

Über die Einwirkung von Fluor auf Chlorate

Von Prof. Dr. HANS BODE und Dr. ERNST KLESER
Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg

In einer Zuschrift geht Engelbrecht¹⁾ auf unsere Mitteilung²⁾ über die Einwirkung von Fluor auf Chlorate ein. Es sei hier über weitere eigene Versuche berichtet, und zwar über die Fluorierung zwischen -40°C und $+30^{\circ}\text{C}$. Dabei kann die Temperatur in weiten Grenzen schwanken, selbst beim Ansteigen der Reaktionstemperatur auf $+100^{\circ}\text{C}$ entstehen die gleichen Reaktionsprodukte. Aus etwa 70 g KClO_3 erhält man bei 0°C bis 30°C mit einem lebhaften F_2 -Strom in $3\frac{1}{2}\text{ h}$ eine Ausbeute von etwa 25 cm^3 Substanz. Bei der Rektifikation entstehen — außer sehr leicht flüchtigen Stoffen F_2 und ClF — eine von -48°C bis -46°C siedende Hauptfraktion und eine zweite kleinere Fraktion von -17°C bis -7°C . Das Mengenverhältnis ist ziemlich unabhängig von den Darstellungsbedingungen 3 bis 4:1. Als Rückstand verbleibt eine geringe Menge tiefrote Flüssigkeit. Die erste Fraktion ergibt bei der Temperatur der flüssigen Luft ein gelbbraunliches lockeres Pulver. Läßt man aber die gasförmige Substanz durch drei mit 20proz. Kalilauge gefüllte U-Rohre streichen, so werden dabei gewisse Verunreinigungen leicht hydrolysiert während die Hauptmenge dieser Fraktion sich als sehr stabil gegen KOH erweist. Bei erneuter Kondensation erhält man eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit bzw. ein rein weißes Pulver. Das Gas ist sehr stabil, unterhält aber lebhaft die Verbrennung. Es handelt sich um das von Engelbrecht gefundene ClO_3F , Perchlorylfluorid. Bei der Hydrolyse über KOH , die erst nach mehrtägigem Stehen vollständig ist, bilden sich ClO_4^- und F^- im Verhältnis 1:1, aber kein O_2 ; $K_p -47^{\circ}\text{C}$, Dampfdichte 99,7 und 103,0 (ber. für ClO_3F 102,5).

Die höher siedende Fraktion besteht aus Chlorylfluorid, ClO_2F . Dies läßt sich nicht leicht reinigen, da bei erneuter Destillation sehr oft heftige Explosionen (Zertrümmerung der Kolonne) auftreten. Die Analysen, Dampfdichte (gef. 80) und der Siedepunkt der nicht ganz gereinigten Substanz sprechen aber für ClO_2F , was auch mit Engelbrecht übereinstimmt. Der geringe zurückbleibende hochsiedende Rest besteht aus Cl_2O_6 . Gelegentlich treten größere Mengen auf, doch konnten die Bedingungen hierfür nicht einwandfrei reproduzierbar ermittelt werden. Ob es ein sek. Reaktionsprodukt ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Dem ClO_3F wurde die Struktur eines Chloryl-oxyfluorids zugeschrieben. Diese Struktur wurde aus der Hydrolyse gefolgert, bei der ClO_3^- und F^- gefunden wurde und die scheinbar mit einer O_2 -Entwicklung verbunden ist. Das ClO_3^- und F^- entsteht aber bei der Hydrolyse von ClO_3F , dessen Anwesenheit in dem Reaktionsprodukt nicht erkannt wurde; das entweichende Gas ist das ClO_2F , das sehr viel langsamer als das ClO_3F hydrolysiert und wie Sauerstoff die Verbrennung unterhält. Näheres wird an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung des „Fonds der Chemie“ und der Bayerwerke Leverkusen durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen möchten.

Eingeg. am 24. August 1954 [Z 125]

Über Acylierungen mit α -Ketonitrilen

Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dipl.-Chem. H. THEIDEL
Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Wir haben gefunden, daß α -Ketonitrile zur Acylierung von Amino-Gruppen geeignet sind. Diese Reaktionen verlaufen glatt in indifferenten Lösungsmitteln unter Blausäure-Abspaltung, und es werden nach einfacher Aufarbeitung (Abdampfen des Lösungsmittels) gute Ausbeuten an reinen Säureamiden erzielt.

Gegenüber der Schotten-Baumannschen bzw. Einhornschen Methode bestehen in der Anwendungsweise wesentliche Vorteile. Einige Stoffe, die gegen Wasser, Mineralsäuren und Alkalien empfindlich sind, können mit Benzoylchlorid gar nicht oder nur unter besonderen Bedingungen³⁾ umgesetzt werden. In einem Fall⁴⁾ gelang uns die N-Benzoylierung eines Aminoalkohols ohne Schwierigkeiten, während nach der Schotten-Baumannschen Methode kein kristallisiertes Derivat erhältlich war.

