ihren Verbrennungswerten beifügen:

N, N'-Di-(tert. butyl)-harnstoff krystallisiert in weissen, glänzenden Nadeln vom Smp. 242° C. Er sublimiert bei Normaldruck ohne zu schmelzen. In Äther und Alkohol löst er sich sehr gut, dagegen ist er in Wasser praktisch unlöslich.

14,58 mg Subst. gaben 2,15 cm³ N₂ (23°; 727 mm)

C₉H₂₀ON₂ Ber. N 16,26 Gef. N 16,27%

N-(tert. Butyl)-N'-phenylharnstoff schmilzt scharf bei 153° C korr. Die langen weissen Nadelchen sind in Alkohol, Äther und Aceton sehr gut, in Benzol, Ligroin und Chloroform weniger und in Wasser überhaupt nicht löslich.

16,97 mg Subst. gaben 2,23 cm³ N₂ (21°; 728 mm)

C₁₁H₁₆ON₂ Ber. N 14,57 Gef. N 14,59%

N-(tert. Butyl)-harnstoff wurde schon von *Brander*¹⁾ auf anderem Wege hergestellt, so dass sich eine Beschreibung dieses Produktes erübrigt.

12,70 mg Subst. gaben 2,79 cm³ N₂ (24°; 729 mm)

C₅H₁₂ON₂ Ber. N 24,12 Gef. N 24,22%

Brander fand N 24,78%

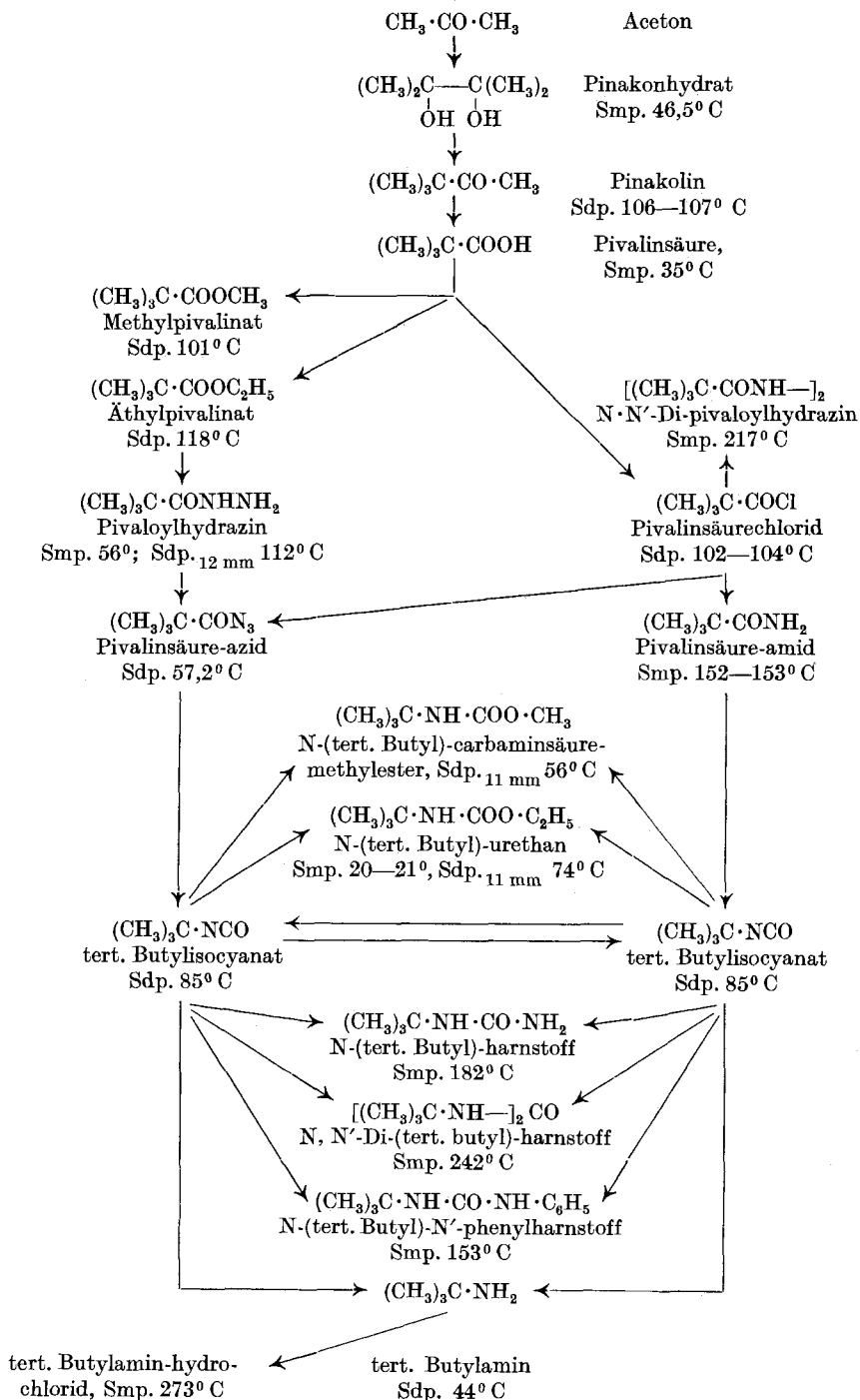
N-(tert.-Butyl)-carbamidsäure-methylester hat einen starken, fruchtartigen Geruch. In der Kälte erstarrt er zu einer weissen, krystallinen Masse, zeigt jedoch keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern taut zwischen 20 und 30° langsam wieder auf. Im Vakuum bei 12 mm destilliert das Urethan zwischen 56—58° C (nach von *Erp*²⁾ Sdp._{17 mm} 63—64°). Da sowohl Siedepunkt wie Eigenschaften mit dem von *van Erp'schen* Produkt übereinstimmten, durfte auf eine Mikroanalyse verzichtet werden.

