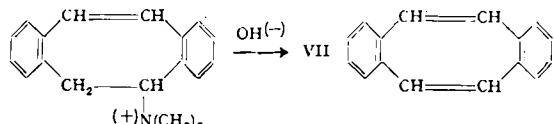


Das Brommethylyat von VI schließlich liefert nur unter den Bedingungen des Hofmannschen Abbaus das Dibenzo-cyclooctatetraen VII, das bereits von Fieser⁷⁾ auf anderem Wege dargestellt wurde:



Den hier aufgeführten Reagenzien (Phenyl-Anion des Phenyllithiums, Alkoholat-Anion bei der Stevenschen Umlagerung und Hydroxyl-Anion bei der Sommeletschen Umlagerung und beim Hofmannschen Abbau) gemeinsam ist ihr protonen-einfangendes Verhalten. Auch beim Hofmannschen Abbau werden intermedial Ylide gebildet, sofern nur diese entstehen können. Sind aber im Ammoniumsalz bewegliche Protonen am nicht dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoff verfügbar, so werden diese vom Hydroxyl-Ion abgespalten, während das Phenyl-Anion regelmäßig die Ylid-Bildung bevorzugt.

H. BESTIAN, Frankfurt-Höchst: Ringöffnungsreaktionen des Äthylen-imins⁸⁾.

H. MEERWEIN, Marburg-L.: Neue Reaktionen aromatischer Diazo-Verbindungen. [VB 180]

GDCh-Ortsgruppe Frankfurt/M.

am 7. März 1950

R. PUMMERER, Erlangen: Studien zum Feinbau der Indigomolekel. Über N,N-Äthylen-indigo-farbstoffe und die Absorption der Indigosalze mit Säuren.

Die in die Farbenchemie eingedrungenen Gedanken: geladene Einzelatome, gemeinsame Elektronenwolke ebener konjugierter Systeme und „Zwischenzustand“ als Farbursachen haben auch eine neue Diskussion über den Feinbau der Indigomolekel hervorgerufen. Schon 1916 hat Claasz eine doppelt o-chinoide Betainformel des Indigo aufgestellt, die 1932 R. Kuhn in eine Quadrupol-trans-formel (I) umformte, die den Lösungszustand der blauen Indigo-Lösungen in Dipollösungsmitteln wiedergeben sollte, während die roten Lösungen in Paraffinöl wie der Indigo-Dampf der Diketon-Formel entsprechen könnten. Vortr. hat 1936 mit H. Fieselman und O. Müller Indigo-farbstoffe mit erzwungenem cis-Stellung dargestellt, um diese Probleme zu klären¹⁾. Durch Anlagerung von Styrol, Anethol, Isosafrol und Safrol an Dehydroindigo entstanden in einer Art Diensynthese der Styrolindigo und seine Analogen, die dasselbe Farbenspiel zeigen, aber leichter löslich sind. Hier konnte das gleiche Molegewicht des Farbstoffs in den roten und blauen Lösungen nachgewiesen werden (P. u. F. Scheibe) und letzterer Autor konnte auch durch die Verfolgung der Absorption des Anetholindigo in Lösungsmittelgemischen verschiedener prozentischer Zusammensetzung aus feuchtem Methanol und Tetrachlorkoblenstoff das Vorhandensein zweier tautomerer Formen ausschließen. Die Absorptionsspektren der Styrolindigo-farbstoffe sind denen des Indigo analog (Scheibe²). Es bleibt die Erklärung, daß die Solvatation die Lage des Zwischenzustands beeinflußt. Arndt und Eistert haben noch eine andere Betainformel des Indigo aufgestellt³⁾, bei der die mittlere Doppelbindung fehlt und ein Onium-Stickstoff mit dem Carbonyl des anderen Kerns in Betainbeziehung tritt unter Ausbildung zweier konjugierter Doppelbindungen (vgl. Bromhydrat-Formel III). In dieser Auffassung sehen die Autoren eine Erklärung für das Fehlen von cis-trans-Isomerie bei Indigo-farbstoffen. Dilthey⁴⁾ sieht die Farbursache in der Polarisation der einen (rot) oder beider (blau) Carbonyl-Gruppen durch die o-ständige Imino-Gruppe (vgl. Bromhydrat-Formel IV). Bei einer derartigen Auxochromwirkung der NH-Gruppen sollte durch Anlagerung von Säuren daselbst eine Farbaufhebung eintreten, während bei Zugehörigkeit dieser Gruppen zum Chromogen wie bei den Betainformeln keine Änderung oder eher Farbvertiefung zu erwarten war.

