

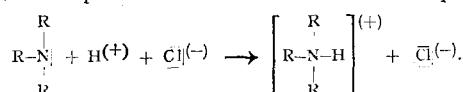
Über Ylide und Ylid-Reaktionen¹⁾

Von Prof. Dr. G. WITTIG, Tübingen. Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf geeignete quaternäre Ammoniumsalze entstehen Verbindungen mit semipolarer Bindung zwischen dem Stickstoff und dem ihm benachbarten Kohlenstoff, die als Ylide bezeichnet werden. Gewisse Ylide lassen sich isolieren, andere erleiden als kurzlebige Zwischenprodukte intramolekulare Umwandlungen, die sich präparativ auswerten lassen.

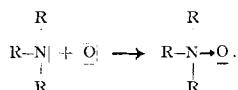
Ammoniumverbindungen mit fünf Liganden am Stickstoff

Ammoniak und Amine können bekanntlich mit Säuren Ammoniumsalze bilden. Nach der Elektronentheorie kann man den Vorgang so interpretieren: Der sich anlagernde Chlorwasserstoff z. B. dissoziert zunächst in Wasserstoff- und Chlor-Ion, von denen das Proton über das einsame Elektronenpaar am Stickstoff mit diesem verknüpft wird:



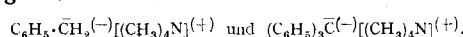
Hierbei wird der Stickstoff gleichzeitig zum Zentrum eines neuen Ions mit der positiven Ladung, die vom Proton mitgeführt wurde. Diesem Ammonium-Kation ist das Chlor anionisch zugeordnet. Es kann nicht homöopolar mit dem Stickstoff verbunden sein, da sich sonst ein Elektronenzentrum am Zentralatom ausbilden müßte, was nach allen Erfahrungen und auch theoretisch unmöglich ist.

An das einsame Dublett am Stickstoff kann auch Sauerstoff angelagert werden, wobei Aminoxyde entstehen. Die hierbei sich bildende semipolare Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff kommt formal im Sinne der Oktett-Theorie so zustande, daß von dem ursprünglich nicht anteiligen Dublett am Stickstoff ein Elektron an den Sauerstoff ausgeleihen wird, wobei dieser negativ und der Stickstoff positiv aufgeladen wird. Die nun vorhandenen Einzelelektronen vereinigen sich in homöopolarer Bindung zu einem Dublett, wobei keine Umladung erfolgen kann, da ja beide Elektronen dem Stickstoff und Sauerstoff gemeinsam angehören:

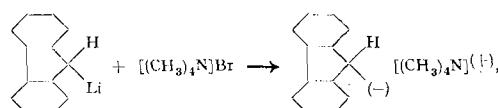


Danach ist also die semipolare Bindung eine Kombination einer homöopolaren Bindung mit einer Ionenbeziehung; sie unterscheidet sich grundsätzlich von einer C=C-Bindung insofern, als hier beide Bindungen homöopolar sind²⁾.

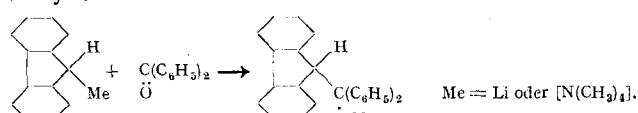
Da, wie gesagt, Stickstoff immer nur von einem Oktett umgeben sein kann, erscheint es aussichtslos, Stickstoff-Derivate mit fünf Kohlenwasserstoff-Resten wie den Pentamethylstickstoff herzustellen³⁾. Dem widerspricht nicht die Existenz des von W. Schlenk und J. Holtz⁴⁾ synthetisierten Benzyl- und Trityl-tetramethyl-ammoniums, da entsprechend der Benennung die Benzyl- und Trityl-Gruppe dem Ammonium-Rest ionogen zugeordnet sind:



Während diese Verbindungen sich allmählich zersetzen, ist das neuerdings von G. Wittig, M. Heintzeler und M. H. Wetterling⁵⁾ hergestellte Fluorenyl-tetramethylammonium, das aus Fluorenyl-lithium und Tetramethyl-ammonium-bromid leicht zu gewinnen ist:



sehr stabil. Daß die orangefarben krystallisierende Verbindung ganz den Charakter des ebenfalls orangefarbenen Fluorenyl-lithiums, also einer metallorganischen Substanz, besitzt, folgt aus dem gleichartigen Verhalten beider Stoffe gegenüber Benzophenon, das hierbei das zugehörige Alkoholat des Diphenyl-fluorenyl-carbinols liefert:



¹⁾ Nach einem Vortrag in Marburg-Lahn, anlässlich des 75. Geburtstages von Prof. K. Fries, 1950.

