

241. Volker Franzen: *N,N,N',N'-Tetraäthyl-p-phenylenediamin zum Nachweis kurzlebiger organischer Radikale in Lösung*

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 5. August 1955)

Organische, kurzlebige Radikale oxydieren farbloses *N,N,N',N'-Tetraäthyl-p-phenylenediamin* zum blauen Wursterschen Kation. Die Reaktion kann zum Nachweis von kurzlebigen Radikalen in Lösung verwendet werden, wie aus verschiedenen Beispielen hervorgeht. Beim Diphenyldisulfid konnte keine Dissoziation in Radikale beobachtet werden. Triphenylmethyl vermag *N,N,N',N'-Tetraäthyl-p-phenylenediamin* nicht zu oxydieren.

Um das Auftreten kurzlebiger, organischer Radikale bei chemischen Reaktionen nachzuweisen, hat K. Ziegler¹⁾ eine sehr empfindliche Methode vorgeschlagen, die sich die Fähigkeit der C-Radikale zunutze macht, die Polymerisation von Vinylverbindungen zu initiieren. Stickstoff- und auch Sauerstoffradikale²⁾ vermögen die Polymerisation nicht auszulösen, werden also mit dieser Nachweismethode nicht erfaßt. In letzter Zeit sind noch zwei weitere Methoden beschrieben, von denen die eine, die paramagnetische Resonanzabsorption³⁾, auf rein physikalischem Wege noch sehr kleine Radikalkonzentrationen zu messen gestattet. Die zweite, von P. Bartlett und H. Kwart⁴⁾ entwickelt, beruht auf dem Abfangen kurzlebiger Radikale durch das stabile Radikal Diphenyl-pikryl-hydrazyl. Aus der optisch gut zu messenden Abnahme der Diphenyl-pikryl-hydrazyl-Konzentration lassen sich quantitative Aussagen über die vorhandenen C-Radikale machen. J. Bevington⁵⁾ konnte jedoch nachweisen, daß die beim Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils gebildeten Radikale vom Diphenyl-pikryl-hydrazyl nicht quantitativ abgefangen werden. Eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit des Diphenyl-pikryl-hydrazyls läßt sich auch daran erkennen, daß es die Polymerisation von Styrol vollständig, die Polymerisation von Methacrylsäureester hingegen nicht vollständig inhibiert⁶⁾.

Die Existenz kurzlebiger organischer Radikale konnte erstmals von F. Paneth und W. Hofeditz⁷⁾ nachgewiesen werden. Sie beobachteten, daß Radikale mit Metallen unter Bildung metallorganischer Verbindungen reagieren. Formal läßt sich diese Reaktion als Oxydation des Metalls durch das organische Radikal auffassen. Da alle freien Radikale eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, sollten sie sowohl als Oxydationsmittel, durch Aufnahme eines Elektrons, wie auch als Reduktionsmittel, durch Abgabe des ungepaarten Elektrons, wirken können. Auf einer solchen Reduktionswirkung beruht der von J. B. Conant⁸⁾ vorgeschlagene Nachweis für Radikale: Eine Lösung, die neben Eisen(III)-chlorid Kaliumhexacyanoferrat(III) enthält, färbt sich bei Anwesenheit von Radikalen blau, da das Eisen(III)-chlorid durch das Radikal zum Eisen(II)-chlorid reduziert wird, welches dann mit dem Kaliumhexacyanoferrat (III) Berlinerblau ergibt.

Oxydationen durch Radikale müssen in einem univalenten Schritt erfolgen, da jeweils nur ein Elektron übergeht. Während bei Metallen eine univaleente Oxydation sehr oft stattfindet, beobachtet man sie bei organischen

¹⁾ Angew. Chem. **61**, 168 [1948].

²⁾ E. Müller u. K. Ley, Chem. Ber. **87**, 922 [1954].

³⁾ S. I. Weissman u. Mitarb., J. physic. Chem. **57**, 504 [1953].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 1051 [1950].

⁵⁾ Nature [London] **175**, 477 [1955].

⁶⁾ J. L. Kice, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6274 [1954].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1335 [1929].

