

## Bestimmung der Acetylgruppe

Die  $2-10 \cdot 10^{-6}$  Mol (entsprechend 300–2000  $\gamma$ ) zu bestimmende Ester in 10 ccm Äther enthaltenden Lösungen werden nach der bei der Aufstellung der Eichkurven angegebenen Vorschrift mit Hydroxylamin-Reagens versetzt und wie oben weiterverfahren. Aus der erhaltenen Extinktion berechnen sich nach den angegebenen Gleichungen die Estergehalte. – In Äther schwerlösliche Substanzen können durch einen Zusatz von 1–2 ccm Methanol in Lösung gebracht werden. Bei Bestimmung der Acetylgruppe berechnet sich der Gehalt an Acetyl ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) nach folgender Gleichung

$$\text{mg Acetyl (OCCH}_3\text{)} = \log \frac{I_0}{I} \cdot 0.490$$

An Stelle von Diäthyläther können auch 10 ccm über Natrium dest. Dioxan verwendet werden, dem man bis zu 2 ccm Methanol zufügen kann. Man verfährt auch in diesem Falle, wie bei der Aufstellung der Eichkurven beschrieben worden ist. Der Gehalt an Acetylgruppen berechnet sich nach der Gleichung

$$\text{mg Acetyl (OCCH}_3\text{)} = \log \frac{I_0}{I} \cdot 0.451$$

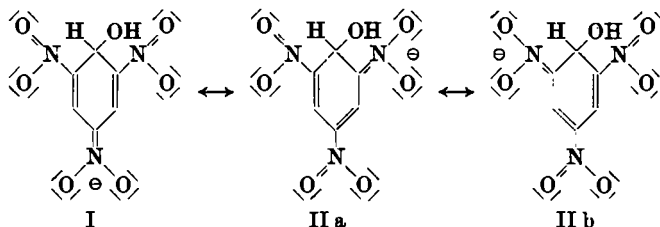
### 368. Eberhard Liß und Karl Lohmann: Sterische Hinderung der Mesomerie bei Alkylderivaten des 1.3.5-Trinitro-benzols

[Aus dem Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch, Abt. Biochemie]

(Eingegangen am 3. August 1956)

An Hand der Absorptionsspektren der farbigen alkalischen Lösungen von 1.3.5-Trinitro-benzol und einiger seiner Alkylderivate kann das Auftreten von sterischer Hinderung der Mesomerie nachgewiesen werden.

1.3.5-Trinitro-benzol löst sich in wäßrigen Alkalien unter Bildung einer orangefarbenen Lösung. Diese bereits von P. Hepp<sup>1)</sup> beobachtete Erscheinung beruht auf der Bildung von Alkalisalzen der Nitroverbindung, deren Konstitution J. Meisenheimer<sup>2)</sup> bewiesen hat. Die Farbsalze verdanken ihre Stabilität einer Mesomerie, deren wichtigste Grenzstrukturen die folgenden sind:



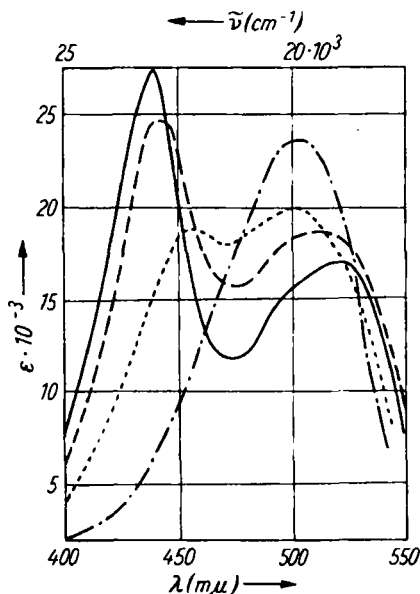
Das Absorptionsspektrum des im alkalischen Medium entstehenden Farbsalzes wurde zuletzt von G. Kortüm<sup>3)</sup> und Th. Canbäck<sup>4)</sup> untersucht. Es zeigt sich, daß die Maxima der Absorptionskurve in alkoholischer Lösung

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **215**, 345 [1882].    <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **323**, 219 [1902].

