

auf übliche Weise aufarbeitete. Der erhaltene rohe Atrolactinsäure-ester IV (258 mg) wurde ohne weitere Reinigung mit 12 ml 1-proz. methanolischer Kalilauge 5 Std. unter Rückfluss verseift. Man dampfte den grössten Teil des Lösungsmittels im Vakuum ein und entfernte die neutralen Anteile durch sechsmaliges Ausschütteln mit Äther. Die wässrigen Lösungen wurden mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 65 mg (69% d. Th.) rohe, fast farblose, kristalline Atrolactinsäure zurück, Smp. 87–90°, $[\alpha]_D = -7,5^\circ$ ($c = 1,96$, Feinsprit). Eine zweite Verseifung der neutralen Anteile (197 mg) unter gleichen Bedingungen ergab nur noch 4 mg der sauren Verseifungsprodukte.

Um ganz sicher zu sein, dass die Drehung der Atrolactinsäure nicht durch kleine Mengen des stark linksdrehenden Alkohols II vorgetäuscht ist, wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Säure wurde zuerst im Hochvakuum sublimiert, wobei ihr Drehungsvermögen unverändert blieb, $[\alpha]_D = -7,5^\circ$ ($c = 3,56$, Feinsprit). Sie wurde darauf in verd. Natronlauge aufgelöst, sechsmal mit Äther ausgeschüttelt und durch Ansäuern, Ausschütteln mit Äther und Sublimation im Hochvakuum zurückgewonnen. Auch dabei blieb das Drehungsvermögen konstant, $[\alpha]_D = -7,5^\circ$ ($c = 3,46$, Feinsprit). Schliesslich wurde ein UV.-Absorptionsspektrum der erhaltenen Atrolactinsäure in Feinsprit bei $c = 1,808$ mMol · l⁻¹ aufgenommen; es konnte jedoch der Alkohol II darin nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung des Phenylglyoxylsäure-esters III von (–)-Dinaphtho-2',1':1,2;1'',2'':3,4-cycloheptadienol-(6) mit Methylmagnesiumjodid wurde die (–)-(R)-Atrolactinsäure im Überschuss erhalten. Die Interpretation des sterischen Verlaufes bestätigte die früher²⁾ abgeleitete (R)-Konfiguration für den linksdrehenden Enantiomeren des atropisomeren Alkohols (II).

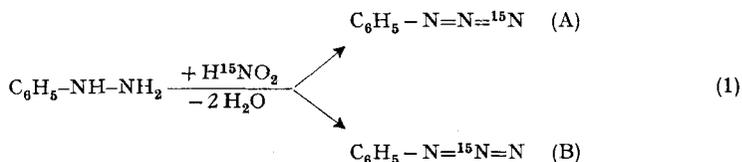
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

157. Reaktionen mit ¹⁵N. XXVIII. Verlauf der Diazotierung von Benzhydrazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin¹⁾

von Klaus Clusius und Kurt Schwarzenbach

(1. VII. 58)

1. Bei der Phenylazidbildung durch Diazotieren von Phenylhydrazin werden mindestens zwei Reaktionswege beschritten²⁾. Man erhält nämlich in gebelelter Reaktion zwei isotop-isomere Phenylazide:



¹⁾ XXVII: Helv. **41**, 972 (1958).

²⁾ K. CLUSIUS & H. R. WEISSER, Helv. **35**, 1548 (1952).

Phenylazid A überwiegt mengenmässig bedeutend das Isomere B, das um so stärker hervortritt, je höher die Reaktionstemperatur liegt. Bei 10–13° entstehen etwa 7% B.

Wir haben uns nun gefragt, wie die Azidbildung verläuft, wenn der Phenylrest negative Substituenten trägt oder wenn die Diazotierung von Benzhydrazid vorgenommen wird. Diese Variante lag nahe, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Bildung aromatischer Azide aus Diazoniumsalz und Azid-Ion auf zwei Wegen erfolgt, hauptsächlich über lineare Pentazene und daneben noch über ringförmige Pentazolderivate³⁾. Dabei wird das Verteilungsverhältnis auf die beiden Zwischenprodukte von den Substituenten am Benzolkern stärkstens beeinflusst.

2. Mit markierter salpetriger Säure untersuchten bereits BOTHNER-BY & FRIEDMAN den Diazotierungsverlauf von 3,5-Dinitrobenzhydrazid⁴⁾. Sie mussten sich aber mit einer Teillösung des Problems begnügen, weil sie keine Möglichkeit sahen, zwischen den Strukturen A und B zu entscheiden. Doch vermuteten sie, dass nur A auftreten würde.

