

rasch. Unterbricht man dagegen die Elution für einige Zeit, dann kann es auch mit stärker wirksamen Lösungsmitteln nicht mehr eluiert werden, sondern haftet irreversibel. Dieser Vorgang ist mit einer Farbänderung verbunden. Die Sorptionsisotherme von Benzochinon an Polycaprolactam läßt eine Sättigung des Polyamids

bei Reaktion von einem Mol Benzochinon mit zwei Mol freier Aminogruppen erkennen. An acetyliertem Polycaprolactam ist z. B. eine saubere Trennung von fünf chinoiden und phenolischen Substanzen erreicht worden [24] (Abb. 4).

Eingegangen am 27. September 1962 [A 285]

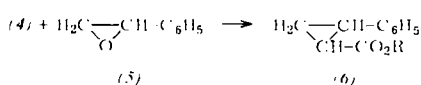
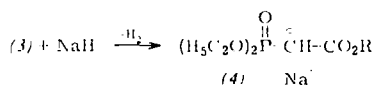
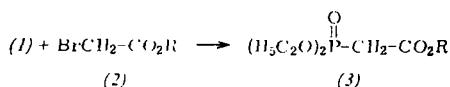
ZUSCHRIFTEN

Partiell asymmetrische Synthese der 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure

Von Dipl.-Chem. István Tömösközi

Forschungslaboratorium für Stereochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn)

Phosphor-ylene, Phosphonat-carbanionen und Phosphin-oxyl-carbanionen geben mit Epoxyden trans-Cyclopropan-Derivate neben Phosphinoxyden, Phosphat bzw. Phosphinat. Nach Wittig [1] ist der Reaktionsmechanismus ähnlich wie bei der Umsetzung von (–)-Menthoxycarbonylmethylphosphonsäure-diäthylester (3a) mit 4-Alkylcyclohexanon [2]. Zur Darstellung von Cyclopropan-Derivaten sind die Phosphonat-carbanionen am besten geeignet. Alkylphosphonsäure-ester mit einer elektronenanziehenden Gruppe (z. B. COOR) in α-Stellung können mit Alkoxyden oder Natriumhydrid leicht metalliert werden. (3a) und (–)-2-Octyl-oxycarbonyl-methylphosphonsäure-diäthylester (3b) wurden in guter Ausbeute aus Triäthylphosphit (1) und den Bromessigestern (2a) bzw. (2b) hergestellt; ihre saure Hydrolyse lieferte die gleiche Phosphonoessigsäure ((3c), C₂H₅=H).



(a), R = (–)-Menthyl; (b), R = (–)-2-Octyl; (c), R = H.

(3a) und (3b) geben mit NaH in 1,2-Dimethoxyäthan die Carbanionen (4a) bzw. (4b). Sie liefern mit Styroloxyl (5) (4 h, 70°C) die Cyclopropan-Derivate (6a) bzw. (6b) mit 40–42% Ausbeute. Alkalische Verseifung führte in beiden Fällen zum (+) (6c).

Reaktion	(6c) [α] _D	optische Reinheit [3] [%]
(4a) + (5)	+ 16,5° + 17,5°	6,1 6,5
(4b) + (5)	+ 12,0° + 15,2°	4,45 5,07

Die (6a) und (6b) enthaltenden Reaktionsgemische wurden sogleich alkalisch verseift. Die Säuren (6c) zeigten fast die gleichen [α]_D-Werte wie die Säuren aus gereinigten Estern. Authentischer (±)trans-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(–)-menthylester oder -(–)-2-octylester ist durch Acylierung von (–)-Menthol bzw. (–)-2-Octanol mit (±)trans-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-chlorid [4] in siedendem CHCl₃

leicht zugänglich. Alkalische Verseifung ergab optisch inaktives (6c). Somit kann eine partielle Verseifung, die für die Rotation verantwortlich wäre, ausgeschlossen werden (vgl. hierzu auch [3]).

Eingegangen am 28. Januar 1963 [Z 442]

[1] G. Wittig, W. Böll u. K.-H. Krück, Chem. Ber. 95, 2514 (1962).

[2] I. Tömösközi u. G. Jancsó, Chem. and Ind. 1961, 2085.

[3] I. Tömösközi, J. org. Chemistry, im Druck.

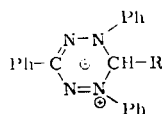
[4] R. S. Ratney u. J. English, jr., J. org. Chemistry 25, 2213 (1960).