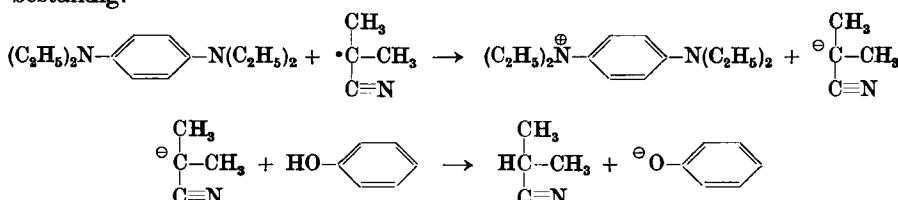
⁸⁾ Vergl. W. Waters, Chemistry of Free Radicals, Oxford 1948, S. 52.

Verbindungen nur sehr selten; im letzteren Fall muß dabei entweder ein Radikal entstehen oder eine Dimerisierung eintreten. Bei den Tetraalkyl-*p*-phenylenediaminen beobachtet man jedoch eine glatte univalente Oxydation. Man kann diese Verbindungen als „unedle Metalle“ im Sinne von E. Weitz auffassen. Sie sollten sich demnach in Analogie zum Metallspiegelversuch von F. Paneth und W. Hofeditz⁷⁾ zum Nachweis kurzlebiger organischer Radikale eignen. Aus der farblosen Molekel entsteht durch univalente Oxydation das tiefblaue Wurstersche Kation. Kurzlebige organische Radikale, die zugleich starke Oxydationsmittel sind, müssen durch das Auftreten der blauen Farbe des Wurterschen Kations beim Zugeben einer Lösung von Tetraalkyl-*p*-phenylenediamin zu erkennen sein.

Erwärmst man eine Benzol-Lösung von Azoisobuttersäure-nitril, der man etwas Tetraäthyl-*p*-phenylenediamin und Phenol zugesetzt hat, auf 70–75°, so ist die Lösung nach etwa 5 Min. blau gefärbt. Eine gleiche Lösung von Tetraäthyl-*p*-phenylenediamin ohne Azoisobuttersäure-nitril-Zusatz bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos.

Bei Zimmertemperatur tritt die blaue Farbe nicht auf. Sie kann erst entstehen, wenn durch Erwärmen des Azoisobuttersäure-nitrils ein Oxydationsmittel entsteht. Die Messung der Absorption der blauen Lösung ergibt das Spektrum des Wurterschen Kations. Beim Extrahieren der Benzol-Lösung mit Wasser geht die blaue Farbe in die wäßrige Phase über. Nach längerer Einwirkung von Azoisobuttersäure-nitril verschwindet die blaue Farbe, die Lösung färbt sich gelb. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Annahme deuten, daß beim Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils Cyanisopropyl-Radikale entstehen, welche das Tetraäthyl-*p*-phenylenediamin zum Wurterschen Kation oxydieren.

Die Gesamtreaktion geht folgendermaßen vor sich: Das Radikal oxydiert das Tetraäthyl-*p*-phenylenediamin zum Wurterschen Kation, während es selbst in ein Carbeniat-Anion übergeht. In Gegenwart des schwach sauren Phenols reagiert das stark basische Carbeniat-Anion sofort mit einem Proton zu einer neutralen Verbindung, gleichzeitig entsteht das stabile Phenolat-Anion. Bei Abwesenheit von Phenol kann das sehr reaktionsfähige Carbeniat-Anion leicht Sekundärreaktionen verursachen. Die Farbe ist dann nicht sehr beständig.



Ist das Auftreten der blauen Farbe durch die Cyanisopropyl-Radikale verursacht, so muß der zeitliche Farbanstieg der Menge des zerfallenden Azoisobuttersäure-nitrils proportional sein. Die Kinetik des Zerfalls von Azoisobuttersäure-nitril wurde von K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye⁸⁾

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 567, 141 [1951].