²⁾ S. B. Eistert: Chemismus und Konstitution, I. Band, S. 21 ff., Stuttgart 1948.

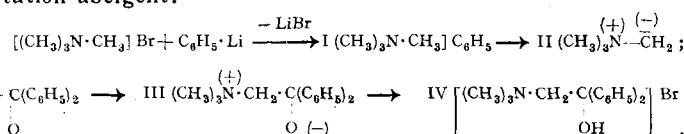
³⁾ Vgl. Versuche von F. D. Hager u. C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2689 [1926].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 603 [1916]; 50, 274 [1917].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 557, 201 [1947].

Bildung und Eigenschaften einiger Ylide

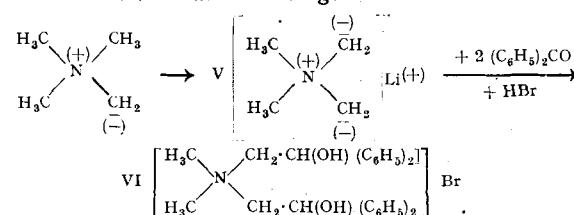
Die große Beständigkeit des Fluorenyl-tetramethylammoniums ermunterte uns zu Versuchen, nun auch die Synthese des Methyl- und Phenyl-tetramethylammoniums in Angriff zu nehmen, zumal das entsprechende Methyl- und Phenyl-natrium als unter bestimmten Bedingungen haltbare Verbindungen bekannt sind. Zur Darstellung des Phenyl-tetramethylammoniums wurde Tetramethyl-ammonium-bromid mit Phenyl-lithium umgesetzt⁶⁾). Daß hierbei eine Reaktion erfolgte, war daraus zu entnehmen, daß das in Äther lösliche Phenyl-lithium am Ende der Umsetzung aus dem Lösungsmittel verschwunden war. Die naheliegende Annahme, daß die gewünschte Verbindung I gebildet wurde, trifft aber nicht zu. Sonst müßte sie wie Phenyl-lithium mit Benzophenon Triphenyl-carbinolat liefern. Statt dessen wurde das Addukt III isoliert, das mit Bromwasserstoffsäure in das Ammoniumsalz IV gesicherter Konstitution übergeht:



Damit ist aber auch die Struktur des an Benzophenon sich anlagernden Produktes II geklärt; das zunächst entstandene Phenyl-tetramethylammonium I zersetzt sich zu Benzol und II, das eine semipolare Bindung am Stickstoff wie ein Aminoxyd besitzt. Wir bezeichnen die neue Verbindungsklasse als Ylide, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß der Kohlenstoff hier der Methylen-Gruppe durch eine homöopolare Valenz (*yl*) und durch eine Ionenbeziehung (*id*) mit dem Stickstoff verknüpft ist. Das Trimethyl-ammonium-methylylid ist also ein betain-artiges Gebilde, in dessen Moleköl der negativ aufgeladene Methylen-Rest gleichzeitig die Rolle des Anions übernimmt. Es addiert Bromwasserstoff unter Rückbildung des Tetramethyl-ammonium-bromids. Auch Alkylhalogenide wie Methyljodid werden angelagert, wobei in diesem Falle Trimethyl-äthyl-ammonium-jodid entsteht.

Mit der Bildung des Methylyls II ist gleichzeitig nachgewiesen, daß Phenyl-tetramethylammonium nicht existenzfähig ist, da das Phenyl-Anion mit seiner großen Protonenaffinität dem Methyl am Stickstoff ein Proton unter Bildung von Benzol und Ylid entreißt (I → II). Die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Ammonium-Verbindungen mit fünf Kohlenwasserstoff-Resten werden offenbar durch die unterschiedlichen Protonenbeweglichkeiten beim Methyl und ionogen zugeordneten Kohlenwasserstoff-Liganden bestimmt. Das Trityl-tetramethylammonium und noch ausgeprägter das Fluorenyl-tetramethylammonium sind deshalb beständig, da die betreffenden Protonen hier fester am Methyl als am Trityl bzw. Fluorenyl haften.

Das beschriebene Trimethyl-ammonium-methylylid läßt sich mit Phenyl-lithium zur Verbindung V metallieren, die nun zwei Moleküle Benzophenon aufnehmen kann und bei der nachfolgenden Behandlung mit Bromwasserstoff in das wohlcharakterisierte Ammoniumsalz VI übergeht:

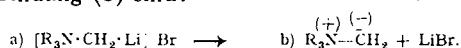


VI wurde auf durchsichtige Weise auch ganz anders synthetisiert, womit die Konstitutionen von VI und damit auch V gesichert sind⁷⁾.

⁶⁾ Ebenda 557, 193 [1947]. ⁷⁾ G. Wittig u. M. Rieber, ebenda 562, 177 [1949].

