

b) Aus dem Umesterungsgemisch: Verrieb man das nach dem Versuch 7 durch völliges Eindampfen des Umesterungsgemisches erhältliche Öl (das noch etwas Salzsäure enthielt!) mit Aceton, so kristallisierten sofort farblose Blättchen, die, aus Acetanhydrid umkristallisiert, den Schmp. und mit der unter a) beschriebenen Substanz den Misch-Schmp. 231° hatten. Der Bis-isopropylidenäther ließ sich durch Destillation mit n_{10} HCl in Aceton (das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde) und Anhydro-ennea-heptit zerlegen, der jedoch trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Alkohol nicht ganz rein herauskam und daher unscharf bis 148° schmolz.

9. Anhydro-ennea-heptit (II): 20 g Anhydro-ennea-heptose wurden in 100 ccm Formalin heiß gelöst und innerhalb weniger Minuten mit einer heißen Lösung von 50 g krist. Bariumhydroxyd in 100 ccm Wasser versetzt, wobei lebhafte Reaktion unter Aufsieden zu beobachten war. Die Flüssigkeit, die dann praktisch lackmusneutral reagierte, aber noch stark nach Formaldehyd roch, wurde 10 Min. gekocht, heiß filtriert und bis fast zur Trockne eingedampft. Da auch der Eindampfdruckstand noch stark formaldehydhaltig war, wurde eine Lösung von 10 g Natriumhydrogensulfat in 40 ccm Wasser zugefügt und bis zu einem klebrigen Salzgemisch eingedampft, das nach Verreiben mit wasserfreiem Natriumsulfat im Soxhlet 6 Stdn. mit 300 ccm trockenem Essigester extrahiert wurde. Schon während der Extraktion schied sich aus dem Extraktionsmittel eine reichliche Menge einer farblosen Substanz aus. Beim Absaugen erhielt man 17 g dieser Substanz vom Schmp. 135–146°, der sich beim Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nur wenig änderte. Die Substanz reduziert Tollenssche Lösung nicht, weshalb die verunreinigende Komponente nicht das Ausgangsmaterial sein kann. Zwecks sicherer Identifizierung wurde eine Probe dieser Substanz in möglichst wenig warmem Alkohol aufgeschlämmt, dann mit Aceton und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und kurz erwärmt, wobei die Substanz ganz in Lösung ging. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge farblose Blättchen aus, die sofort bei 230° schmolzen und mit dem analysenreinen Bis-isopropylidenäther keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

33. Muvaffak Seyhan: Bemerkungen zur Konstitution der heterocyclischen Azomethin- und Formazylkomplexe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 29. November 1954)

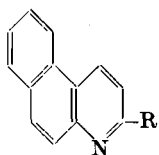
Es werden die Darstellung zweier Urankomplexe der Azomethin- und der Formazyl-Reihe beschrieben und ihre Konstitutionen diskutiert.

In einer Reihe der kürzlich erschienenen Abhandlungen wurden einige heterocyclische Azomethin- und Formazylkomplexe beschrieben¹⁾. Die Konstitution dieser Komplexe ist im allgemeinen von der räumlichen Anordnung der Heteroatome²⁾ sowie von der Koordinationszahl der betreffenden Metalle abhängig. Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse wurden nun zwei neue heterocyclische Azomethin- und Formazylkomplexe dargestellt. Als Ausgangsstoff zu ihrer Darstellung wurde der 5,6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2) (II) herangezogen, der sich durch Oxydation von 2-Methyl-5,6-benzo-chinolin (I) mit Selendioxyd bei geeigneten Versuchsbedingungen, neben geringer

¹⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 436 [1952]; 86, 888 [1953]; 87, 396 [1954]; 87, 1124 [1954].

²⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 87, 397 [1954].

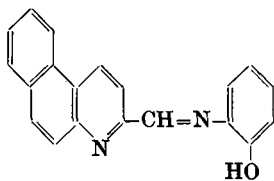
Mengen 5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(2) (III), in verhältnismäßig guter Ausbeute gewinnen läßt.



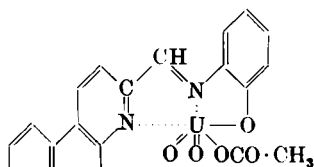
I: R = CH₃

II: R = CHO

III: R = CO₂H



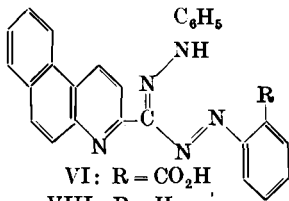
IV



V

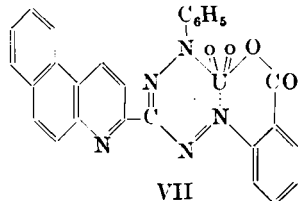
Das durch Kondensation von *o*-Amino-phenol mit II erhaltene 5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-*o*-oxy-anil (IV) vom Schmp. 186–187° liefert mit Uranyl-acetat in alkoholischer Lösung spontan einen roten Urankomplex, dem nach den früheren Überlegungen³⁾ die Konstitution V zugeschrieben werden kann.

