

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Zur Kenntnis der Formazylverbindungen

Um über den Mechanismus der Bildung von Formazylverbindungen aus Aldehydrazonen und Diazoniumverbindungen¹ Aufschluss zu erhalten, haben wir das von BUSCH² beschriebene 1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen dargestellt. Seine Bildung wird, wie wir zeigen konnten, vom pH stark beeinflusst, wobei maximale Ausbeuten (etwa 70 % der Theorie) bei pH 6-8 erhalten werden.

Wird 1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen mit Säure behandelt, so dissoziiert es in Benzal-phenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid. Ersteres haben wir auf Grund seiner Schwerlöslichkeit isoliert (70 % der Theorie) und im Filtrat das Diazoniumsalz durch Kupplung mit Anilin zu Diazoaminobenzol und mit R-Salz zu 1-Benzolazonaphthol-2,6-disulfonsäure nachgewiesen. Analog³ verhält sich die Diazobenzol-phenylhydrazon-methan-disulfonsäure, so dass die Säurespaltung wohl als typisch für Tetrazene betrachtet werden kann.

In Pyridin und in Alkohol bei neutraler und alkalischer Reaktion (pH 12) lagert sich das 1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen in Triphenylformazan um, wobei die Umlagerungsgeschwindigkeit in Pyridin am grössten, in neutralem Alkohol am kleinsten ist. Wir haben diese Umlagerung sowohl in Gegenwart von p-Nitrobenzal-phenylhydrazon als auch von R-Salz vor sich gehen lassen. Im ersteren Falle erhielten wir ausschliesslich Triphenylformazan (70 % der Theorie, Smp. 173-174°); das eingesetzte p-Nitrobenzal-phenylhydrazon wurde zu 84 % zurückgewonnen. Im zweiten Versuch, der in soda-alkalischer Lösung ausgeführt wurde, wurde keine 1-Benzolazonaphthol-2,6-disulfonsäure gebildet; das Filtrat vom gebildeten Triphenylformazan (60 % der Theorie) war orangegelb und blieb beim Ansäuern mit Essigsäure klar.

Danach dürfte es sich hier, anders als beim Übergang von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol, um eine intramolekulare Umlagerung handeln.

Unsere Beobachtungen sprechen für BUSCHS⁴ Ansicht, dass bei der Kupplung von Aldehydrazonen zunächst Tetrazene als Zwischenstufen auftreten, die sich, mehr oder weniger rasch, in die Formazylverbindungen umlagern.

Wir danken der «Rockefeller Foundation» für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (A. C. DE M. P.) dankt dem «Conselho Nacional de Pesquisas, Rio de Janeiro, Brasil» für ein Stipendium.

H. HAUPTMANN und A. C. DE M. PÉRISSE⁵

Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, den 1. Juli 1953.

¹ H. V. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 3175 (1892). - E. BAMBERGER, ibid. 25, 3201 (1892).

² M. BUSCH und K. SCHMIDT, J. prakt. Chem. 131, 182 (1931).

³ H. V. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2161 (1896).

⁴ M. BUSCH und K. SCHMIDT, J. prakt. Chem. 131, 182 (1931). - M. BUSCH und H. PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1162 (1926).

⁵ Auf Urlaub vom Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil.

Summary

1-benzal-2-4-diphenyltetrazene is obtained in highest yields by reaction of benzalphenylhydrazon with benzene diazoniumchloride at pH 4-8. This reaction is reversed by treatment with hydrochloric acid. In pyridine or alcohol solution the tetrazene suffers an intramolecular transposition to triphenylformazane.

Δ^1 -Cyclopentenitrile

It is now well-established that the pyrolysis of acetates to yield olefines and acetic acid is a unimolecular reaction, which proceeds by a cis-elimination mechanism¹. Further, it is required on quantum mechanical grounds that in various 1,2-elimination reactions of the ionic type, the four entities concerned must have a planar configuration, at least at the transition state, for a concerted action with maximum efficiency².

Since, Δ^1 -cyclopentenitrile was required in rather large quantities for some projected syntheses and the available procedure³ not being satisfactory, other methods were sought. An examination of a model of cyclopentanone cyanohydrin acetate (I) (the cyclopentane ring is assumed to be planar, however see PITZER⁴) reveals that the molecule is exceptionally suitable for a cis-elimination reaction as the four centres (two carbons, one hydrogen and the acetate group) lie in one plane and thus are most suitably oriented for a synchronous action. In the parallel case of cyclohexanone cyanohydrin acetate (II), the situation is different; in cyclohexanone cyanohydrin the bulkier cyano group will occupy the more stable⁵ equatorial position and, in the acetate derived from it, extra energy will be required to force the polar acetate group into the plane of the hydrogen on the α -carbon atom (or *vice versa*); thus the transition state will differ appreciably from the ground state. This will be reflected by a higher temperature required for the pyrolysis of the acetate to yield Δ^1 -cyclohexenenitrile. This is in excellent agreement with the experimental findings.

Cyclopentanone cyanohydrin acetate (b. p. 226-227°/684 mm; 120°/15 mm; n_D^{30} , 1.4460; d_4^{30} , 1.053; M_D , 38.77; M_D calc. for $C_8H_{11}O_2N$, 38.35) was prepared in 94-97 % yield from the crude cyanohydrin by the action of acetyl anhydride containing some acetyl chloride. This on pyrolysis at 450° $\pm$ 10° yielded the purified

¹ C. D. HURD and F. H. BLUNCK, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2419 (1938). - D. H. R. BARTON, J. Chem. Soc. 1949, 2174. - E. R. ALEXANDER and A. MUNDRAK, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1810, 3194 (1950); 73, 59 (1951).

² D. H. R. BARTON and E. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1066 (1950). - D. H. R. BARTON and W. J. ROSENFELDER, J. Chem. Soc. 1951, 1048.

³ A. H. COOK and R. P. LINSTEAD, J. Chem. Soc. 1934, 958. - W. BAKER and P. G. JONES, J. Chem. Soc. 1951, 790.

⁴ K. S. PITZER, Science 101, 672 (1945).

⁵ D. H. R. BARTON, J. Chem. Soc. 1953, 1027.