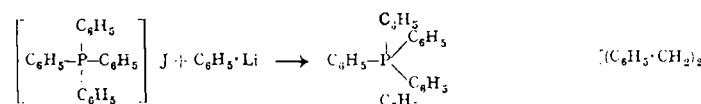
Aus Fluorenyl-trimethyl-ammoniumbromid und Phenyl-lithium gewinnt man unschwer das Trimethyl-ammonium-9-fluorenylid⁸):

Zum Unterschied vom farblosen Trimethyl-ammonium-methyliid ist das Fluorenylid ockergelb. Es läßt sich vom mitentstandenen Lithiumbromid völlig befreien; ein Hinweis darauf, daß Ylide keine Metallierungsprodukte (a), sondern Verbindungen mit semipolarer Bindung (b) sind:



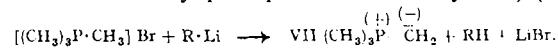
Auch das Fluorenylid addiert Methyljodid und Benzylbromid wie das Methyliid, aber kein Benzophenon und andere Carbonyl-Verbindungen⁹).

In diesem Zusammenhang interessierte, ob Phosphor-Verbindungen mit fünf Kohlenwasserstoff-Resten herstellbar sind, die mit dem Zentralatom homöopolar verknüpft sind. Das erschien hier nicht ausgeschlossen, da das Phosphorpentafluorid mit seinem Elektronendezett am Phosphor schon lange bekannt ist. Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Tetraphenyl-phosphonium-jodid, das als Salz heteropolare Struktur besitzt, gewinnt man den Pentaphenyl-phosphor¹⁰):

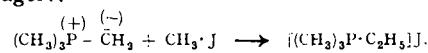


Er läßt sich aus dem unpolaren Cyclohexan umkristallisieren, schmilzt schon bei 124° (gegenüber dem um 340° schmelzenden Tetraphenyl-phosphonium-jodid) und hat nach neueren noch unveröffentlichten Messungen von R. Mecke das elektrische Moment O. Alle Eigenschaften weisen also darauf hin, daß die fünf Phenyl-Gruppen mit dem Phosphor homöopolar verbunden sind.

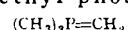
Aber bei der Umsetzung von Tetramethyl-phosphoniumbromid mit Methyl-lithium bildet sich nicht der Pentamethylphosphor, sondern statt dessen entsteht mit dem metallorganischen Reagenz und ebenfalls mit Phenyl-lithium das Trimethylphosphonium-methyliid¹¹) (VII):



Auch VII wie das beschriebene Methyliid II liefert mit Benzophenon ein wohlcharakterisiertes Additionsprodukt. Methyljodid wird von VII unter Bildung von Trimethyl-äthyl-phosphonium-jodid angelagert:

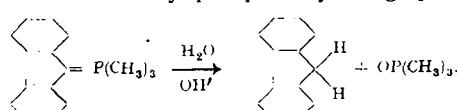


Da das Verhalten des Pentaphenyl-phosphors beweist, daß der Phosphor fünf Liganden homöopolar binden kann, fragt man sich, ob VII nicht eine P=C-Bindung besitzt und richtiger als Trimethyl-phosphin-methylen:



zu bezeichnen ist. Gewisse hier nicht näher zu beschreibende Reaktionen weisen darauf hin, daß hier weder die Grenzform der homöopolaren Zweifachbindung noch die der semipolaren Bindung zutreffen, sondern daß eine Mesomerie zwischen beiden Elektronenzuständen zutreffen dürfte.

Die spezifischen Eigenschaften des Bindungszustandes zwischen Phosphor und Kohlenstoff folgen auch aus dem Verhalten der Ylide gegenüber Alkali. Während Trimethyl-phosphin-fluorenylen mit Bromwasserstoffsäure Trimethyl-fluorenyl-phosphonium-bromid bildet, wird es in Natronlauge zu Fluoren und Trimethyl-phosphinoxid aufgespalten¹²):



Es hat sich herausgestellt, daß die Ylid-Bildung bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Tetramethyl-phosphonium-bromid rascher als bei der Umsetzung mit Tetramethyl-ammo-

⁸⁾ G. Wittig u. G. Felletschin, ebenda 555, 133 [1944].

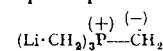
⁹⁾ Vgl. F. Krollpfeiffer u. K. Schneider, ebenda 530, 38 [1937].

¹⁰⁾ G. Wittig u. M. Rieber, ebenda 562, 187 [1949]. Vgl. diese Ztschr. 61, 393 [1949].

¹¹⁾ G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, I. c.

¹²⁾ Dissert. H. Laib, Tübingen.