sowie von C. Overberger, M. O'Shaughnessy und H. Shalit¹⁰⁾ genau untersucht. Es zeigte sich, daß die Zerfallskonstante vom Lösungsmittel kaum abhängig ist. Für die Aktivierungsenergie ergab sich ein Wert von 31.1 kcal. Neuerdings haben C. Bawn und S. Mellish¹¹⁾ nach der Methode von P. Bartlett und H. Kwart⁴⁾ den Zerfall untersucht und als Aktivierungsenergie 30.7 kcal gefunden.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn man als Maß für den Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils die Zunahme der Extinktion der langwelligsten Bande (6200 Å) des blauen Wursterschen Kations verwendet. Dabei ist zu berücksichtigen, daß jedes der in zwei Cyanisopropyl-Radikale zerfallenden Azoisobuttersäure-nitril-Moleküle zwei Moleküle Tetraäthyl-p-phenyldiamin oxydert. Bei Lösungen verschiedener Konzentration von Azoisobuttersäure-nitril in Anisol mit einem 10-fachen molaren Überschub an Tetraäthyl-p-phenyldiamin wurde der zeitliche Anstieg der Extinktion bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Reaktion verläuft monomolekular. Die Messungen wurden nur bis zu einem Zerfall von 10 % verfolgt, da bei höherer Temperatur sich eine Zersetzung störend bemerkbar macht. Hiermit ist eine Grenze dieser Nachweismethode für quantitative Messungen gegeben. Sie gelingt bei höheren Temperaturen nur bei schnell verlaufenden Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils in Anisol bei 72° betrug $k = 1.26 \cdot 10^{-5}$ Mol/sec. Aus der Temperaturabhängigkeit errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 29.5 kcal. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung des Wursterschen Kations ist also der thermische Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils in die Cyanisopropyl-Radikale. Der etwas zu niedrige Wert der Aktivierungsenergie muß auf die thermische Instabilität des Wursterschen Kations zurückgeführt werden, die sich bei höheren Temperaturen immer störender bemerkbar macht und einen langsameren Zerfall vortäuscht.

Die Anwendung von Tetraäthyl-p-phenyldiamin zum qualitativen Nachweis kurzlebiger Radikale in Lösung läßt sich an vielen Beispielen zeigen. Nach Untersuchungen von H. Wieland, E. Popper und H. Seefried¹²⁾ treten beim Zerfall des Phenylazotriphenylmethans Radikale auf. Die intermediäre Bildung des Phenylradikals war aus seinen Folgereaktionen nachzuweisen. G. V. Schulz und G. Wittig¹³⁾ erkannten das Auftreten von Radikalen beim Zerfall des Phenylazotriphenylmethans an der Initiierung der Styrol-Polymerisation. R. Huisgen und H. Nakaten¹⁴⁾ haben aus reaktionskinetischen Messungen und durch Abfangen mit Jod den Nachweis für die Bildung des Phenyl- und Tritylradikals erbringen können. Eine benzolische Lösung von Phenylazotriphenylmethan, der etwas Tetraäthyl-p-phenyldiamin und Phenol zugesetzt ist, färbt sich bei 60° nach 15 Min. rot-violett. Eine gleiche Lösung von Tetraäthyl-p-phenyldiamin ohne die Azo-verbindung zeigt unter den gleichen Bedingungen keinerlei Verfärbung. Beim

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 2661 [1949]. ¹¹⁾ Trans. Faraday Soc. 47, 1216 [1951].

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1816 [1922]. ¹³⁾ Naturwissenschaften 27, 659 [1939].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 586, 70 [1954].

Schütteln beider Lösungen mit Wasser färbt sich die wässrige Schicht der Lösung, die die Azoverbindung enthält, blau. Sie zeigt das Spektrum des Wursterschen Kations. Dieses kann nur dadurch entstanden sein, daß die beim Zerfall freiwerdenden Radikale das Tetraäthyl-p-phenylenediamin oxydieren.

Nitroso-acylanilide eignen sich nach E. Bamberger¹⁵⁾ gut für Phenyllierungsreaktionen. Durch die Untersuchungen von W. A. Waters¹⁶⁾ wurde die Auffassung, daß diese Phenyllierungen durch primär entstehende Radikale ausgelöst werden, stark gestützt. Die Radikale ließen sich durch Abfangreaktionen mit Metallen nachweisen. Neuerdings haben sich R. Huisgen und G. Horeld¹⁷⁾ mit dem Zerfall der Nitroso-acylanilide näher beschäftigt. Ihnen gelang auf einfache Art der Nachweis, daß dem Zerfall der Nitroso-acylanilide eine Umlagerung zu Aryl-diazo-acetaten vorgelagert ist. Die Aryl-diazo-acetate zerfallen spontan. Eine benzolische Lösung von Nitroso-acetanilid oder Nitroso-benz-o-toluidid, der Tetraäthyl-p-phenylenediamin zugesetzt ist, wird schon nach kurzer Zeit rotviolett. Mit Wasser läßt sich das blaue Wurstersche Kation ausschütteln. Die Kontrollprobe, die kein Nitroso-acetanilid enthält, bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos. Man beobachtet die gleiche Oxydationswirkung, die W. A. Waters beim Zerfall der Nitroso-acylanilide in Gegenwart von Metallen festgestellt hat.

