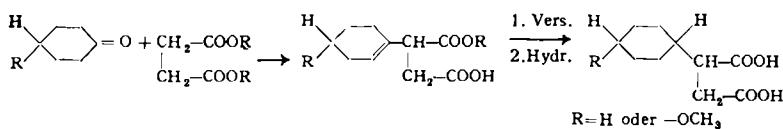
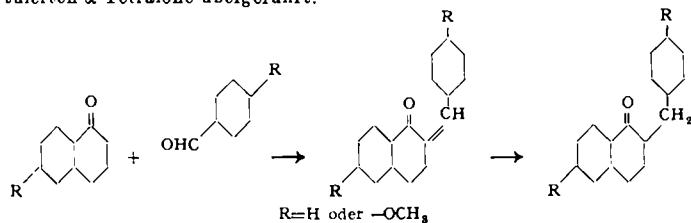


W. S. Johnson modifizierten Ausführung²⁾. Durch Kondensation von Cyclohexanom mit Bernsteinsäureester und Kalium-tert.-Butylat wurde der Halbester der Cyclohexenylbernsteinsäure erhalten, der nach Verseifung und Hydrierung die Cyclohexyl-bernsteinsäure ergab. Zur Darstellung der p-Methoxy-Verbindungen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

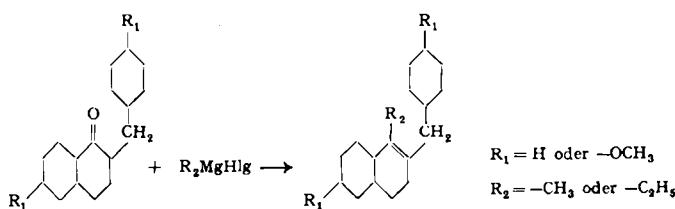


Der Umsatz mit Phenyl- bzw. m-Methoxy-phenylmagnesiumbromid konnte noch nicht durchgeführt werden.

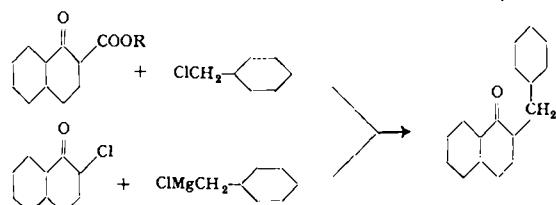
Da offensichtlich der räumliche Abstand der beiden -OH-Gruppen in den synthetischen Östrogenen von großer Bedeutung für die Wirkung ist⁴⁾, sollte versucht werden, bei Verbindungen von der Art der Salzen-schen Dihydronaphthalin-Derivate den Abstand durch Einschieben einer Methylen-Gruppe zwischen hydriertem 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.

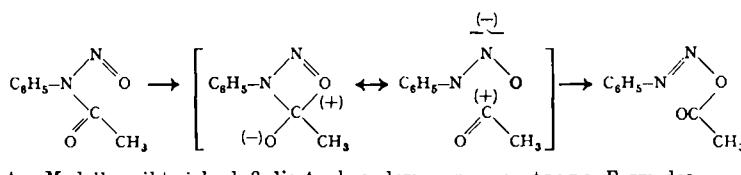
²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 67, 1360 [1945].

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

⁴⁾ Schueler, Science 103, 221 [1946].

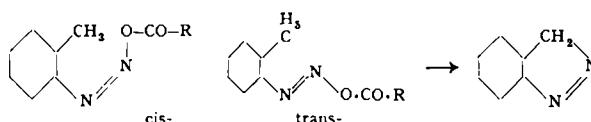
⁵⁾ Mh. Chemie 35, 319 [1914].

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:



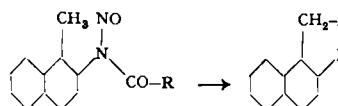
Am Modell ergibt sich, daß die Acylwanderung nur zur trans-Form des Diazo-esters führen kann. Wenn man Acylgruppe und Arylrest (bzw. Alkylrest im Fall der Nitroso-acyl-alkyl-amine) über einen Ring verbindet, wird die Acylwanderung nur dann beobachtet, wenn der Ring mehr als fünfgliedrig ist, obwohl die 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].