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B. **42**, 39 [1938].    <sup>4)</sup> Farmac. Revy **48**, 217 [1949].

schärfer hervortreten als in wäßriger Lösung. Bei den eigenen Untersuchungen ergab sich, daß in Pyridinlösung eine weitere Verschärfung der Banden erreicht werden kann<sup>5)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird über Veränderungen berichtet, die auftreten, wenn in das Molekül des Trinitrobenzols verschieden große Alkylgruppen eingeführt werden. Abbild. 1 und Tafel 1 zeigen die Spektren der Farbsalze von 1.3.5-Trinitro-benzol und seiner Äthyl-, Isopropyl- und *tert.*-Butyl-Derivate<sup>6)</sup>.



Abbild. 1. Absorptionsspektren der Farbsalze von 1.3.5-Trinitro-benzol —, 2.4.6-Trinitro-äthylbenzol ---, 2.4.6-Trinitro-isopropylbenzol ..... und 2.4.6-Trinitro-*tert.*-butylbenzol - - - - in Pyridin

Tafel 1. Absorptionsspektren der Farbsalze von 1.3.5-Trinitro-benzol und seiner Äthyl-, Isopropyl- und *tert.*-Butyl-Derivate

	Maximum I		Maximum II	
	λ	ε · 10 <sup>-3</sup>	λ	ε · 10 <sup>-3</sup>
1.3.5-Trinitro-benzol .....	439	27.3	518	17.2
2.4.6-Trinitro-äthylbenzol ....	443	24.9	513	18.8
2.4.6-Trinitro-isopropylbenzol .	456	18.9	502	20.1
2.4.6-Trinitro- <i>tert.</i> -butylbenzol			504	23.8

Wie die Kurven zeigen, findet mit zunehmender Größe der Alkylgruppe eine gleichsinnige Veränderung der Absorptionsspektren der betreffenden Farbsalze statt. Auffallend ist dabei weniger die Verschiebung der Wellen-

<sup>5)</sup> Dissertat. E. Liß, Berlin, Humboldt-Universität 1956.

<sup>6)</sup> Das 2.4.6-Trinitro-toluol kommt aus später zu erläuternden Gründen für diese Betrachtungen nicht in Frage.

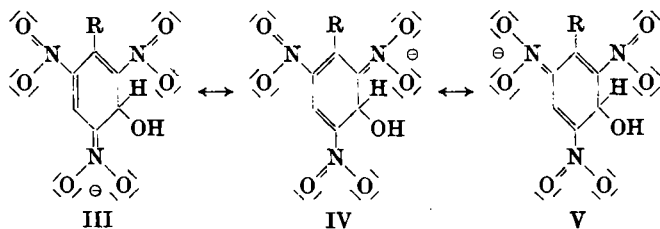
längen der Maxima als vielmehr die Tatsache, daß mit zunehmender Größe der Alkylgruppe das kurzwellige Maximum immer kleiner wird, während das langwellige Maximum gleichzeitig anwächst und beim 2.4.6-Trinitro-*tert.*-butylbenzol nur noch allein vorhanden ist.

Die Ursache für diese Veränderungen kann nur in einer sterischen Beeinflussung der Nitrogruppen durch die Alkylgruppen zu suchen sein, da die Alkylgruppen an sich keinen Beitrag zur Absorption im sichtbaren Gebiet geben.

Bekanntlich ist für das Auftreten von Mesomerie die Lage aller an ihr beteiligten Atome in einer Ebene erforderlich. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so tritt je nach dem Grad der Abweichung von der koplanaren Anordnung eine Abschwächung der normalerweise beobachteten Mesomerieerscheinungen ein. In den obigen Fällen werden Nitrogruppen durch die benachbarte Alkylgruppe mehr oder weniger stark aus der Ebene des Benzolkernes herausgedreht und damit die Mesomerie mit dem Benzolkern gestört.

Da von der sterischen Behinderung nicht alle Nitrogruppen betroffen werden, findet keine gleichmäßige Abnahme der Extinktion statt, wie es in vielen Fällen von sterischer Mesomeriehinderung beobachtet wird. Es wird vielmehr nur ein bestimmter Anregungszustand in zunehmendem Maße unterdrückt, in dem solche Grenzstrukturen besonderes „Gewicht“ haben, deren „*aci*-Nitrogruppe“ behindert ist, während ein zweiter Anregungszustand gleichzeitig an Wahrscheinlichkeit zunimmt.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß *o*-Chinone langwelliger absorbieren als *p*-Chinone, wird man das kurzwellige Maximum einem Anregungszustand zuschreiben können, bei dessen Zustandekommen *p*-chinoide Grenzstrukturen besonderes Gewicht haben. Mit dem langwelligen Maximum werden *o*-chinoide Grenzstrukturen im Zusammenhang stehen. Daraus ergibt sich, daß die Base sich an ein alkylfreies C-Atom anlagern muß (Grenzstrukturen III–V).