Vortr. hat zum Vergleich mit dem grünen N,N-Dimethylindigo auch die Stammsubstanz des Styrolindigo, den N,N-Äthylenindigo gemeinsam mit E. Stieglitz dargestellt⁵⁾ durch Anlagerung von Acrylsäureester an Dehydroindigo, Verseifung und Decarboxylierung. N,N-Äthylenindigo ist ein blauvioletter, indigo-ähnlicher, aber merkwürdigerweise in h. Lösung ziemlich luftempfindlicher Farbstoff. Mit F. Reuss wurde analog mittels Propiolsäureester der N,N-Vinylen-indigo⁶⁾ gewonnen, der ebenfalls blauviolett, aber luftbeständig ist und an der Vinylendoppelbindung mit Salpetersäure zum gelben Oxalylinigo Friedländers oxydiert werden kann.

Der Grundgedanke der Arbeit des Vortr. mit Gg. Schrott war der, die von Binz und Kufferath 1903 dargestellten Säuresalze des Indigo⁷⁾ analytisch und optisch genauer zu untersuchen, weil diese bestimmt polar gebaut sein müssen. Die überraschende Übereinstimmung der Absorptionsspektren dieser Salze und ihrer Analogen mit dem des Indigo, des N,N-Dimethyl- und N,N-Äthylenindigo beweist schlagend die analoge Struktur der Farbstoffe und ihrer Säuresalze. Die Absorptionskurven

¹⁾ L. Fieser u. M. M. Peche, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 [1946].

²⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 566, 210 [1950].

³⁾ Diese Ztschr. 49, 327 [1936]; Liebigs Ann. Chem. 544, 206 [1940].

⁴⁾ G. Scheibe, H. Dörfling u. J. Aßmann, Liebigs Ann. Chem. 544, 240 [1940].

⁵⁾ Eistert, Tautomerie u. Mesomerie, S. 189; Ferd. Eicke Verlag, Stuttgart 1938.

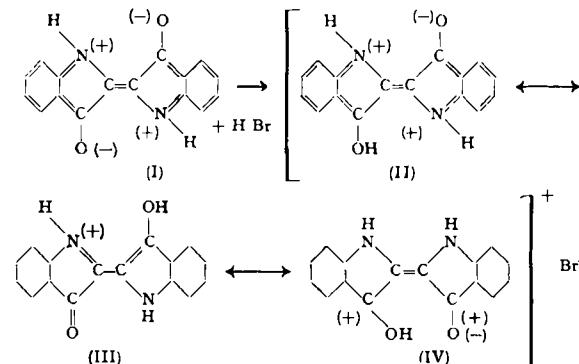
⁶⁾ W. Dilthey, diese Ztschr. 54, 47 [1941].

⁷⁾ R. Pummerer u. E. Stieglitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1072 [1942].

⁸⁾ R. Pummerer u. F. Reuß, ebenda 80, 242 [1947].

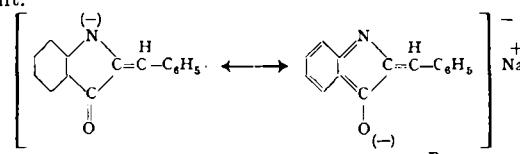
⁹⁾ A. Binz u. A. Kufferath, Liebigs Ann. Chem. 325, 196 [1903].