Die Bildung von Radikalen beim Zerfall des Nitroso-benz-o-toluidids läßt sich leicht noch auf einem zweiten Weg nachweisen. Löst man wenig der Nitrosoverbindung in frisch destilliertem Acrylnitril, so scheidet sich bei Zimmertemperatur nach etwa einer Stunde unlösliches Polyacrylnitril aus. Die Initiierung der Acrylnitril-Polymerisation ist nach K. Ziegler¹⁾ typisch für das Auftreten von Radikalen.

M. Kharasch, E. Jensen und W. Urry¹⁸⁾ haben eine durch Licht oder Peroxyde induzierte Addition von Tetrabromkohlenstoff an Olefine beschrieben. Für die Reaktion wurde ein Radikal-Kettenmechanismus diskutiert. Gibt man wenig Tetraäthyl-p-phenylenediamin zu Tetrabromkohlenstoff in Benzol, so geschieht, solange die Lösung nur im diffusen Tageslicht gehalten wird, nichts. Bestrahlt man jedoch mit einer Quecksilberhochdrucklampe, so tritt an den belichteten Stellen fast momentan Blaufärbung auf, während die unbelichteten Teile farblos bleiben. Die Blaufärbung unterbleibt bei Abwesenheit von Tetrabromkohlenstoff. Die blaue Farbe des Wursterschen Kations beweist, daß Tetrabromkohlenstoff durch ultraviolettes Licht in Radikale gespalten wird.

Phototropisomere Diradikale, die nach G. O. Schenck¹⁹⁾ z. B. beim Belichten von o-Chinonen entstehen, reagieren mit Tetraäthyl-p-phenylenediamin nicht. Tetrahalogenierte o-Chinone reagieren mit Tetramethyl-p-phenylenediamin zu farbigen Molekülverbindungen²⁰⁾.

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 366 [1897]; **53**, 2513 [1920].

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1937**, 113, 2007; **1938**, 843, 1077.

¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **562**, 137 [1952]. ¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 154 [1946].

¹⁹⁾ Naturwissenschaften **40**, 229 [1953].

²⁰⁾ H. Kainer, D. Bijl u. A. Rose-Innes, Naturwissenschaften **41**, 303 [1954].

Diacylperoxyde reagieren nach L. Horner²¹⁾ mit tertiären Aminen unter Bildung von Radikalen. Dibenzoylperoxyd gibt mit Tetraäthyl-p-phenylen-diamin eine tiefblaue Färbung.

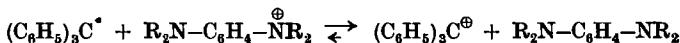
Die Frage der Dissoziation von Diphenyldisulfid in Radikale wurde geprüft. Sie ist kürzlich von H. Lecher²²⁾ kritisch diskutiert worden mit dem Ergebnis, daß, entgegen der Anschauung von A. Schönberg²³⁾, eine Dissoziation in Radikale nicht stattfindet. Durch Umsetzung von Diphenyldisulfid mit Tetraäthyl-p-phenylen-diamin in Lösung bei verschiedenen Temperaturen ergaben sich in keinem Falle auch nur die geringsten Anzeichen für einen Zerfall in Radikale. Dieses Ergebnis spricht eindeutig gegen die Dissoziation des Diphenyldisulfids in Radikale bei Temperaturen bis zu 150°. Die Empfindlichkeit der Methode hätte eine Radikalkonzentration von 10⁻⁵ Mol/l bequem nachzuweisen gestattet.

Die Dissoziation des Tetraphenylhydrazins in Lösung läßt sich gut nachweisen. Bei 80° vollzieht sie sich mit merklicher Geschwindigkeit, erkenntlich an der Zunahme der Blaufärbung einer Lösung, die neben Tetraphenylhydrazin Tetraäthyl-p-phenylen-diamin enthält.

Der von E. Weitz²⁴⁾ vermutete Zerfall der N,N'-disubstituierten Tetrahydro-γ,γ'-dipyridyle in Radikale läßt sich mittels Tetraäthyl-p-phenylen-diamins ebenfalls nachweisen.

Diese Beispiele zeigen, daß die Bildung des Wursterschen Kations aus Tetraäthyl-p-phenylen-diamin als eine bequeme Methode zum qualitativen Nachweis kurzlebiger organischer Radikale in Lösung dienen kann. Radikalkonzentrationen in der Größenordnung von 10⁻⁵ Mol/l lassen sich noch bequem erfassen. Die Oxydation des Tetraäthyl-p-phenylen-diamins zum Wursterschen Kation hängt nur von seinem Redoxpotential ab, so daß es auch durch andere Oxydationsmittel mit genügend hohem Potential, die keine Radikale sind, wie etwa Blei(IV)-acetat, oxydiert werden kann.