Über auffallend stabile N-haltige Radikale

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und H. Trischmann

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg
Institut für Chemie

Durch Methylierung und gleichzeitige bzw. anschließende Dehydrierung (z. B. mit Luftsauerstoff) haben wir aus dem roten Triphenylformazan ein tief grünes paramagnetisches Radikal C₂₀H₁₇N₄ ((1), Ausb. 80%) erhalten, das metallisch glänzende, nahezu schwarze Prismen bildet. Das ESR-Spektrum (K. H. Hausser) zeigt neun Linien, wie es der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier nahezu gleichwertigen N-Atomen entspricht. Mit Benzylbromid bzw. p-Brom-benzylbromid wurden (2) bzw. (3) erhalten (Ph = Phenyl):

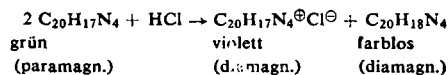


(1) (R = H): Fp = 142–143 °C

(2) (R = Phenyl): Fp = 180–181 °C

(3) (R = p-Brom-phenyl): Fp = 198–199 °C

Während vergleichbare cyclische Radikale schon durch Luft oder verd. Essigsäure in der Kälte zersetzt werden [1], kann (1) mit Mineralsäuren behandelt, mit Eisessig oder konz. Methylat-Lösung lange gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Mit H⁺ erhält man die violetten Kationen ((1) ohne ⊖), die diamagnetisch sind:



Da die Leukoverbindung C₂₀H₁₈N₄ autoxydabel ist, steigt nach Ansäuern einer grünen Lösung des Radikals die Absorptionsbande der violetten Lösung bei Zutritt von Luft auf den doppelten Betrag an. Sofort und quantitativ entstehen die kristallisierenden violetten Salze, wenn man z. B. die grüne Lösung von (1) in Benzol mit Brom oder Jod versetzt.

Mit Valenzstrichen und der Oktett-Regel läßt sich, obwohl man verschiedene mesomere Formen schreiben kann, die hohe Stabilität und Bildungsfreudigkeit der grünen Radikale (Verdazyle) kaum erklären, da in jedem Fall die CH₂-Gruppe von (1) eine „Unterbrechung der Konjugation“ be-

dingt. Offenbar sind hier energetische und geometrische Faktoren (Symmetrie) viel wichtiger.

Eingegangen am 21. Januar 1963 [Z 434]

[1] Pentaphenyl-pyrrolonium-perchlorat (sehr empfindlich gegen O_2): R. Kuhn u. H. Kainer, Chem. Ber. 85, 498 (1952); 2,3-Biphenylen-(2,2')-5-phenyl-tetrazolium-Radikal (sehr empfindlich gegen H^+ u. a.): R. Kuhn u. D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 (1952).

Hydrierung von o-Nitro-benzonitril zu Anthranilamid

Von Dr. H. Moll, Prof. Dr. H. Musso und cand. chem. H. Schröder

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Lausanne und Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Bei der Hydrierung über Palladium oder Platin in Methanol nimmt o-Nitro-benzonitril (1) in 30 min 3 Mol Wasserstoff auf. o-Amino-benzamid (2) wird mit 90 % Ausbeute isoliert [1]. Hydriert man (1) in Gegenwart von schwerem Wasser (14,1 % ^{18}O) [2], so wird in (2) kein ^{18}O eingebaut (0,00 % ^{18}O); unterwirft man (2) den gleichen Hydrierbedingungen, so isoliert man es unmarkiert wieder (0,05 % ^{18}O).

Bei der Hydrolyse von o-Amino-benzonitril (3) in schwerem Wasser erhält man markiertes (2) (13,3 % ^{18}O). Eine katalytische Hydrolyse des Nitrils durch am Katalysator adsorbiertes Hydrierwasser ist auszuschließen, denn dieses müßte in 30 min wenigstens teilweise mit dem zugesetzten markierten Wasser austauschen. Außerdem wird (3) bei der Hydrierung in Gegenwart von Wasser nicht verseift.

Der Amidsauerstoff in (2) stammt also nicht aus dem bei der Hydrierung gebildeten Wasser, sondern ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe greift die Nitrilgruppe von (1) während der Hydrierung an.

Eingegangen am 28. Januar 1963 [Z 441]

[1] H. Rupe u. H. Vogler, Helv. chim. Acta 8, 832 (1925).

[2] Der natürliche ^{18}O -Gehalt ist von den Analysenwerten abgezogen. Analysenmethode nach H. Dahn, H. Moll u. R. Menassé, Helv. chim. Acta 42, 1225 (1959).