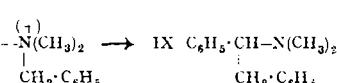
nium-bromid erfolgt, da offenbar die Protonen der Methyl-Gruppen am Phosphor beweglicher als die am Stickstoff sind. Hiermit in Übereinstimmung steht der Befund, daß sich das Trimethyl-phosphonium-methyliid mit Phenyl-lithium stufenweise über das Monolithium- und Dilithium-Derivat bis zum Trilithium-trimethyl-phosphonium-methyliid:



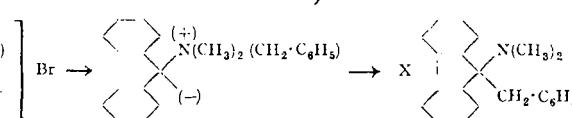
weitermetallieren läßt, während sich, wie bereits erwähnt, in das Trimethyl-ammonium-methyliid nur ein Lithium-Atom einführen läßt.

Intramolekulare Umwandlungen von Yliden

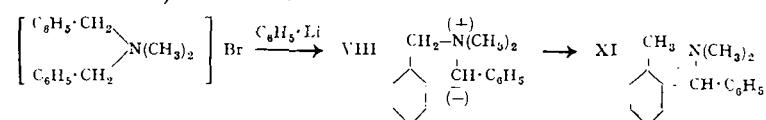
Das Studium der Ylide erschien uns noch aus einem anderen Grunde erwünscht zu sein. Nach T. S. Stevens und Mitarbeitern¹³⁾ vermögen sich gewisse quaternäre Ammoniumsalze wie das Dimethyl-dibenzyl-ammonium-bromid bei der Behandlung mit Natrium-alkoholat umzulagern. Voraussetzung dafür ist ein bewegliches Proton, das hier die Benzyl-Gruppe stellt, und ein leicht verschieblicher Ligand am Stickstoff; hier der zweite Benzyl-Rest. Abweichend von Stevens ist der Vorgang so zu interpretieren, daß unter der protonen-einfangenden Wirkung des Alkoholat-Ions das Ylid VIII entsteht, das sich zum tertiären Amin IX isomerisiert:



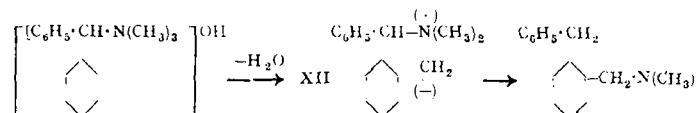
Diese Auffassung wird durch das Verhalten des Dimethyl-benzyl-fluorenyl-ammonium-bromids gegenüber Phenyl-lithium und Natriumalkoholat gestützt, wobei in beiden Fällen das rote Fluorenylid entsteht, das sich aber rasch unter Entfärbung zum tertiären Amin X entlädt¹⁴⁾:



Auch das Dimethyl-dibenzyl-ammonium-bromid liefert unter der Einwirkung von Phenyl-lithium das tertiäre Amin IX im Sinne der Stevensschen-Umlagerung. Das ist verständlich, da das Phenyl-Ion des metallorganischen Reagenzes ein noch wirksamerer Protonenfänger ist als das Alkoholat-Ion, wobei jenes in Benzol übergeht. Unter diesen Versuchsbedingungen wandelt sich das intermedial entstehende Ylid VIII nebenher in das o-(Dimethyl-amino-benzyl)-toluol XI um, das auf anderem Wege, aus o-Tolyl-benzyl-chlorid und Dimethylamin, synthetisiert wurde¹⁵⁾. Die zweite Isomerisation:



bezeichnen wir als die Sommeletsche Umlagerung, da dieser Umlauftypus vom Autor¹⁶⁾ vor Jahren entdeckt wurde, als er das Benzhydryl-trimethyl-ammonium-hydroxyd mit Phosphorpentoxid behandelte, wobei unter Wasserabspaltung die Dimethylamino-methyl-Gruppe in einen Benzol-Kern abwandert:



Hier dürfte das Hydroxyl-Anion unter Mitwirkung des wasserabspaltenden Mittels der Protonenfänger sein, der intermedial das Ylid XII bildet. Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf das Benzhydryl-trimethyl-ammonium-bromid wurde die gleiche Umlagerung neben der gleichzeitig vor sich gehenden Stevensschen Isomerisation beobachtet¹⁷⁾.

Ein dritter intramolekularer Umlauftypus wurde entdeckt, als man cyclische Ammoniumsalze mit Phenyl-lithium behandelte, um auf dem Wege der Stevensschen Umlagerung neue

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] 1930, 2107, 2119; 1932, 69, 1932.

