

werden. Die freie Base ist ein Öl. Das mit alkohol. Pikrinsäure entstehende Pikrat kristallisiert aus viel Wasser (1 l auf 1 g Pikrat) in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 207–208° (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_2C_6H_3O_3N_3$ (415.4) Ber. C 52.04 H 4.13 N 16.86 Gef. C 52.35 H 4.10 N 16.86

Analog gebaute Anile wurden beim Erwärmen von *symm.-m-Xylyl-diazonium-fluoroborat*, *asym.-o-Xylyl-diazonium-fluoroborat* und *Pseudocumyl-diazonium-fluoroborat* mit Acetonitril erhalten (Ausb. 84, 53 und 63% d. Th.).

Anil des 2-Phenyl-4-phenacyl-chinazolins: 10.8 g (0.05 Mol) Benzanilid-imidchlorid werden in 30 ccm Acetonitril gelöst und 6.7 g (0.05 Mol) Aluminiumchlorid in Stücken hinzugefügt. Nach der heftigen Wärmeentwicklung wird die rot gefärbte Lösung noch einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge zerlegt und die organische Schicht mit Wasserdampf destilliert. Der zurückbleibende feste rote Rückstand kristallisiert aus Alkohol oder einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Petroläther in gelben Kristallen vom Schmp. 214–215°. Ausb. 8.6 g (88% d. Th.).

$C_{28}H_{21}N_3$ (389.5) Ber. C 83.77 H 5.44 N 10.79 Gef. C 84.60 H 5.20 N 10.36

Das gleiche Anil erhält man durch Kondensation eines Gemisches molekularer Mengen von 2-Phenyl-4-methyl-chinazolin (Darst. s. S. 232) mit Benzanilid-imidchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung. Ausb. 92.5%.

Das Anil ist recht beständig gegenüber Alkalien und Säuren; so wird es durch 2stdg. Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert.

Anil des 2-Phenyl-4-[α -carboxy-phenacyl]-chinazolins: 11.5 g Benzanilid-imidchlorid werden in 30 ccm Nitrobenzol gelöst, 4.4 g Cyanessigsäure-äthylester und hierauf 13 g Zinntetrachlorid hinzugegeben. Dabei steigt die Temperatur bis auf 70° an, und die Lösung färbt sich tiefrot. Nach Abklingen der Reaktion wird noch 5 Min. auf 120° erwärmt und das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit 20-proz. Natronlauge zersetzt. Die sich abscheidende organische Schicht wird mit Dampf destilliert, der bräunlich gefärbte feste Rückstand abgesaugt und in 150 ccm Alkohol heiß gelöst. Nach mehrtagigem Stehenlassen erhält man das Anil obiger Formel in Form orangeroter Rosetten vom Schmp. 335°. Ausb. 5 g (45.5%), bezogen auf das eingesetzte Benzanilid-imidchlorid.

$C_{25}H_{21}O_2N_3$ (443.5) Ber. C 78.80 H 4.76 N 9.48 Gef. C 78.59 H 4.94 N 9.38

Das Anil ist beständig gegenüber kochenden verd. Säuren und Alkalien.

35. Rudolf Criegee und Gerhard Müller: 1.2-Dioxan

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 8. September 1955)

Herrn Professor Freudenberg zum 70. Geburtstag

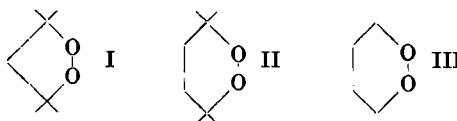
Durch Behandlung von Butandiol-(1.4)-bis-methansulfonat mit Wasserstoffperoxyd kann 1.2-Dioxan, das einfachste monocyclische Peroxyd mit einem Sechsring, erhalten werden.

Zur Herstellung eines unsubstituierten cyclischen Peroxyds sind die beiden Wege nicht brauchbar, die kürzlich¹⁾ zur Gewinnung der tetramethylierten Verbindungen I und II beschritten wurden: Mit Wasserstoffperoxyd setzen sich im allgemeinen²⁾ nur *tertiäre* Hydroxygruppen um, und auch die oxydative

¹⁾ R. Criegee u. G. Paulig, Chem. Ber. 88, 712 [1955].

²⁾ Vergl. aber A. G. Davies, R. V. Foster u. A. M. White, J. chem. Soc. [London] 1953, 1541.

Verknüpfung zweier OOH-Gruppen³⁾ mit Bleitetraacetat dürfte auf tertiär gebundene Hydroperoxy-Gruppen beschränkt sein, da primäre und sekundäre Hydroperoxyde mit diesem Reagens unter Wasserabspaltung Aldehyde und Ketone liefern³⁾.



Für die Darstellung des unsubstituierten 1.2-Dioxans (1.2-Dioxa-cyclohexan, III) schien dagegen die neue Methode von F. Welch, H. R. Williams und H. S. Mosher⁴⁾ verwendbar. Diese Autoren zeigten, daß man auch primäre und sekundäre Alkylreste mit Wasserstoffperoxyd verknüpfen kann, wenn man die Methansulfonate der entsprechenden Alkohole verwendet. Wir ließen daher das Bis-methansulfonat des Butandiols-(1.4) in methanolischer Lösung auf Perhydrol einwirken, waren aber erst erfolgreich, als wir entsprechend H. Hock und S. Lang⁵⁾ dafür sorgten, daß der p_{H} -Wert der Lösung nicht über 9 anstieg. Auch unter diesen Umständen erreichte die Ausbeute nur 30 % der Theorie.