Die an Stuart-Briegleb-Modellen gemachten Beobachtungen zeigen, daß die Nitrogruppe bereits durch eine benachbarte Methylgruppe sterisch beeinflusst wird<sup>7)</sup>.

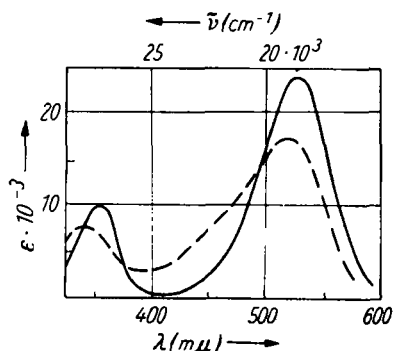
Noch deutlicher ist das Auftreten von sterischer Hinderung der Mesomerie bei einigen Dialkyl-Trinitroverbindungen zu beobachten.

In diesen Verbindungen ist eine Nitrogruppe von zwei Alkylgruppen umgeben. Abbild. 2 zeigt das Spektrum des Farbsalzes vom 2.4.6-Trinitro-1.3-diäthylbenzol. Es weist keine Ähnlichkeit mit den Spektren der Farbsalze vom 1.3.5-Trinitrobenzol und seiner Monoalkylderivate auf, vielmehr

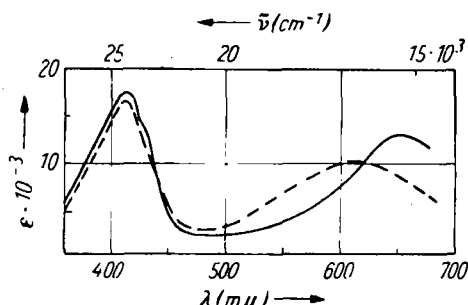
<sup>7)</sup> G. Briegleb, Fortschr. chem. Forsch. 1, 681, Anmerk. 1 [1949].

besteht eine auffallende Übereinstimmung mit dem Spektrum des Farbsalzes, welches entsteht, wenn *m*-Dinitro-benzol in Pyridin mit Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzt wird<sup>8)</sup>. Der Vergleich der Absorptionskurven zeigt, daß im 2.4.6-Trinitro-1.3-diäthyl-benzol die eingeschlossene Nitrogruppe von der Beteiligung an der Mesomerie völlig ausgeschlossen wird.

Analoge Befunde ergeben sich bei der Auswertung des Absorptionsspektrums des Farbsalzes vom 2.4.6-Trinitro-1.3-xytol. Es stimmt weitgehend mit dem Spektrum des Farbsalzes vom 2.4-Dinitro-toluol bzw. 2.4-Dinitro-1.5-xytol überein und hat keinerlei Ähnlichkeit mit dem Spektrum des 1.3.5-Trinitro-benzol-Farbsalzes (Abbild. 3).

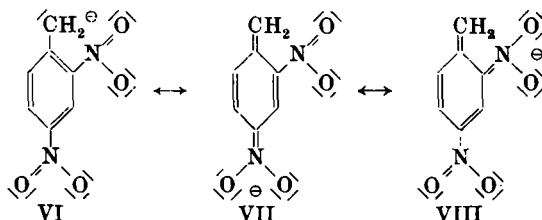


Abbild. 2. Absorptionsspektren der Farbsalze von *m*-Dinitro-benzol — und 2.4.6-Trinitro-1.3-diäthyl-benzol --- in Pyridin



Abbild. 3. Absorptionsspektren der Farbsalze von 2.4-Dinitro-toluol — und 2.4.6-Trinitro-1.3-xytol ---- in Pyridin

Der große Unterschied zwischen 2.4-Dinitro-toluol und 2.4-Dinitro-1.5-xytol einerseits und *m*-Dinitro-benzol andererseits, beruht darauf, daß die Methylgruppe in den ersten Verbindungen befähigt ist, im alkalischen Medium ein Proton abzuspalten. Dabei entsteht ein mesomeres Anion mit den Grenzstrukturen VI–VIII. Es enthält ein anderes System konjugierter Doppelbindungen als das *m*-Dinitro-benzol-Farbsalz-Anion, wodurch der Unterschied der Absorptionsspektren zu erklären ist<sup>9)</sup>.