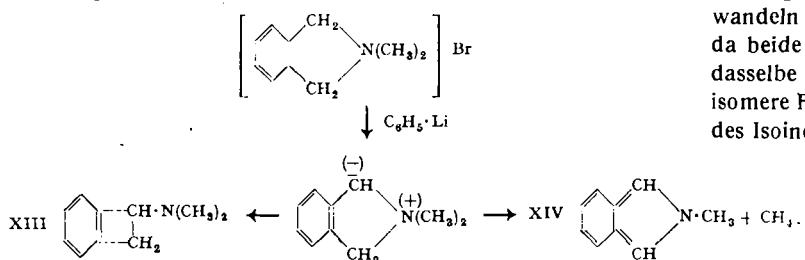
¹⁴⁾ G. Wittig u. G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. 555, 136 [1944].

¹⁵⁾ Dissert. H. Tenhaeff, Tübingen [1950].

¹⁶⁾ M. Sommelet, C. r. hebld. Séances Acad. Sci. 205, 56 [1937].

¹⁷⁾ Weitere Beispiele s. G. Wittig, R. Mangold u. G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. 560, 116 [1948].

Ringsysteme herzustellen¹⁸⁾. Unter diesen Versuchsbedingungen bildet sich aus dem o-Xylylen-dimethyl-ammonium-bromid nicht das erwartete (Benzo-cyclobutenyl)-dimethylamin XIII, sondern bei gleichzeitiger Methan-Entwicklung das N-Methyl-isoindol XIV:

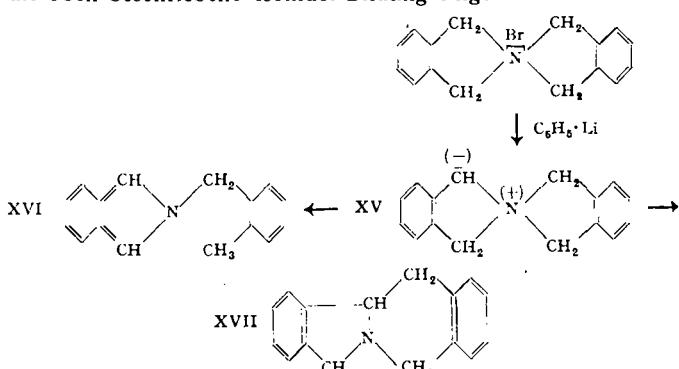


Offenbar verhindert die Ringspannung des sonst entstehenden Amins XIII die Stevenssche Umlagerung des Ylides, das daher in einer Ausweichreaktion Methan abspaltet. Die Struktur des Isoindols XIV, das den Vertreter einer neuen Körperklasse darstellt, stützt sich darauf, daß bei der Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel ein Mol Wasserstoff aufgenommen wird, wobei das bereits bekannte N-Methyl-dihydro-isoindol gebildet wird. Der orthochinoide Charakter der Verbindung ergibt sich in ihrer Fähigkeit zu erkennen, Maleinsäureanhydrid zu einem wohldefinierten Derivat anzulagern.

Ein neuer Weg zum Dibenzo-cyclooctatetraen

Der hier geführte Nachweis, daß die Ylid-Formen gewisser Ammoniumsalze existenzfähig sind, und daß die Ylide anderer Ammoniumsalze intramolekulare Umformungen (Stevenssche und Sommeletsche Umlagerung oder Methan-Abspaltung) erleiden, führte uns zu der Frage, ob auch der Hofmannsche Abbau (thermische Zersetzung quaternärer Ammoniumhydroxyde) über Ylide erfolgt, die unter der protonen-einfangenden Wirkung der Hydroxyl-Ionen entstehen könnten. Daß intermediäre Ylid-Bildung in gewissen Fällen anzunehmen ist, folgt aus einer Umsetzungsreihe, bei der der Hofmannsche Abbau und die Einwirkung von Phenyl-lithium auf die entsprechenden Ammoniumsalze zu den gleichen Verbindungen führen, sofern eine Ylid-Bildung formalvollständig vorauszusehen ist. Es handelt sich dabei um eine Reaktionsfolge, die vom Di-o-xylylen-ammonium-bromid über mehrere zu beschreibende Zwischenstufen zum Dibenzo-cyclooctatetraen führt¹⁹⁾.