Das neue Dioxan ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem, acetonartigem Geruch. Es siedet bei 110 Torr von 61–62°. Kleine Mengen können auch unter Normaldruck destilliert werden: Sdp. 116–117°. Der Siedepunkt liegt also nicht unerheblich höher als bei den isomeren Dioxanen (1.4-Dioxan: Sdp. 100°; 1.3-Dioxan: Sdp. 106°).

Die Molekularrefraktion wurde zu 22.38 gefunden. Berechnet sind die Werte 22.30, 22.51 und 22.22, je nachdem man für das peroxydische O-Atom den Wert 2.19 von N. Milas⁶⁾, 2.39 von A. Rieche⁷⁾ oder 2.11 von H. R. Williams und H. S. Mosher⁸⁾ einsetzt.

In Wasser ist das Peroxyd etwa 1 : 20 löslich, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar. Verdünnte Säuren oder Alkalien wirken in der Kälte kaum ein; in der Hitze – bei konzentrierten Reaganzien schon in der Kälte – erfolgt schnelle Zerstörung, wobei erst Braunfärbung, dann Verharzung eintritt. Naheliegend ist die Annahme einer Hydrolyse zu 4-Hydroxy-butylhydroperoxyd, das unter Wasserabspaltung in γ -Hydroxy-butyrальdehyd übergeht. Ein bei der Darstellung des Dioxans gefundener Nachlauf stimmt in Siedepunkt und Brechungsindex mit dieser Verbindung überein⁹⁾.

Der peroxydische Sauerstoff läßt sich nach den üblichen Methoden nur unvollständig erfassen. Erst beim Erhitzen mit 57-proz. Jodwasserstoffsäure

³⁾ Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Aufl., Bd. 8, S. 64.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 551 [1955].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 300 [1942].

⁶⁾ N. Milas, D. Surgenor u. L. Perry, J. Amer. chem. Soc. 68, 1617 [1939].

⁷⁾ Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Steinkopff, Dresden 1931, S. 98.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 2987 [1954].

⁹⁾ B. Helferich, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1123 [1919].

und Eisessig¹⁰⁾ wird die berechnete Menge Jod ausgeschieden. In Eisessig werden bei Anwesenheit von Palladium auf Aluminiumoxyd 97 % der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Das entstandene Butandiol-(1.4) wurde als Bis-methansulfonat charakterisiert.

Beschreibung der Versuche

Butandiol-(1.4)-bis-methansulfonat: In einen Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter bringt man 9.9 g Butandiol-(1.4) und 22.8 g Methansulfatchlorid. Unter Rühren gibt man innerhalb 4 Stdn. 31.6 g trockenes Pyridin zu und hält dabei die Temperatur zwischen 25 und 30°. Man läßt den erhaltenen Brei noch einige Stunden stehen und versetzt dann mit 150 ccm eisgekühlter 2 n HCl. Das sich abscheidende Öl erstarrt beim Aufbewahren im Eisschrank und kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 119°. Ausb. 90%.

$C_6H_{14}O_6S_2$ (246.3) Ber. C 29.33 H 5.68 O 38.97 S 26.03

Gef. C 29.94 H 5.77 O 38.2 S 26.5

Die Substanz löst sich in der Kälte gut in Aceton, Dioxan, Methylenechlorid und Chloroform. In Wasser, Alkohol und Benzol löst sie sich nur in der Wärme, in Äther, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff ist sie schwer löslich.

1,2-Dioxan: In einen Dreihalskolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter bringt man 29.6 g des Bis-sulfonats, 60 ccm Methanol, 60 ccm 30-proz. Perhydrol, 2 g Magnesiumsulfat¹¹⁾ und etwas Thymolblau als Indikator. Man erwärmt auf 60–70° und läßt unter kräftigem Rühren 20-proz. methanolische Kalilauge so langsam zutropfen, daß der Indikator eine gelbe bis gelbgrüne Farbe beibehält. Nach Zugabe von etwa 68 ccm (4–5 Stdn.) kommt die Reaktion zum Stillstand. Man läßt abkühlen, gibt zum Lösen des Kalium-methansulfonats ca. 80 ccm Wasser zu, filtriert vom Magnesiumhydroxyd ab und schüttelt das Filtrat 4 mal mit je 40 ccm Methylenchlorid aus. Nach dem Trocknen wird der Extrakt vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 110 Torr destilliert. Das Rohprodukt geht bei 55–65° über. Die weitere Reinigung erfolgt bei gleichem Druck an einer Drehbandkolonne. Sdp.₁₁₀ 61.5°; Schmp. unterhalb –40°; d_4^{20} 1.008; n_D^{20} 1.4262.

$C_4H_8O_2$ (88.1) Ber. C 54.53 H 9.15 O 36.32 O (aktiv) 18.16

Gef. C 54.65 H 9.30 O 35.9 O (aktiv) 17.1, 17.7

Das UV-Spektrum deckt sich fast vollkommen mit dem der Tetramethylverbindung¹⁾. Im IR-Spektrum finden sich folgende Hauptbanden in μ (in Klammern relative Intensitäten: 3.37 (10), 3.54 (9), 3.75 (1), 6.95 sh (9), 7.33 (7), 7.55 (8), 7.88 (3), 8.29 (8), 8.35 (8), 8.81 (2), 8.96 (2), 9.42 (9), 9.79 (9), 9.97 (6), 10.37 (10), 10.89 (8), 11.50 (4), 11.80 (3), 13.10 (8).

¹⁰⁾ F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust, R. S. Treseder u. W. E. Vaughan, Ind. Engng. Chem. 41, 1673 [1949].

¹¹⁾ J. D'Ans u. J. Mattner, Angew. Chem. 65, 448 [1952]; 66, 368 [1953].