Triphenylmethyl oxydiert Tetraäthyl-p-phenylen-diamin nicht. Das Wurstersche Kation wird umgekehrt durch Triphenylmethyl reduziert. J. B. Conant, L. Small und B. Taylor²⁵⁾ haben das Potential Triphenylmethyl/Triphenylmethyl-Kation bestimmt. Es beträgt bei p_H 1.7 $\epsilon = +0.193$ V und ist von der H-Ionenkonzentration kaum abhängig. Das Potential: Wurstersches Kation/Tetramethyl-p-phenylen-diamin beträgt bei p_H 4.6 $\epsilon = +0.356$ V²⁶⁾. Daraus ergibt sich, daß das Triphenylmethyl das Tetraäthyl-p-phenylen-diamin nicht oxydieren kann. Das Wurstersche Kation wird umgekehrt durch Triphenylmethyl reduziert:



Das Redox-Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite des Triphenylmethyl-Kations. Damit ist auch die Oxydation des Tetraäthyl-p-phenylen-diamins

²¹⁾ L. Horner u. E. Schwenk, Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950].

²²⁾ Science [Washington] 120, 220 [1954]. ²³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1932 [1933].

²⁴⁾ Angew. Chem. 66, 658 [1954]. ²⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 47, 1959 [1925].

²⁶⁾ L. Michaelis u. E. Hill, J. Amer. chem. Soc. 55, 1481 [1933].

durch andere Carbeniumionen, bei denen energiereichere Radikale als das Triphenylmethyl entstehen würden, ausgeschlossen.

Ähnlich dem Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin werden sich noch andere Amine finden lassen, die durch Radikale zu den entsprechenden Iminiumsalzen oxydiert werden können. Das Eintreten der Reaktion hängt vom Redox-potential des Radikals und des Amins ab. Cyanisopropyl-Radikale können z. B. das Pentaphenylpyrrol nicht mehr zum Pentaphenylpyrrylum-Kation oxydieren. Analog der von R. Kuhn und H. Kainer²⁷⁾ aufgestellten Spannungsreihe der Iminiumsalze sollte sich auch eine Spannungsreihe der Kohlenstoffradikale durch Reaktion mit Aminen verschieden hohen Redoxpotentials aufstellen lassen.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danke ich für viele Anregungen bei der Durchführung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils: 10 mg Azoisobuttersäure-nitril, 50 mg Phenol und 40 mg Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin werden in 10 ccm Benzol gelöst. Beim Erwärmen auf 70–75° färbt sich die Lösung nach 5 Min. tiefblau. Gibt man Wasser hinzu, so geht die blaue Farbe in die wässrige Schicht über. Sie zeigt das Spektrum des Wursterschen Kations. Eine Vergleichslösung ohne Azo-isobuttersäure-nitril bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos.

Zerfall des Phenylazotriphenylmethans: 10 mg Phenylazotriphenylmethan werden in 5 ccm Benzol, das 25 mg Phenol und 20 mg Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin enthält, gelöst. Beim Erwärmen im Thermostaten auf 60° hat sich die Lösung nach 15 Min. violett gefärbt. Die Vergleichslösung ohne Phenylazotriphenylmethan ist unter den gleichen Bedingungen farblos geblieben. Durch Zugabe von Wasser lässt sich die Benzolschicht weitgehend entfärbten. Die wässrige Phase färbt sich blau.

Zerfall des Nitroso-acetanilids: 10 mg Nitroso-acetanilid und 20 mg Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin werden in 5 ccm Benzol gelöst. Beim Erwärmen auf 45° färbt sich die Lösung schnell rotviolett. Durch Zugeben von Wasser lässt sich die Benzolphase weitgehend entfärbten, die wässrige Schicht färbt sich blau. Eine Vergleichslösung ohne Nitroso-acetanilid bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos.

Zerfall des Nitroso-benz-*o*-toluidids: Der Nachweis der Radikale mit Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin geschieht wie beim Nitroso-acetanilid beschrieben.

5 mg Nitroso-benz-*o*-toluidid werden in 5 ccm frisch dest. Acrylnitril gelöst und in einer verschlossenen Ampulle unter Stickstoff bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 4 Stdn. hat sich eine beträchtliche Menge Polyacrylnitril ausgeschieden.