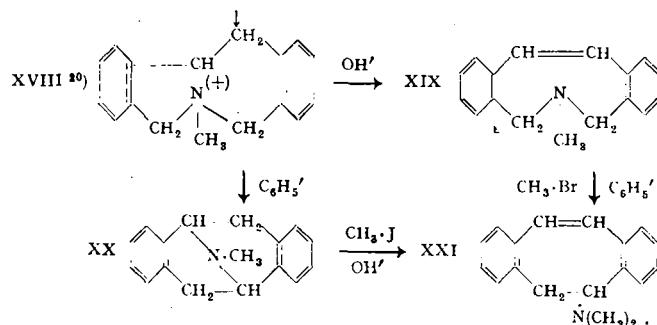
Das Di-o-xylylen-ammonium-bromid liefert bei der Umsetzung mit dem metallorganischen Reagenz zwei isomere Amine, die sich mit verd. Salzsäure voneinander trennen lassen. Das darin nicht lösliche Amin vom Fp 81° hat nachweislich¹⁸⁾ die Struktur des Isoindols XVI, während dem im Salzsäure löslichen Amin vom Fp 109° die Formel des o-Xylylen-dihydro-isoindols XVII zuzuerteilen ist, die durch die zu schildernde Überführbarkeit in Dibenzo-cyclooctatetraen ebenfalls sichergestellt ist. Das Amin 109° ist demnach das Isomerisationsprodukt aus dem einzig denkbaren Ylid XV, das nebenher (zu etwa 30%) die oben beschriebene Isoindol-Bildung eingeht:



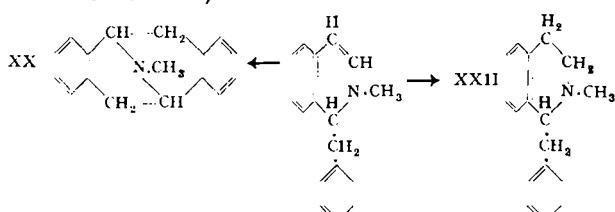
Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen des Hofmannschen Abbaus das Di-o-xylylen-ammonium-hydroxyd die beiden isomeren Amine in etwa gleichem Verteilungsverhältnis 2:1 liefert, woraus zu entnehmen ist, daß auch bei der thermischen Zer-

setzung des Hydroxydes intermediär das Ylid XV gebildet wird. Bei der nachfolgenden Umsetzung des tertiären Amins XVII mit Methylbromid isolierte man zwei Brommethyle des o-Xylylen-dihydro-isoindols (XVIII), die mit Kaliumjodid in die zugehörigen Jodmethyle vom Fp 184/5° und 228,5° zu verwandeln waren. Da es sich um je zwei Individuen handelt, und da beide bei den nachfolgenden Umlagerungsreaktionen einund dasselbe Amin liefern, ist anzunehmen, daß es sich um stereoisomere Formen handelt, die auf Grund der cis-trans-Verknüpfung des Isoindol-Ringes mit dem Isochinolin-Ring ausgebildet werden.

Beide Ammoniumsalz-Paare liefern beim Hofmannschen Abbau in ausgezeichnete Ausbeute ein und dasselbe bei 61° schmelzende Amin XIX, das als N-Methyl-1-aza-3.4.7.8-dibenzocyclo-nonatrien-(3.5.7) zu bezeichnen ist:



Produkte der Stevensschen Umlagerung, die über hier vier mögliche Ylid-Formen entstanden sein könnten, wurden nicht aufgefunden. Das dabei u. a. in Betracht kommende Amin XX ließ sich nach dem Verfahren von Cl. Schöpf²¹⁾ durch Erhitzen von 1-Benzyl-N-methyl-1.2-dihydro-isochinolin in Phosphorsäure synthetisieren, wobei je nach Variation der Versuchsbedingungen auch das N-Methyl-1-benzyl-tetrahydrochinolin XXII herauszuarbeiten ist²²⁾:



Der Strukturbeweis vom Amin XIX stützt sich u. a. auf die Beobachtung, daß es als einziges der möglichen Umwandlungsprodukte des Ammoniumsalzes XVIII eine C=C-Bindung am Benzolkern besitzen muß. Daher entfärbt dessen Brommethylat Kaliumpermanganat-Lösung, während die vergleichsweise damit behandelten Brommethylate einschließlich des Achtringamins XX gegen Kaliumpermanganat beständig sind.

Die Einführung einer C=C-Bindung auf dem Wege der erschöpfenden Methylierung und des Abbaus nach Hofmann entspricht dem bekannten Verfahren, das Willstätter zur Synthese des Cyclooctatetraens aus Pseudopelletierin angewandt hatte. Hier wie bei der Überführung des Ammonium-hydroxydes XVIII in das ungesättigte Amin XIX holt das Hydroxyl-Anion nicht das Proton an einem dem Stickstoff unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatom heraus, sondern aus der mit ↓ markierten Methylen-Gruppe, wobei sich zwangsläufig die C-N-Bindung unter Ausbildung einer C=C-Bindung lösen muß, was durch die Einbettung in ein konjugiertes System erleichtert wird. Für diesen Chemismus spricht die Beobachtung, daß unter den Bedingungen, unter denen die intermediäre Entstehung von Yliden zu erwarten ist, d. h. bei Einwirkung von Phenyl-lithium auf das o-Xylylen-dihydro-isoindol-brommethylat XVIII, ein Amin-Gemisch erhalten wurde, in dem mit der fraktionierten Pikrat-Fällung das uns bekannte Pikrat des ungesättigten Amins XIX vom Fp 189° nicht nachzuweisen war. Statt dessen wurden die Pikrate zweier Amine isoliert, von denen das eine das des Achtring-amins XX ist. Nach allen bislang gemachten Erfahrungen

²⁰⁾ Das Halogen- bzw. Hydroxyl-Anion ist fortgelassen.