N-(tert. Butyl)-urethan wurde ebenfalls von *van Erp* an der gleichen Stelle beschrieben. Es hat einen ähnlichen Geruch wie der entsprechende Methylester. Die klare, leichtbewegliche Flüssigkeit brennt mit leuchtend-blauer Flamme. Beim Abkühlen erstarrt sie krystallin und schmilzt scharf bei 20—21,3° korr. Das Urethan siedet im Vakuum bei 74°/11 mm. Auf ein Uhrglas gegossen, verdunstet die Flüssigkeit gleich schnell wie Äther.

Tert. Butylamin ist eine leichte, schwachriechende Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 44° C siedet. Mit konzentrierter Salzsäure behandelt, erstarrt das Amin zu einem Krystallbrei, aus dem durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol schliesslich weisse Tafeln vom Smp. 273—275° C gewonnen werden können. Das Hydrochlorid ist in Alkohol gut, in Wasser dagegen nur wenig löslich, was ebenfalls mit den Angaben von *van Erp* übereinstimmt.

¹⁾ R. 37, 83 (1918).

²⁾ R. 14, 16 (1895).



Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine von uns aufgestellte Theorie über die *Curtius'sche* Umlagerung, welche auf der Enolisierbarkeit der Carbonylgruppe beruhte, konnte am Beispiel des Pivalinsäure-azides widerlegt werden.

2. Im Verlaufe dieser Untersuchungen ist es gelungen, das bisher unbekanntes Trimethylelessigsäure-azid in guter Ausbeute zu isolieren. Dieser Körper zeigt auffallenderweise gar keinen Geruch, wogegen sein Isocyanat im Gegensatz zu den meisten Isocyanaten angenehm riecht.

3. Unseres Wissens konnte zum erstenmal ein Carbonsäure-azid, eben das Trimethylelessigsäure-azid, unzersetzt destilliert werden, und zwar nicht nur im Hochvakuum, sondern teilweise auch bei Normaldruck. Säureazide, welche ein α -ständiges, quaternäres Kohlenstoffatom besitzen, scheinen demnach relativ beständig zu sein.

Sämtliche Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Fr. Dr. E. Pfanner) ausgeführt.

Zürich, Org. Techn. Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

196. Zur Kenntnis der Diterpene.

(55. Mitteilung¹⁾).

Synthese des 3, 6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphtens und des 1, 5-Dimethyl-2-oxy-naphthalins

von L. Ruzicka und Ed. Rey.

(26. X. 43.)

A. 3, 6-Dimethyl-1-isopropyl-acenaphten (II).

Bei der Dehydrierung der *Agathendisäure* (I) mit Selen wurden 1, 2, 5-Trimethyl-naphthalin, 1, 7-Dimethyl-phenanthren und ein Kohlenwasserstoff der Bruttoformel $C_{17}H_{20}$ isoliert²⁾. Man vermutete, dass das letztere Dehydrierungsprodukt, welches in seiner Konstitution noch nicht endgültig geklärt werden konnte, möglicherweise einen Naphthalinkern mit einem angegliederten hydrierten 5-Ring (II), gebildet aus der Seitenkette der Agathendisäure, enthalten könnte.

Zur Prüfung der eben geäußerten Vermutung haben wir die im folgenden wiedergegebene Synthese³⁾ des Kohlenwasserstoffes (II) in

¹⁾ 54. Mitt. Helv. **25**, 1036 (1942).

²⁾ Ruzicka und Hosking, Helv. **13**, 1402 (1930).

³⁾ Der experimentelle Teil war Gegenstand von Diplomarbeiten von J. L'Orange, J. E. Ruckstuhl, P. Szegö, G. Szabados, M. Matter und B. Tobler.