sind fast kongruent, nur in den Salzen jeweils um 6 mμ nach längeren Wellen verschoben. Dimethylindigo und Äthylenindigo geben zum Unterschied von Indigo ein Dip erchlorat, binden aber auch nur 1 Mol Halogenwasserstoff. Das analysenrein erhaltene Disulfat des Indigo zeigt dasselbe Maximum, aber geringere Extinktion als die anderen Salze. Auch der log ε des Bromhydrats sinkt auf unter 4, wenn man nicht Lösungen von 1/10 bis 1/40000 Molarität, sondern konzentriertere von 1/7000 mißt. Die genannten Diperchlorate haben dieselbe hohe Extinktion wie die Indigo-farbstoffe. Bei den Salzen gibt es keine roten, nur rein blaue Lösungen, bzw. grüne beim Dimethylindigo. Sie sind leichter löslich als die blauen Indigo-farbstoffe. Ihre Formulierung wird diskutiert, die Anlagerung der Säure kann so vor sich gehen, daß die Elektronenverteilung gleich bleibt, am Carbonyl ein Proton angelagert wird und die positive Ladung zum Oxycarbenniumion (IV) oder einem der möglichen Imoniumkationen (II, III) gehört:



Zwischen diesen möglichen Grenzformen kann Mesomerie bestehen, ohne daß die Reaktionen dieser Grenzformen realisierbar zu sein brauchen. Eigentlich chinoide Eigenschaften ließen sich nicht feststellen, so mißlang die Anlagerung von Benzolsulfinsäure, allerdings läßt Dimethylindigo-Bromhydrat beim Lagern einen Teil des Halogens in den Kern wandern, auch ist Indigo in konzentrierter Schwefelsäure nach einem alten Patent von Bayer leichter bromierbar als in indifferenten Lösungsmitteln.

Auch blaue Lösungen einkerniger Isatin- bzw. Indoxyl-Derivate wurden optisch untersucht, so Benzalindoxyl in 6% Natriumbutylat-lösung, ebenso Phenylgloxalindoxyl, ein Indigo mit nur einer NH-Gruppe, ferner Isatin-2-anil. Diese blauen Lösungen haben das Maximum um 4 mμ längerwellig – bei 610 – als die obigen Säuresalze, ihr log ε liegt bei 3,7–3,9 ähnlich wie bei den konzentrierteren Lösungen von Indigo-bromhydrat oder denen des Disulfats, sonst sind die Kurven außerordentlich ähnlich. Die Vermutung von J. v. Braun⁸⁾ und von van Alphen⁹⁾, daß hier chinoide Zustände vorliegen, wird dadurch wahrscheinlicher. Auch da besteht die Möglichkeit der Mesomerie zwischen chinoide Form und einem benzoiden Salz mit negativer Ladung am Ringstickstoff, der das σ ständige Carbonyl polarisieren kann. Die Kurve des Isatin-2-anils ist wesentlich flacher als die des Benzalanils, ganz aus dem Rahmen fällt die schwächere und kürzerwellige Absorption des Isatin-2-methylanilids, dem die typische Doppelbindung in der 2-Stellung fehlt.



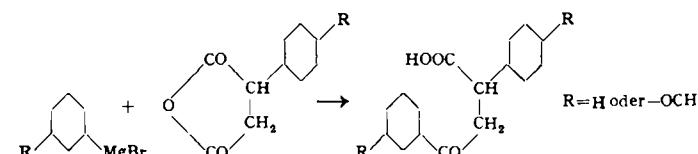
[VB 185]

Chemisches Colloquium Universität Erlangen

am 17. Januar 1950

H. FIESSELMANN, Erlangen: Zur Darstellung substituierter α-Tetralone (nach Arbeiten mit H. Haber, K. H. Kahrs, E. Todt und E. Tolksdorf).

Arylsubstituierte α-Tetralone besitzen Interesse zum Aufbau synthetischer Östrogene vom Typ der Salzerschen Dihydronaphthaline¹⁾. Ein neuer Weg zur Darstellung substituierter α-Tetralone geht aus von aryl-substituierten Bernsteinsäuren. Durch Umsatz ihrer Anhydride mit Phenyl- bzw. m-Methoxy-phenylmagnesiumbromid werden α-Aryl-β-Aroyl-propionsäuren gewonnen, die durch Clemmensen-Reduktion und Ringschluß in die subst. α-Tetralone übergeführt werden können.