²¹⁾ Experientia 5, 201 [1949].

²²⁾ G. Koenig, Diplomarbeit Tübingen [1950].

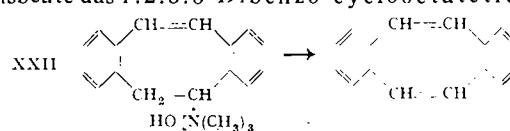
ist wahrscheinlich, daß bei der Umsetzung mit Phenyllithium nur Amine auf dem Wege der Ylid-Reaktionen entstanden sind.

Das Brommethylat des N-Methyl-1-aza-dibenzo-cyclonatriens (XIX) wurde nun mit Phenyl-lithium umgesetzt, wobei den Erwartungen entsprechend über das nicht faßbare Ylid das Dibenzo-cyclooctatrienyl-dimethylamin XXI entsteht²³⁾. Im Sinne der Stevensschen Umlagerung hat sich also der Neunring zu einem Achtring verengt. Auch unter den Bedingungen des Hofmannschen Abbaus wird das tertiäre Amin XXI gebildet, wobei aber nebenher unter Abspaltung von Methanol die Ausgangsbase XIX entsteht. Zum gleichen Amin XXI, dessen Pikrat bei 209° schmilzt, gelangt man bei der thermischen Zersetzung des aus dem Jodmethylat vom Amin XX gewonnenen Ammoniumhydroxydes. Aber auch bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf das Brommethylat des Amins XX gewinnt man – wenn auch in schlechterer Ausbeute – das ungesättigte Amin XXI. Für diesen Befund, der als einziger unserer bisher gemachten Erfahrungen widerspricht, haben wir noch keine befriedigende Erklärung finden können. Es wäre möglich, daß die Protonen der beiden tertiären CH-Gruppen ihrer Abspaltung einen größeren Widerstand entgegensetzen als die der Methylen-Gruppen. Eine Ylid-Bildung im Sinne unserer S. 15 gebrachten Definition kann die Entstehung des Amins XXI jedenfalls nicht verständlich machen.

Daß dem auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Amin die gebrachte Konstitution XXI zukommen muß, ließ sich – sofern nicht schon seine Bildungsweisen als genügende Garantie für die

²³⁾ Cf. Schöpf (Experientia, I. c.) hat bereits beim quartären Salz des N-Methyl-pavins seine stufenweise Überführung in das Tetramethoxydibenzo-cyclooctatetraen diskutiert und die Bearbeitung des Problems in Aussicht gestellt.

Zusammensetzung erscheinen – schließlich damit beweisen, daß sein Brommethylat XXII nach der Überführung in das zu gehörige Ammoniumhydroxyd beim Hofmannschen Abbau in befriedigender Ausbeute das 1,2,5,6-Dibenzo-cyclooctatetraen liefert:



Der bei 109° schmelzende farblose Kohlenwasserstoff gab mit dem bereits nach L. Fieser und M. M. Peche²⁴⁾ auf ganz anderem Wege synthetisierten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe. Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf das Brommethylat des Dibenzo-cyclooctatrienyl-dimethylamins (XXI) hingegen wurde der ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht erhalten. Statt dessen bildet sich ein Amin-Gemisch unbekannter Zusammensetzung. Hier folgt also das unterschiedliche Verhalten des Hydroxyl- und Phenyl-Anions der Regel, daß jenes bevorzugt ein Proton der dem Stickstoff nicht benachbarten Methylen-Gruppe entzieht, während das Phenyl-Ion des metallorganischen Reagenzes Protonen aus der unmittelbar mit dem Stickstoff verknüpften Methylen-Gruppe abspaltet.

Überblickt man die Gesamtheit der hier gebrachten Reaktionen, so folgt daraus als das Gemeinsame, daß die Phenyl-, Alkoholat- und Hydroxyl-Anionen unter den gewählten Versuchsbedingungen ausgezeichnete Aczeptoren für Protonen darstellen, und daß das durch Protonenabgabe anionisierte Substrat sich, sofern es nicht in der Ylid-Form beständig ist, zu neuen Verbindungen stabilisiert. Eingeg. am 11. Mai 1950. [A 287]

²⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 2577 [1946].