Das durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit 5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon in stark alkalischer Lösung dargestellte *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[5.6-benzo-chinoly-(2)]-formazan (VI) vom Schmp. 204–205° (Zers.) ist, wie erwartet, ein ausgesprochener Komplexbildner. Es liefert mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung sofort einen dunkelroten Uran-Komplex, dem nach der Analyse die Formel VII zugeschrieben werden muß:



VI: R = CO₂H

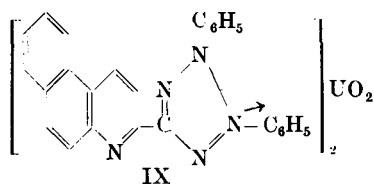
VIII: R = H



VII

In diesem Komplexsalz ist das Uran statt mit sechs, nur mit fünf Liganden verknüpft und im Gegensatz zum entsprechenden Formazykomplex der Pyridin-Reihe⁴⁾ koordinativ ungesättigt. Ein anderer derartig koordinativ ungesättigter Uran-Komplex der Formazy-Reihe wurde vor kurzem beschrieben⁵⁾.

L. Hunter und C. B. Roberts⁶⁾ zeigten, daß einfache Formazyverbindungen wie z. B. Formazybenzol und einiger seiner einfachen Derivate befähigt sind, mit Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalzen innere Komplexe zu bilden. Ein Versuch, aus *N*-Phenyl-*N'*-phenyl-*C*-[5.6-benzo-chinoly-(2)]-formazan (VIII) durch den Ersatz der zwei Iminwasserstoffe einen Uran-Komplex zu erhalten, dem die Konstitution IX zugeschrieben werden könnte, blieb erfolglos. Es sind allerdings Versuche mit anderen Formazyverbindungen im Gange, worüber demnächst berichtet werden soll.



IX

³⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 437 [1952].

⁴⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 87, 1124 [1954].

⁵⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 87, 399 [1954].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1941, 823.

Beschreibung der Versuche

5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2) (II): 2.7 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selenioxyd werden in 30 ccm Dioxan, welches 4% Wasser enthält, bei 60° gelöst. Zu dieser Lösung wird unter gutem Umschütteln eine Lösung von 3.0 g 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin (I)⁷⁾ in 10 ccm Dioxan eingetragen, wobei eine Trübung eintritt. Die Mischung wird dann $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, das abgeschiedene Selen nach dem Erkalten abfiltriert und die dunkelrote Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei nur Dioxan übergeht. Im Kolben hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das beim Erkalten zu einer dunklen Masse erstarrt. Der Kolbeninhalt wird dann in Äther aufgenommen, wobei sich ein Teil der dunklen Masse löst. Nach üblicher Aufarbeitung der äther. Schicht wird der Aldehyd II in kristalliner Form gewonnen⁸⁾. Der Rest der dunklen Masse wird in heißem 60-proz. Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und die alkoholische Lösung eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich der Aldehyd II ab. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 119–120°; Gesamtausb. 1.26 g.

$C_{14}H_9ON$ (207.2) Ber. N 6.76 Gef. N 6.95

5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon: Gelbe, seidenglänzende Kristalle vom Schmp. 218–219° (aus Alkohol).

$C_{20}H_{15}N_3$ (297.3) Ber. N 14.14 Gef. N 14.05

5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-4-nitro-phenylhydrazon: Dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 263–264° (aus Alkohol).

$C_{20}H_{14}O_2N_4$ (342.3) Ber. N 16.37 Gef. N 16.32

5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Orangerote Kristalle vom Schmp. 274–275° (aus Alkohol).

$C_{20}H_{13}O_4N_5$ (387.3) Ber. N 18.08 Gef. N 17.92

5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-o-oxy-anil (IV): Die alkoholischen Lösungen von 130 mg 5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2) und 80 mg o-Amino-phenol werden bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 15 Min. scheidet sich das Anil IV ab. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 186–187°.

$C_{20}H_{14}ON_2$ (298.3) Ber. N 9.37 Gef. N 9.62

5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-o-oxy-anil-uranylacetat (V): Eine alkohol. Lösung von 30 mg 5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-o-oxy-anil wird mit einer alkohol. Lösung von 40 mg Uranylacetat bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der Uran-Komplex aus. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach; rote Mikrokristalle.