Zerfall von Tetrabromkohlenstoff: 5 mg reinster Tetrabromkohlenstoff und 10 mg Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin löst man in 10 ccm Benzol. Beim Belichten mit der Quecksilberhochdrucklampe tritt fast momentan Blaufärbung auf.

Zerfall von Tetraphenylhydrazin: Zu 10 mg Tetraphenylhydrazin in 5 ccm Anisol fügt man 25 mg Phenol und 20 mg Tetraäthyl-*p*-phenylen-diamin. Beim Erwärmen auf 90° hat sich die Lösung nach 6 Min. schwach blaugrün und nach 10 Min. tiefblau gefärbt. Bei weiterem Erwärmen geht die Farbe in Grünblau über. Eine Vergleichslösung ohne Tetraphenylhydrazin bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos.

Messung der Zerfallsgeschwindigkeit von Azoisobuttersäure-nitril: Die Messungen wurden in dem von R. Kuhn und H. M. Weitz²⁸⁾ beschriebenen Thermostateneinsatz für das Beckman-Spektralphotometer durchgeführt. Die Azoisobutter-

²⁷⁾ Chem. Ber. 85, 498 [1952].

²⁸⁾ Chem. Ber. 86, 1199 [1953].

säure-nitril-Konzentration für die Messungen bei 82° betrug $3.285 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, für die Messungen bei 72° $c = 1.642 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Zum Nachweis der Cyanisopropyl-Radikale diente die gleiche Lösung wie beim Zerfall des Azoisobuttersäure-nitrils beschrieben. Als Maß für den Zerfall wurde die Extinktion bei 6200 \AA genommen und die Rechnung unter Zugrundelegen des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 10200$ des Tetraäthyl-p-phenyldiamin-perchlorats durchgeführt.

Darstellung von Tetraäthyl-p-phenyldiamin-perchlorat: 500 mg Tetraäthyl-p-phenyldiamin werden in 30 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine frisch bereitete Lösung von Chlortetroxyd, dargestellt aus 500 mg Silberperchlorat und 280 mg Jod in 100 ccm Äther. Die Lösung färbt sich momentan blau. Beim Abkühlen auf -78° scheidet sich das Perchlorat in unreiner Form aus. Zum Umkristallisieren wird es in 20 ccm absol. Äthanol aufgenommen, vom Rückstand abfiltriert und mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Durch langsames Abkühlen erhält man das Perchlorat in tiefblau-schwarzen Nadeln, die sich beim Erwärmen über 80° zersetzen.

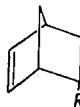
$[\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2]\text{ClO}_4$ (319.9) Ber. C 52.57 H 7.58 N 8.76 Gef. C 52.36 H 7.36 N 8.50

242. Siegfried Beckmann und Roland Schaber: Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, V. Mitteil.¹⁾: Die Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5)

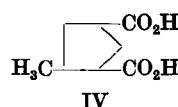
[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule
Stuttgart-Hohenheim]
(Eingegangen am 5. August 1955)

Bei der Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) mit Ameisensäure oder Eisessig-Schwefelsäure entsteht ein Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgerüst, 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5 oder 6), sowie 2 Alkohole, die beide durch 2,6-Verschiebung mit anschließender Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildet werden, *iso*-1-Methyl-norborneol und *iso*-7-Methyl-norborneol (Isoapontenol).

Das 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (I) ist von N. D. Zelinsky, B. A. Kazansky und A. F. Plate²⁾ durch Reduktion des Dien-Addukts (II) von Cyclopentadien und Acrolein über das Hydrazon erhalten worden. I lässt sich einfacher und in besserer Ausbeute herstellen durch Behandlung des Addukts (III) von Cyclopentadien und Allylbromid³⁾ mit Zinkstaub und wäßrigem Alkohol. Die konfigurative Identität der auf verschiedenem Wege hergestellten Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus dem Vergleich ihrer gut kristallierenden Nitrosochloride. Nach früheren Erfahrungen ist anzunehmen, daß die Methylgruppe des Kohlenwasserstoffs I, ebenso wie die Aldehydgruppe in II und die *B*-ommethylgruppe im Bromid III, im Einklang mit den Orientierungsregeln der Dien-Synthese in *endo*-Stellung stehen.



- I: R = CH₃
- II: R = CHO
- III: R = CH₂Br



¹⁾ IV. Mitteil.: S. Beckmann u. R. Schaber, Liebigs Ann. Chem. 585, 154 [1954].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1415 [1933].

³⁾ K. Alder u. E. Windemuth, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1949 [1938].