<sup>8)</sup> Mit  $n/_{10}$  NaOH wird nur ein Bruchteil ( $< 1\%$ ) des *m*-Dinitro-benzols zum Farbsalz umgesetzt, während mit Tetraäthylammoniumhydroxyd, das in Pyridin viel stärker löslich ist, vollständiger Umsatz erreicht wird. Der Charakter des Spektrums ist in beiden Fällen der gleiche.

<sup>9)</sup> Die Methylgruppe des 2.4.6-Trinitro-toluols scheint zu einer ähnlichen Protonenabspaltung befähigt zu sein. Bei Zugabe von Natronlauge zur Lösung der Verbindung in Pyridin entsteht zunächst eine orangefarbene Färbung, deren Spektrum dem Spektrum des 1.3.5-Trinitro-benzol-Farbsalzes ähnlich ist. Innerhalb von 5 Min. verwandelt sich diese Färbung in eine violette Färbung.

Der Vergleich der Monoalkyl- und Dialkyl-Trinitroverbindungen zeigt, daß eine Nitrogruppe von der Beteiligung an der Mesomerie völlig ausgeschlossen werden kann, wenn sie von 2 Substituenten umgeben ist, auch wenn es sich nur um Methylgruppen handelt. Bei Anwesenheit von nur einer Alkylgruppe hingegen genügt selbst die Isopropylgruppe noch nicht, um die Mesomerie der benachbarten Nitrogruppe mit dem Kern völlig zu unterbinden; das ist erst bei Anwesenheit der *tert.*-Butylgruppe der Fall. Offenbar wird bei den Monoalkylverbindungen eine teilweise Einebnung der Nitrogruppe durch Valenzwinkeldeformation erzwungen. Bei den Dialkylverbindungen scheint dies nicht möglich zu sein.

### Beschreibung der Versuche

Alle Spektren wurden mit einem Spiegel-Doppel-Monochromator nach Neubauer gemessen.

Zur Herstellung der Farbsalzlösungen wurden die Nitroverbindungen in reinstem, wasserfreiem Pyridin gelöst ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  *m*), in der 2 ccm fassenden Küvette mit 0.02 ccm  $n_{10}$  NaOH bzw. Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzt und die Küvette nach Verschuß mit einem Schliffstopfen kurz umgeschüttelt.

Alle untersuchten Verbindungen wurden durch mehrfaches Umkristallisieren sorgfältig gereinigt.

**2.4.6-Trinitro-*tert.*-butylbenzol:** Die Verbindung wurde bisher nur von A. Baur<sup>10)</sup> beschrieben. Ein reineres Produkt wird nach folgender Vorschrift erhalten: 2 g 2.4-Dinitro-*tert.*-butylbenzol werden in einem Gemisch von 8 ccm  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1.51) und 40 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 Min. auf  $120^\circ$  erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen auf Eis gegeben. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 900 mg. Farblose Nadeln, Schmp.  $124^\circ$  (Lit.:  $108^\circ$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$  (268.2) Ber. C 44.61 N 15.61 Gef. C 44.88 N 15.58

Leicht löslich in Aceton, Benzol und heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther.

## 369. Hans Beyer, Gerhard Wolter und Herbert Lemke<sup>11)</sup>: Über die Pyrazolbildung aus $\alpha$ -Chlor-acetessigester und Thiocarbohydrazid

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]  
(Eingegangen am 4. August 1956)

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Chlor-acetessigester mit Thiocarbohydrazid in alkohol. Salzsäure entsteht unter Abscheidung von elementarem Schwefel das 3-Methyl-4-carbäthoxy-5-hydrazino-pyrazol. Führt man die gleiche Reaktion mit Monobenzaldehyd-thiocarbohydrazon durch, so bildet sich in neutralem Medium das 3-Methyl-4-carbäthoxy-5-benzalhydrazino-pyrazol und in alkohol. Salzsäure das Benzaldehyd-[3-amino-4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolon-(2)]-azin, das mit Benzaldehyd in die Dibenzalverbindung übergeht.

In der XXIX. Mitteil. über Thiazole<sup>2)</sup> konnten wir zeigen, daß bei der Reaktion von  $\alpha$ -Chlor-acetessigester mit Thiosemicarbazid unter bestimmten Versuchsbedingungen das  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-thiosemicarbazon, das 2-

<sup>10)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1610 [1894].

<sup>11)</sup> Vergl. H. Lemke, Diplomarb. Greifswald 1956.

<sup>2)</sup> H. Beyer u. G. Wolter, Chem. Ber. 89, 1652 [1956].