Aliphatische Diazo- und Azoverbindungen in der Kunststoffchemie

Von Dr. E. MÜLLER und Dr. S. PETERSEN, Leverkusen

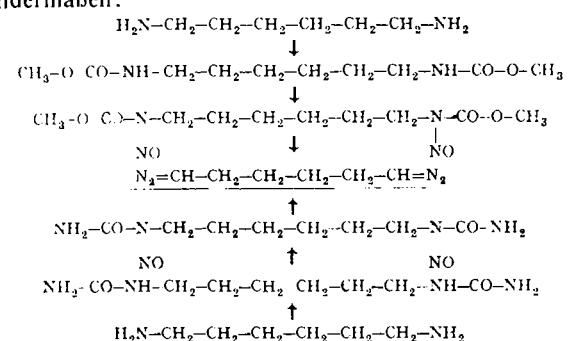
Aus dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Aliphatische Diazo- und Azo-Verbindungen sind wegen ihrer vernetzenden Wirkung auf hochmolekulare Stoffe bzw. ihres thermischen Zerfalls unter Bildung poröser Kunststoffe von großem Interesse. Einige wichtige Typen, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung werden beschrieben.

Bisdiazoalkane, Herstellung und Verwendung

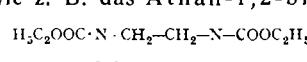
Den vorliegenden Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, außerhalb der Isocyanat-Chemie reaktionsfähige, polyfunktionelle Verbindungen herzustellen. Besonderes Interesse kam dabei solchen polyfunktionellen Verbindungen zu, die ähnlich den Di-isocyanaten in der Lage sind mit Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen zu reagieren. Diese Arbeitsrichtung führte zu den Bisdiazoalkanen, das sind Verbindungen, welche die Diazogruppe 2 mal in der Molekel enthalten.

Es sind bifunktionelle Diazomethan-Derivate und ihre Herstellung erfolgt auch ähnlich der des Diazomethans, das bekanntlich aus Nitrosomethylharnstoff oder Nitrosomethylurethan durch Behandlung mit Alkalilauge erhalten wird. Die Bisdiazoalkane werden aus den Nitroso-Verbindungen der entspr. bifunktionellen Urethane bzw. Harnstoffe durch alkalische Spaltung hergestellt. Beim Bisdiazo-hexan(1,6) verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Die als Ausgangsmaterialien verwandten Bisurethane lassen sich außerdem aus Diisocyanaten und Alkohol herstellen. Die Ni-

trosierung wird mit Nitrit in salzsaurer wäßriger Lösung ausgeführt. Bei schwerlöslichen Urethanen ist es vorteilhaft, die wäßrige Lösung der salpetrigen Säure mit der toluolischen Lösung des Urethans zu überschichten, um eine glatte Nitrosierung durchzuführen. Die Bisnitrosourethane stellen z. Teil fleischfarbige gelbe Öle dar, wie z. B. das Äthan-1,2-bisnitrosourethan



oder das Pentan-1,5-bisnitrosourethan, während das entspr. 1,4-Butan- sowie die 1,6-Hexan-Derivate kristallisierte schwach gelb gefärbte Produkte darstellen. Sie sind bei Zimmertemperatur unverändert lagerfähig und neigen erst bei erhöhter Temperatur zum Zerfall. Die Zerfallserscheinungen sind um so ausgeprägter je geringer der Abstand der beiden Nitrosourethan-Gruppen ist. So verpufft beispielsweise das Äthan-1,2-bisnitrosoäthylurethan bei dem Versuch einer Vakuumdestillation. Die Zerfallstemperaturen der verschiedenen Produkte bewegen sich in einem Temperaturintervall von 90–180°. Führt man die Zersetzungreaktion in einem indifferenten Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol aus, so beobachtet man eine starke Gasentwicklung und wie die Untersuchung des abgespaltenen Gases ergab, entsteht ein aus etwa gleichen Volumteilen bestehendes Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff.

Die Umwandlung der Bisnitroso-Verbindungen in Bisdiazo-Verbindungen erfolgt am einfachsten (nach Staudinger), indem man die Bisnitrosourethane (oder auch Harnstoffe) in kaltem Alkohol mit geringen Mengen Kaliumcarbonat zersetzt. Die erhaltenen Lösungen sind wenig gefärbt und einige Zeit beständig. Eine Ausnahme bildet das Bisdiazoäthan, das sich sofort unter Bildung von Stickstoff und Acetylen zersetzt. Die Lösungen der Bisdiazoalkane reagieren wie das Diazomethan