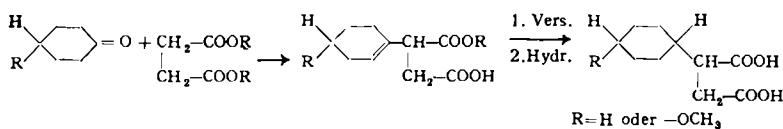
Da auch die Einführung hydroaromatischer Substituenten von Interesse ist, wurde die Synthese von Cyclohexyl- und p-Methoxy-cyclohexylbernsteinsäure durchgeführt. Als beste Methode zur Darstellung dieser Säuren erwies sich die Stobbe-Kondensation in der von

¹⁾ J. v. Braun u. G. Kirschbaum, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3041 [1913], bes. Fußnote 8).

²⁾ J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 60, 138 [1941].

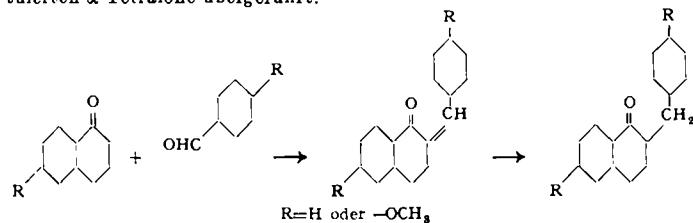
³⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 274, 39 [1942].

W. S. Johnson modifizierte Ausführung²⁾. Durch Kondensation von Cyclohexanom mit Bernsteinsäureester und Kalium-tert.-Butylat wurde der Halbester der Cyclohexenylbernsteinsäure erhalten, der nach Verseifung und Hydrierung die Cyclohexyl-bernsteinsäure ergab. Zur Darstellung der p-Methoxy-Verbindung wurde analog p-Methoxycyclohexanon³⁾ der Kondensation mit Bernsteinsäure-ester unterworfen.

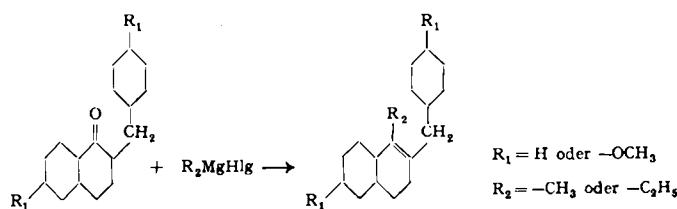


Der Umsatz mit Phenyl- bzw. m-Methoxy-phenylmagnesiumbromid konnte noch nicht durchgeführt werden.

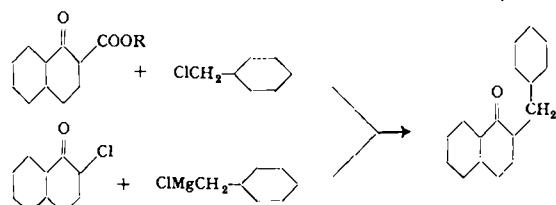
Da offensichtlich der räumliche Abstand der beiden -OH-Gruppen in den synthetischen Östrogenen von großer Bedeutung für die Wirkung ist⁴⁾, sollte versucht werden, bei Verbindungen von der Art der Salzen-schen Dihydronaphthalin-Derivate den Abstand durch Einschieben einer Methylen-Gruppe zwischen hydriertem Ring und aromatischen Substituenten zu vergrößern. Die Kondensation von α -Tetralon, sowie von 6-Methoxytetralon mit aromatischen Aldehyden wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, o- und m-Methoxybenzaldehyd, Veratraldehyd und Piperonal, aber auch mit hydroaromatischen Aldehyden wie Tetrahydrobenzaldehyd gelingt im alkalischen Medium mit ausgezeichneten Ausbeuten. Durch Hydrierung werden die schwach gelb gefärbten Chalkone in die substituierten α -Tetralone übergeführt.



Der Umsatz der substituierten 6-Methoxytetralone mit Methyl- oder Äthylmagnesiumhalogenid oder mit Lithiummethyl- oder -äthyl liefert nach der Wasserabspaltung Dihydronaphthalin-Derivate, die durch Ätherspaltung nach E. Späth⁵⁾ in die entsprechenden Oxyverbindungen übergehen. Die östrogene Wirksamkeit konnte noch nicht geprüft werden.