3. Dies ist nun bei der Diazotierung von Benzhydrazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin tatsächlich der Fall. Man erhält innerhalb der Fehlergrenzen ausschliesslich das endständig markierte Isomere vom Typ A, wie aus den in der Tabelle mitgeteilten Isotopenanalysen hervorgeht. Zur Analyse wurde die Azidgruppe abhydrolysiert und mit Jodwasserstoffsäure zu Stickstoff und Ammoniak reduziert, die mit der bandenspektroskopischen Mikromethode untersucht wurden. Bei endständiger Markierung muss dann der Stickstoff 25,0%, das Ammoniak 50,0% des eingeführten ¹⁵N-Überschusses enthalten.

¹⁵N-Analysen der Azidgruppe, entstanden durch Diazotieren von gewöhnlichem Benzhydrazid bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit markierter salpetriger Säure (3,28% ¹⁵N)

Substanz	Gefunden für Stickstoff % ¹⁵ N	Prozente Überschuss an ¹⁵ N	
		gefunden	berechnet für R-N=N= ¹⁵ N
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \quad \quad \quad \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \end{array}$	$\frac{a+2b+c}{4} = 1,09$	$\frac{100(1,09-0,37)}{3,28-0,37} = 24,8\%$	25,0%
	$\frac{a+c}{2} = 1,82$	$\frac{100(1,82-0,37)}{3,28-0,37} = 49,9\%$	50,0%
$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \quad \quad \quad \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c}$	$\frac{a+2b+c}{4} = 1,10$	$\frac{100(1,10-0,37)}{3,28-0,37} = 25,1\%$	25,0%
	$\frac{a+c}{2} = 1,82$	$\frac{100(1,82-0,37)}{3,28-0,37} = 49,9\%$	50,0%
	$\frac{b+c}{2} = 1,82_5$	$\frac{100(1,82_5-0,37)}{3,28-0,37} = 50,0\%$	50,0%

³⁾ K. CLUSIUS & M. VECCHI, *Helv.* **39**, 1469 (1956); J. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS & M. VECCHI, *Angew. Chem.* **68**, 753 (1956); K. CLUSIUS & M. VECCHI, *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 16 (1957).

⁴⁾ A. A. BOTHNER-BY & L. FRIEDMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5391 (1951).

2. ¹⁵N-Markiertes Benzazid. 136 mg reines Benzhydrazid werden in 5 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 70 mg Na¹⁵NO₂ (3,28% ¹⁵N) versetzt. Das Azid scheidet sich beim tropfenweisen Zugeben von 1,5 ml Eisessig kristallin ab. Smp. 32°. Nach der Verseifung durch einstündiges Kochen mit einer Lösung von 120 mg KOH in 10 ml Wasser wird die Stickstoffwasserstoffsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und wie beschrieben aufgearbeitet.

Der *Stiftung für Wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Bei der Diazotierung von Benzhydrazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit H¹⁵NO₂ entstehen ausschliesslich Azide vom Typ R-N=N=¹⁵N, während beim Phenylhydrazin noch bis zu 7% des Isotop-isomeren R-N=¹⁵N=N auftreten. Dieser Befund zeigt, dass die Nachbarschaft elektrophiler Gruppen den Angriff der salpetrigen Säure bei diesen Hydrazinen auf das äussere Stickatom lenkt, wobei das intermediäre β-Nitrosoderivat spontan in Wasser und endständig markiertes Azid zerfällt. Im Zusammenhang damit sind Nitroso-derivate des Benzhydrazids und 2,4-Dinitrophenylhydrazins in reiner Form überhaupt unbekannt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

158. Reaktionen mit Mikroorganismen

2. Mitteilung¹⁾

Die stereospezifische Reduktion von (±)-Δ^{4,9}-8-Methyl-hexahydro-indendion-(1,5)

von W. Acklin, V. Prelog und A. P. Prieto

(13. VI. 58)

Curvularia falcata (TEHON) BOEDIJN, welche das Carbonyl in Stellung 8 des (±)-Δ^{4,9}-Methyl-octalindions-(3,8) stereospezifisch reduziert¹⁾, greift auch, wie in Vorversuchen gezeigt werden konnte, das ringhomologe (±)-Δ^{4,9}-8-Methyl-hexahydro-indendion-(1,5)²⁾ (I und II) reduktiv an. Schon die Vorversuche zeigten einen auffälligen Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Während das (±)-Δ^{4,9}-Methyl-octalindion-(3,8) aus dem Reaktionsgemisch nach 24 Std. praktisch vollständig verschwindet, bleibt vom (±)-Δ^{4,9}-8-Methyl-hexahydro-indendion-(1,5) noch nach mehreren Tagen ein beträchtlicher Teil unangegriffen.

Neben den Kulturen von Mikroorganismen in einem Nährmedium, in welchem sie kräftig wachsen, verwenden wir neuerdings auch Suspensionen von

¹⁾ I. Mitt., V. PRELOG & W. ACKLIN, Helv. **39**, 748 (1956).

²⁾ P. WIELAND & K. MIESCHER, Helv. **33**, 2215 (1950); vgl. auch den experimentellen Teil.