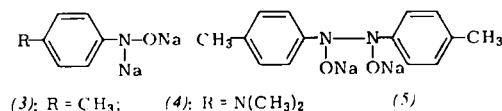
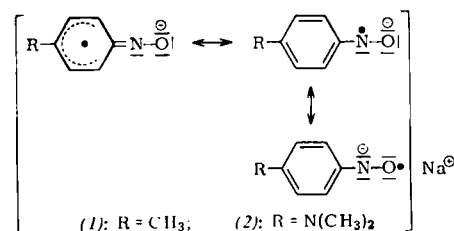
Stabile Radikale durch Addition von Natrium an aromatische Nitroso-Verbindungen

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Ing. S. M. Hage

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Wie wir fanden, addiert p-Nitroso-toluol beim Schütteln mit Natriumpulver in trockenem Äther unter Stickstoff bei 5–10 °C sehr rasch ein Äquivalent Natrium unter Bildung eines tiefgrünen, in Äther anscheinend nur kolloidal löslichen Radikals (1). Daß das ungepaarte Elektron in beträchtlichem Maße am Phenylrest auftritt, zeigt das linienreiche ESR-Spektrum [1]. – Bei 1 h Schütteln mit überschüssigem Natrium geht (1) in das rotbraune, ätherunlösliche (3) über, das beim Schütteln mit 0,5 Mol Sauerstoff das grüne Radikal zurückbildet.

In Tetrahydrofuran führt die gleiche Umsetzung zu einer roten Lösung von (3), die bei dosierter Sauerstoffzugabe in eine klare tiefgrüne Lösung von (1) übergeht. In dieser Lösung liegen etwa 25 % des Natriumaddukts als Radikal vor (ESR-Messung). Somit dürfte (1) mit dem nichtradikalischen Dimeren (5) im Gleichgewicht stehen. Bei der Hydrolyse von (1) bildet sich p,p'-Azoxytoluol in 48 % Ausbeute, und zwar ganz überwiegend die cis-Form [2]; aus (3) entsteht N-[p-Tolyl]hydroxylamin.



p-Nitroso-dimethylanilin verhält sich gegen Natrium wie p-Nitrosotoluol; das Radikal (ESR-Spektrum) (2) ist bläulich grün, die nichtradikalische Verbindung (4) rot. – Beim Nitrosobenzol ist uns der Nachweis einer radikalischen Mononatriumverbindung noch nicht gelungen.

Eingegangen am 29. Januar 1963 [Z 439]

[1] Elektronenspinresonanz. Vgl. Th. Kauffmann u. S. Hage, Angew. Chem. 73, 680 (1961).

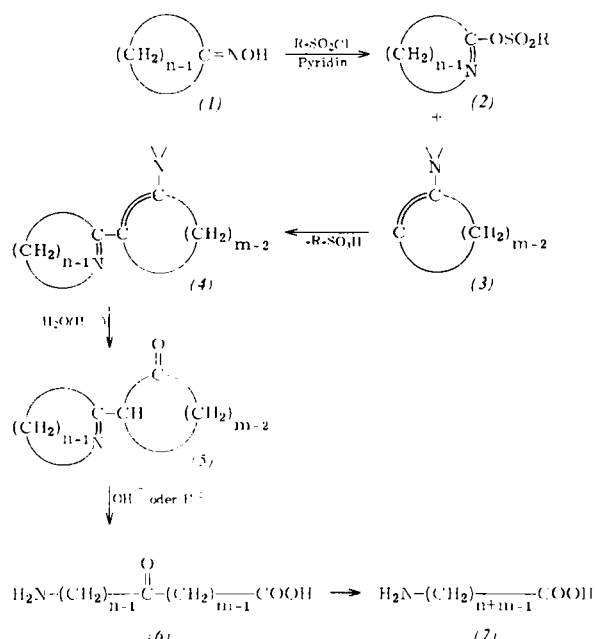
[2] E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 495, 132 (1932).

Acylierung von Enaminen mit Lactimsulfonsäureestern [1]

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Lücke, Dr. V. Meuer [2] und cand. chem. W. Gräßmann

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die glatte Acylierung von Enaminen mit Carbonsäurechloriden [3] läßt sich auch auf Imidosulfonsäureester (2) übertragen, die z. B. durch Beckmann-Umlagerung cyclischer Keton-oxime (1) entstehen und mit Enaminen (3) zu (4)



condensiert werden. Das isolierbare (4) spaltet sich in verdünnter Säure zum ebenfalls faßbaren Imino-keton (5) [4], welches bei geeigneten Ringgrößen mit Alkali oder starken Säuren zur ω -Amino-keto-säure (6) aufgespalten wird. Durch Reduktion entstehen schließlich langkettige ω -Aminocarbon-