Ferner wurde gefunden, daß sich benzylsubstituierte α -Tetralone auch nach 2 anderen Methoden herstellen lassen. Einmal durch Umsatz von α -Tetralon- β -carbonsäureester mit Benzylchlorid und durch Reaktion von 2-Chlor- α -tetralon mit Benzylmagnesiumchlorid.



Die Untersuchungen – aus äußeren Gründen zeitweise unterbrochen – werden nun weitergeführt.
F. [VB 188]

GDCh-Ortsverband Ruhr

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim (Ruhr) am 2. März 1950

R. HUISGEN, Tübingen: Zur Stereoisomerie der aromatischen Diazo-Verbindungen.

Die erfolgreiche Deutung der Oxim-Isomerie veranlaßte Hantzsch, das N=N-System eine analoge geometrische Isomerie zu postulieren; die Auffindung solcher Isomerenpaare gelang bei den Diazotaten, Diazosulfonaten und Diazocyaniden. Trotz der Entdeckung des cis-Azobenzols 1937 ist bei den isomeren Diazo-Verbindungen auch heute noch die stereochemische Interpretation stark umstritten. Die Isomerie der Diazotate wurde in den 20er Jahren von Angel, die der Diazosulfonate 1943 von Hodgson strukturell gedeutet. Hodgson stellt selbst für die Diazocyanide und Azokohlenwasserstoffe die Stereoisomerie in Abrede. Die Versuche des Vortr. mit Diazoestern lassen dagegen keine andere als die stereochemische Deutung der Isomerie zu.

Die Schwierigkeit und der Reiz der Bearbeitung der Diazo-Verbindungen liegt in deren großer Zerfallsneigung, die jeden Isolierungsversuch vereitelt.

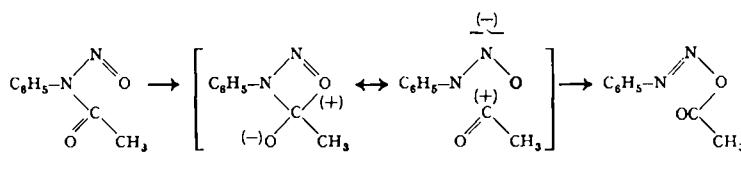
²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 67, 1360 [1945].

³⁾ L. Helfer, Helv. Chim. Acta 7, 932 [1924].

⁴⁾ Schueler, Science 103, 221 [1946].

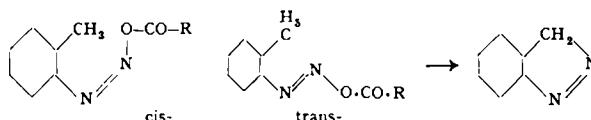
⁵⁾ Mh. Chemie 35, 319 [1914].

Die Diazo-Verbindungen entstehen aus den Nitroso-acyl-aryl-aminen in monomolekularer Umlagerung, deren Abrollen über einen Vierring wahrscheinlich gemacht wird, wie für Nitroso-acetanilid formuliert sei:



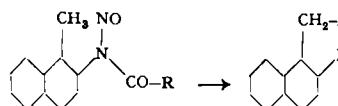
Am Modell ergibt sich, daß die Acylwanderung nur zur trans-Form des Diazo-esters führen kann. Wenn man Acylgruppe und Arylrest (bzw. Alkylrest im Fall der Nitroso-acyl-alkyl-amine) über einen Ring verbindet, wird die Acylwanderung nur dann beobachtet, wenn der Ring mehr als fünfgliedrig ist, obwohl die Isomerisierung zum Diazo-ester mit einer Ringerweiterung um 2 Glieder verbunden ist. Ursache: Das trans-System N=N kann noch nicht spannungsfrei in einen 7-Ring, wohl aber etwa in einen 9-Ring eingebaut werden.