Bei der Acylierung von Benzimidazol mit Benzoylcyanid ist ein Überschuß der Base als säurebindendes Mittel nicht erforderlich, wie das bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid beschrieben ist⁵⁾. Bei den bisher untersuchten Aminoalkoholen werden in guten Ausbeuten die nur an der Amino-Gruppe acylierten Deri-

vate erhalten, selbst dann, wenn das Reagenz im Überschuß verwendet wird. Einfache aliphatische Alkohole werden dagegen schon bei niedriger Temperatur wenn auch langsam verestert.

Erst bei extremen Bedingungen — Abwesenheit eines Lösungsmittels, hohe Temperatur — reagieren α -Ketonitrile auch mit phenolischen Gruppen in geringem Ausmaß.

Die Darstellung von N-Acetyl-Derivaten mit Acetylcyanid⁶⁾ ist nach dem gleichen Prinzip möglich. Allerdings ist Essigsäureanhydrid wegen der Unbeständigkeit des Acetylcyanids vorzuziehen. Von Interesse dürfte hingegen im Hinblick auf Verbindungen vom Typ des Chloromycetins die Dichloracetylierung von prim. und sek. Amino-Gruppen sein, da Dichloracetylcyanid leicht darstellbar und durchaus beständig ist. Bei der Acylierung zweier bisher untersuchter Aminoalkohole haben wir in geringer Menge ein Nebenprodukt festgestellt, das die Isolierung der N-acylierten Verbindungen jedoch nicht erschwerte.

Ausgangsstoff	Endprodukt
Ammoniak	Benzamid
n-Butylamin	N-Benzoyl-n-butylamin
n-Dibutylamin	N-Benzoyl-n-dibutylamin
Hexamethyldiamin	N,N'-Dibenzoyl-hexamethylen-diamin
Benzylamin	N-Benzoyl-benzylamin
Anilin	Benzoylanilin
p-Aminobenzoesäureäthylester	N-Benzoyl-Derivat
p-Aminosalizylsäure	p-(Benzoylamino)-salizylsäure
o-Aminophenol	o-(Benzoylamino)-phenol
1-Phenyl-2-aminoäthanol-(1)	N-Benzoyl-Derivat
1-Phenyl-2-(benzylamino)-äthanol-(1)	N-Benzoyl-Derivat
1-Ephedrin	N-Benzoyl-1-ephedrin
Benzimidazol	N-Benzoyl-benzimidazol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}\begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}\begin{matrix} \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$
Anilin	Acetanilid
Anilin	Dichloracetanilid
1-Phenyl-2-aminoäthanol-(1)	N-Dichloracetyl-Derivat
1-p-Nitrophenyl-2-amino-propandiol-(1,3)	1-p-Nitrophenyl-2-(dichloracet-amino)-propandiol-(1,3)

Eingeg. am 19. August 1954 [Z 124]

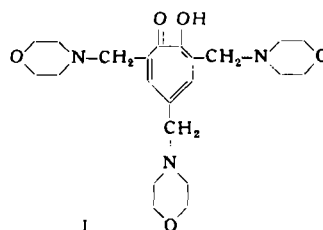
Über eine Mannich-Reaktion bei Tropolonen

Von Dr. E. HARTWIG

Aus dem Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Im Zusammenhang mit Arbeiten von H. Lettré⁷⁾ über die antimitotische Wirksamkeit von Verbindungen, die dem Colchicin verwandte Struktur besitzen, sollte versucht werden, das Tropolon mit geeigneten organischen Resten zu verknüpfen. Man muß ein Verfahren wählen, bei dem die zur Komplexbildung neigende Tropolon-Struktur nicht stört. Es ergab sich, daß die Mannich-Reaktion gut anwendbar ist.

Die Versuche wurden in Anlehnung an H. A. Bruson und C. W. McMullen⁸⁾ über die Mannich-Reaktion bei Phenolen ausgeführt. Die Autoren erhielten z. B. glatt aus Phenol, Morpholin und Formaldehyd 2,4,6-Trimorpholinyl-methyl-phenol. Entsprechend ergibt Tropolon, Morpholin und Formaldehyd 3,5,7-Trimorpholinyl-methyl-tropolon in guter Ausbeute (84% d.Th.).



⁶⁾ J. Gardent, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 2249 [1953]. In dieser Notiz — die uns erst kürzlich bekannt wurde — ist die Umsetzung einiger Phenyläthylamine mit Benzoylcyanid in essigsaurer Lösung erwähnt worden. Die Ausbeuten sind dabei sehr gering. Wurde die Umsetzung wie nach Einhorn-Hollandt in Pyridin vorgenommen, so konnte in einem Falle eine bessere Ausbeute erreicht werden.

⁷⁾ Diese Ztschr. 63, 421 [1951] Zusammenfassung.

⁸⁾ J. Amer. Soc. 63, 271 [1941].

¹⁾ A. Engelbrecht, diese Ztschr. 66, 442 [1954].

²⁾ H. Bode u. E. Kleser, Z. anorg. allgem. Chem. 266, 275 [1951].

³⁾ G. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3113 [1904]; 40, 114 [1907]; L. Wolff, Liebig's Ann. Chem. 399, 297 [1913].

⁴⁾ A. Dornow u. K. J. Fust, Chem. Ber. 87, 988 [1954].

⁵⁾ O. Gerngroß, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1908 [1913].