

Umsetzung mit Ammoniak: 5.8 g (0.01 Mol) Bis-pyridiniumsalz wurden in einem 200-ccm-Zweihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen war, in 150 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurde 1 Stde. lang Ammoniak eingeleitet. Anschließend wurde abgekühlt, wobei nach längerem Stehenlassen das *Ammoniumsalz des 1.2-Bis-[p-nitro-benzolsulfonyl]-hydrazins* schuppenförmig auskristallisierte. Aus wäßrigem Äthanol kristallisierte die Verbindung mit 2 Moll. Wasser, die beim Erhitzen abgegeben wurden. Ausb. 3.3 -- 3.5 g (72.5 -- 77 % d. Th.); Schmp. ab 270° (Zers.).

$C_{12}H_{13}O_8N_5S_2 \cdot 2 H_2O$ (455.4) Ber. N 15.37 S 14.08 Gef. N 15.14 S 14.34

GÜNTHER MAIER^{*)}

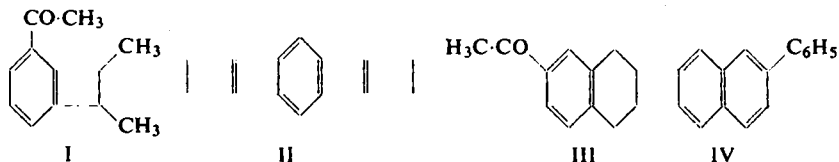
NOTIZ ZU EINER ARBEIT VON R. M. LAGIDSE UND A. D. PETROW¹⁾ ÜBER DIE ALKYLIERUNG VON BENZOL MIT BUTINDIOL-(1.4)-DIACETAT

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Nach Angaben der in der Überschrift genannten russischen Autoren soll die Reaktion von Butindiol-diacetat mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu den Verbindungen I und II führen, in denen ein bzw. mehrere Vierringe mit dem Benzolkern kondensiert sind. Die Verbindungen sollen so zustande kommen, daß das Butindiol-diacetat in seiner tautomeren Form als 2.3-Diacetoxy-butadien reagiert.

Im Zusammenhang mit andern im Karlsruher Institut laufenden Arbeiten²⁾ über Cyclobutanderivate sollten die von vorneherein wenig wahrscheinlichen Befunde nachgeprüft werden.

Tatsächlich konnten die beiden Verbindungen, nämlich ein Keton vom Sdp._{0.4} 98° (Semicarbazon Schmp. 224°, nach L. und P. 219°) und ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 102°, isoliert werden³⁾; allerdings mußte dazu das von LAGIDSE und PETROW angegebene Verhältnis der Reaktionspartner nicht unwesentlich geändert werden⁴⁾. Die Konstitutionsermittlung ergab aber für das Keton die Formel III des 6-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins, für den Kohlenwasserstoff die des β -Phenyl-naphthalins (IV).



^{*)} Diplomarbeit, Techn. Hochschule Karlsruhe 1957.

¹⁾ Doklady Akad. Nauk SSSR 83, 235 [1952]; C. 1954, 1713.

²⁾ Z. B. R. CRIGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

³⁾ Daneben entstand noch ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86–88°, der bei der Dehydrierung mit Schwefel in den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 102° überging.

⁴⁾ AlCl_3 :Benzol:Diacetat = 2:3:1 statt 1:3:2.

Das *Keton* ergab bei der Permanganatoxydation Trimellitsäure⁵⁾ und nicht, wie L. und P. angaben, Hemimellitsäure. Die Schmelzpunkte des Oxims (106°) und des Semicarbazons stimmten mit denen aus synthetischem β -Acetyl-tetralin⁶⁾ gewonnenen überein; schließlich erwiesen sich die IR-Spektren des nach L. und P. gewonnenen und des synthetischen Ketons als identisch.

Der *Kohlenwasserstoff* besitzt nicht die von L. und P. angegebene Formel $C_{14}H_{10}$, sondern $C_{16}H_{12}$, wie sich besonders aus den Analysen des mit Chromsäure gewonnenen Diketons sowie dessen Monoxims ergibt⁷⁾. Zur Identifizierung wurde er mit synthetischem β -Phenyl-naphthalin⁸⁾ verglichen; auch alle Derivate erwiesen sich als identisch, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Angaben von L. und P. Schmp.	eigene Befunde Schmp.	synthet. Vergleichssubstanz Schmp.
Kohlenwasserstoff	103°	102°	102°
„Diketon“ (β -Phenyl- naphthochinon)	gelb, 111–112°	gelb, 111°	gelb, 109°
Monobromid	66°	—	66°
Pikrat	nicht erhältlich	nicht erhältlich	nicht erhältlich
Reaktionsprodukt des Diketons mit NH_3 ⁹⁾	—	rot, 175°	rot, 173.5–174° ^{9a)} 177° ^{9b)}

Schließlich erwiesen sich UV- und IR-Spektren der fraglichen Substanz und der synthetischen Vergleichssubstanz als identisch. Die von L. und P. bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs gefundene Benzoesäure kann nicht mit Formel II, dagegen leicht mit IV erklärt werden.

Für die Bildung von Cyclobutanderivaten bei der genannten Reaktion bestehen also keinerlei Hinweise. Es kann vielmehr als so gut wie sicher gelten, daß auch die in neueren Arbeiten von LAGIDSE¹⁰⁾ auf ähnlichen Wegen angeblich gewonnenen Cyclobutanverbindungen eine andere Struktur besitzen.

⁵⁾ Schmp. und Misch-Schmp. (nach dem Reinigen über das Ba-Salz) 225°; Vergleich der UV-Spektren mit synthetischen Vergleichsproben.

⁶⁾ W. SCHWARWIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2511 [1902].

⁷⁾ $C_{14}H_8O_2$ (208.2) Ber. C 80.76 H 3.87

$C_{16}H_{10}O_2$ (234.2) Ber. C 82.04 H 4.30

L. und P. Gef. C 81.87 H 4.37

$C_{14}H_9O_2N$ (223.2) Ber. N 6.28

$C_{16}H_{11}O_2N$ (249.3) Ber. N 5.62 L. und P. Gef. N 5.79, 5.89

⁸⁾ D. H. HEY und S. E. LAWTON, J. chem. Soc. [London] **1940**, 374.

⁹⁾ 3-Amino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4): a) TH. ZINCKE und A. BREUER, Liebigs Ann. Chem. **226**, 23 [1884]. b) O. KRUBER und A. MARX, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2478 [1938].

¹⁰⁾ R. M. LAGIDSE und N. R. LOLADSE, Soobšč. Akad. Grus SSR **16**, 607 [1955], C. A. **50**, 11960b [1956]; R. M. LAGIDSE und A. I. DWALISCHWILI, Soobšč. Akad. Grus SSR **16**, 205 [1955], C. **1956**, 8897; R. M. LAGIDSE, N. K. IREMADSE und L. P. CIGODSE, Z. obšč. Chim. **26**, 2754 [1956], R. M. LAGIDSE und SH. D. KUPRAWA, Doklady Akad. Nauk SSSR **110**, 795 [1956], C. A. **51**, 8059d [1957].