Entspricht der erhaltene trans-Diazo-ester den Eigenschaften der von Hantzsch mit anti-bezeichneten Isomerenreihe? Die von Hantzsch geführte Konfigurationszuordnung der labilen und stabilen Diazo-Verbindungen enthält kein heute noch stichhaltiges Argument. Eine sichere Basis für diese Zuordnung sieht Vortr. im Indazolringschluß von der Diazo-Verbindung des o-Toluidins aus. Für die Kupplung gegen die Methyl-Gruppe ist das Diazonium-Ion ungeeignet; es bedarf der schärfer kuppelnden koval. Diazoverbindung. Da sich der Ringschluß zwischen dem Methylkohlenstoff und dem Diazostickstoff abspielt, ist nur von der



trans-Diazo-Verbindung – die folgenden Formeln zeigen es für den Diazo-ester – die Fähigkeit zur Indazol-Bildung theoretisch zu erwarten; bei der cis-Verbindung stört der Acyloxyl-Rest die Annäherung der reagierenden Gruppen.

Gefunden wurde die Fähigkeit zur Kupplung gegen die Methyl-Gruppe nur bei den aus den Nitrosoacyl-o-toluidinen erhaltenen trans-Diazo-estern. Das o-Toluol-diazonium-Ion sowie das aus diesem mit Natriumacetat entstehende labile Diazo-acetat liefern nur sehr kleine Mengen Indazol. Das labile Diazoacetat muß also der falschen sterischen Reihe angehören, muß cis-Konfiguration besitzen, womit die von Hantzsch getroffene Konfigurationszuordnung eine experimentelle Stütze erhält. Die vollständige kinetische und präp. Analyse wurde an den Nitroso-acyl-Verbindungen des 1-Methyl-2-naphthylamins vorgenommen, die in Benzollösung quant. Benzindazol liefern:



Das Kupplungsvermögen der Diazo-Verbindungen ist sehr groß. Der von Hantzsch konstatierte Vorzug der cis-(=syn)-Verbindung vor der trans-Reihe läßt sich an einigen Beispielen auch bei den Diazo-estern darstellen.

Die Unterschiede in der Reaktivität der isomeren Diazo-Verbindungen, deren Größe vielfach als unvereinbar mit einer Stereoisomerie angesehen wird, erweisen sich bei vorurteilssicherer Prüfung als nur graduell. Weder das Kupplungs- oder Oxydationsvermögen noch die typische Azospaltung unter Stickstoff-Freisetzung sind an eine Isomerenreihe gebunden. Die geometrische Isomerie kann daher als beste Interpretation der Isomerie, der Diazotate, Diazo-estern, Azokohlenwasserstoffe und wohl auch der Diazocyanide gelten.

H. [VB 184]

Leverkusen, BAYER-Werk

am 23. März 1950

W. HIEBER, München: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle¹⁾.

Es wird über Messungen an reinem Kobaltcarbonylwasserstoff berichtet, die u. a. ergeben haben, daß derselbe in seiner Acidität etwa der Phosphorsäure in 1. Dissoziationsstufe entspricht. Besonders im Ammoniumsystem lassen sich von Kobalt- und von Eisencarbonylwasserstoff nach verschiedenen Verfahren Alkali- und Erdalkalialsalze darstellen, deren Eigenschaften kurz beschrieben werden²⁾. – Vortr. geht von hier zu neueren Arbeiten über die Bildung von Metalcarbonylen aus Kobalt- und Nickel-Verbindungen über. Besondere Beachtung verdient der Mechanismus der Kohlenoxydreaktion von Nickel-Verbindungen in wäßrigen Systemen: Voraussetzung für die Entstehung von Ni(CO)₄ ist hierbei die gleichzeitige Bildung von Nickel(IV)-Verbindungen, nach dem allgemeinen Schema 2 Ni^{II} → Ni^{IV} + Ni⁰ (Ni⁰ = Carbonyl-Ni). Auch Nickeldimethylglyoxim gibt darnach mit CO das Carbonyl, sofern man in stark alkalischer Lösung arbeitet³⁾.

¹⁾ Desgl. nach Vorträgen vor der Karlsruher Chem. Ges. am 26. 1. 1950; ferner GDCh Ortsverband Marl, Chem. Werke Hüls am 22. 3. 1950 und GDCh Ortsverband „Ruhr“ und Colloquium des Max-Planck-Instituts f. Kohlenforschung Mülheim/Ruhr am 24. 3. 1950.

²⁾ Vgl. hierzu H. Behrens, diese Ztschr. 61, 444 [1949].

³⁾ W. Hieber, Naturwiss. 36, 312 [1949].