$C_{22}H_{16}O_5N_2U$ (626.4) Ber. N 4.47 Gef. N 4.02

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (VI): 210 mg Anthranilsäure werden in 1 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 150 mg Natriumnitrit bei –5° diazotiert. Der Diazoniumsalzlösung wird eine Lösung von 300 mg 5.6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 300 mg Natriumhydroxyd in 300 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort tief rot. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird filtriert und mit Eisessig angesäuert. Auf Zusatz von Wasser fällt die Formazylverbindung VI aus. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 204–205° (Zers.); Ausb. 290 mg.

$C_{27}H_{19}O_2N_5$ (445.4) Ber. N 15.73 Gef. N 15.46

In konz. Schwefelsäure tritt tief grüne Halochromie-Erscheinung auf.

⁷⁾ Diese Verbindung wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. B. Prijs, Basel, zur Verfügung gestellt.

⁸⁾ Die wäßrige Schicht wird eingeengt. Nach dem Erkalten scheiden sich geringe Mengen farbloser Kristalle vom Schmp. 182–183° ab. In ihnen liegt die 5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(2) (III) vor. Vergl. auch F. Seitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 261 [1889].

Uranyl-(*N*-phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan) (VII): Die alkohol. Lösungen von 100 mg der Verbindung VI und 100 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der Uran-Komplex VII aus. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach; dunkelrote Mikrokristalle.

$C_{27}H_{17}O_4N_6U$ (713.5) Ber. N 9.82 Gef. N 10.39

N-Phenyl-*N'*-phenyl-*C*-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (VIII): Die Darstellung erfolgt analog der Verbindung VI durch Kuppelung von 200 mg diazotiertem Anilin mit einer stark alkalisch gemachten methanol. Lösung von 300 mg 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 164–165° (Zers.); Ausb. 190 mg.

$C_{26}H_{19}N_5$ (401.4) Ber. C 77.81 H 4.71 N 17.43 Gef. C 77.83 H 4.74 N 16.82°)

In konz. Schwefelsäure tritt tief grüne Halochromie-Erscheinung auf. Die alkohol. Lösungen der ber. Mengen von VIII und Uranylacetat werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht, unter Rückfluß mehrere Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird die klare Lösung eingengt. Beim Erkalten scheiden sich dunkelrote Kristalle ab. In ihnen liegt der unveränderte Ausgangsstoff VIII vor.

34. Bernd Eistert und Hans Munder: Über die Endiol-Struktur des α -Pyridoins¹⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]
(Eingegangen am 2. Dezember 1954)

Durch „topochemische“ Umsetzung von festem α -Pyridoin mit Aryl-isocyanaten bzw. mit Acetylchlorid in Abwesenheit endiolatisierend wirkender Basen wurden Bis-Arylcarbamidsäureester bzw. die Hydrochloride von *cis-trans*-isomeren Di-Acetylderivaten erhalten. Damit ist die Endiol-Struktur des festen α -Pyridoins erwiesen. Als Nebenprodukte entstehen die Mono-Derivate der Ketol-Form, die sich ausschließlich bilden, wenn man das α -Pyridoin in Lösung mit Arylisocyanat umsetzt.

Die Bis-Arylcarbamidsäure-ester spalten in Lösung, besonders beim Erwärmen, rasch und irreversibel einen Isocyanat-Rest ab unter Bildung der Mono-Derivate der Ketol-Form; letztere geben ihren Isocyanat-Rest erst bei höheren Temperaturen, am besten unter Zugabe von „Isocyanat-Fängern“ (Alkohol, Anilin), ab, wobei wieder das α -Pyridoin-Endiol entsteht.

Das Dehydrierungsprodukt des α -Pyridoins, das α -Pyridil, läßt sich durch Schwefelwasserstoff in wasserfreiem Aceton zum α -Pyridoin-Endiol reduzieren.

Mit Methyljodid bildet α -Pyridoin in der Wärme unter Zusatz von Eisessig das Mono-Jodmethylat der Ketol-Form. 2.4-Dinitrofluor- und -chlorbenzol bilden mit dem Endiol Molekülverbindungen im Verhältnis 1:1.

Im Rahmen einer größeren Arbeitsreihe über Enole und Endiole berichten wir im folgenden über einige Versuche mit α -Pyridoin.

²⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung: Doz. Dr. L. Loewe) ausgeführt.

¹⁾ Aus der Diplomarb. H. Munder, Darmstadt 1955. – Vorgetragen durch B. Eistert im Colloque International de l'Hydroxycarbonylation, veranstaltet vom Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliqué in Paris-Bellevue am 3. Juni 1954, sowie am 11. und 12. Nov. 1954 vor den GDCh-Ortsverbänden Stuttgart bzw. Tübingen.