

anil und Tetrachlorhydrochinon mit einem Stopfen verschlossen, der Durchführungen für Rührer, Mikrobürette, LiCl/Eisessig-Brücke und Pt-Elektrode besaß. Das Gefäß wurde an ein automatisch registrierendes Titriergerät vom Typ Titrigraph der Firma RADIOMETER angeschlossen und nach 10 Min. langem Rühren die Titration durchgeführt. Aus den am Halbäquivalenzpunkt abgelesenen E -Werten (= EMK der Zelle in Volt) wurden die $p_{K'}$ -Werte nach folgenden Formeln berechnet ^{7a,b)}:

$$p_{K'} (\text{Eisessig}) = \frac{0.566 - E}{0.0591} ; \quad p_{K'} (\text{Wasser}) = p_{K'} (\text{Eisessig}) + 1.70$$

ROLF HUISGEN, HORST KÖNIG UND ARTHUR R. LEPLEY

Nucleophile aromatische Substitutionen, XVIII ¹⁾

Neue Ringschlüsse über Arine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. April 1960)

Herrn Prof. Dr. F. Arndt zum 75. Geburtstag am 6. Juli 1960 ergebenst gewidmet

Die intramolekulare Addition einer sek. Aminogruppe an Arine erweist sich zur Schließung großer Ringe brauchbar. Bei der Cyclisierung der Methyl- $[\omega$ -(2,5-dichlor-phenyl)-alkyl]-amine mit Phenyl-lithium ist die Eliminierung des zur Seitenkette m -ständigen Chlors bevorzugt. Die intermolekular nicht beobachtete Anlagerung von Alkoholat an Arine läßt sich beim intramolekularen Ablauf erzwingen.

A. ZUR SCHLIESSUNG GROSSER RINGE

In einer vorausgehenden Arbeit studierten wir die Cyclisierung der m -Chlorverbindungen Ia und Ib mittels Phenyl-lithiums, Lithium-diäthylamids, Natriumamids oder Natriumhydrids, die bis zu 88% d. Th. N -Methyl-indolin (IIIa) bzw. 50% N -Methyl-tetrahydrochinolin (IIIb) ergab ²⁾. Die kinetischen Daten verrieten für die Ib entsprechende Lithium-Verbindung eine rein *intramolekulare* Freisetzung des Arins IIb, während die Arinbildung aus Ia noch einer interessanten *intermolekularen* Hilfestellung bedurfte ³⁾. Die *intramolekulare* nucleophile Addition II \rightarrow III schloß sich als rasche Folgereaktion an.

Auch die Cyclisierung von Ic mit seiner schon recht langen Seitenkette vollzieht sich noch eindeutig; außer 67% d. Th. des Amins IIIC mit 8-gliedrigem Ring ließ sich kein anderes tert. Amin nachweisen ⁴⁾. Bei zunehmender Spannweite der Polymethylen-

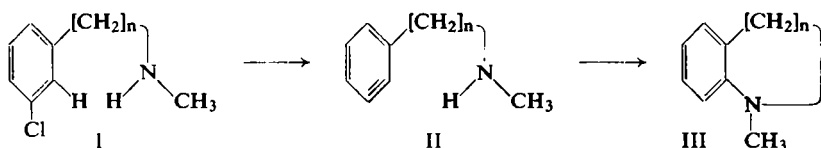
¹⁾ XVII. Mitteil.: R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. 72, 91 [1960].

²⁾ R. HUISGEN und H. KÖNIG, Chem. Ber. 92, 203 [1959].

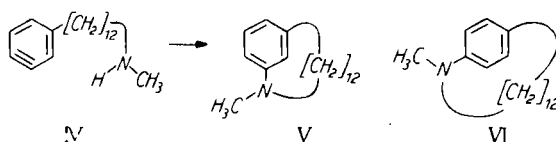
³⁾ R. HUISGEN, H. KÖNIG und N. BLEEKER, Chem. Ber. 92, 424 [1959].

⁴⁾ H. KÖNIG und R. HUISGEN, Chem. Ber. 92, 429 [1959].

kette ermangelt sowohl die intramolekulare Arinbildung als auch die anschließende Addition der eindeutigen Orientierung. Die *N*-Alkali-Verbindung von Id vermag bei der Metallierung und Alkalichlorid-Abspaltung⁵⁾ nicht nur das Arin II d, sondern auch IV hervorzubringen. Die Stabilisierung von II d und IV läßt die großgliedrigen Ring-amine III d, V und VI erwarten.



a: $n = 2$; b: $n = 3$; c: $n = 5$; d: $n = 12$



Im Verlauf von 150 Std. wurden 4.70 mMol Id in die siedende Suspension von 5.0 g Natriumamid in 450 ccm Benzol eingetragen; die Verdünnung diente der Unterdrückung intermolekularer Wechselwirkungen. Nach Abtrennung von etwas unverändertem Id durch Acetylierung ließ sich aus dem Basengemisch das *p*-anellierte *ansa*-Amin VI als Pikrat isolieren und mit einem aus 1.2.3.4-Benzo-cyclohexadecadien-(1.3)-on-(5)⁶⁾ bereiteten Vergleichspräparat⁴⁾ identifizieren. Das isomere Hauptprodukt wurde als Styphnat kristallisiert; neben der Elementaranalyse war das IR-Spektrum — die CH-Wagging-Schwingungen sind die eines *m*-disubstituierten Benzols — für die Zuordnung der Formel V mit 16-gliedrigem Ring verantwortlich.

Mittels Testgemischen der reinen Basen V und VI gelang die quantitative IR-Analyse der destillierten Rohprodukte der in Tab. 1 aufgeführten Cyclisierungen. Wenngleich

Tab. 1. Cyclisierungen des Methyl-[12-(*m*-chlor-phenyl)-*n*-dodecyl]-amins (Id) mit Basen. Fehlergrenzen der IR-Analyse: $\pm 3\%$ für Id, $\pm 0.5\%$ für V, $\pm 1.5\%$ für VI

Versuch Nr.	mMol Id	Base und ccm Lösungsmittel	Reakt.-Zeit (Std.)	% d. Th. Produkte Id	V	VI
1	20.6	5 g NaNH ₂ , 750 Toluol	112	0	38	4
2	4.7	5 g NaNH ₂ , 800 Benzol	150	6	51	6
3	30	160 mMol C ₆ H ₅ Li, 3000 Äther	105	10	29	3
4	30	120 mMol C ₆ H ₅ Li, 3000 Äther	160	20	35	3

die homogene Reaktion mit Phenyl-lithium in Äther etwas langsamer ist als die heterogene mit Natriumamid, legt das übereinstimmende Verhältnis V:VI = 10:1 einen gleichartigen Chemismus nahe. Für das Auftreten des 15-gliedrigen, *o*-anellierten

⁵⁾ Zum Mechanismus: R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. **92**, 192 [1959].

⁶⁾ R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und I. GLOGGER, Liebigs Ann. Chem. **586**, 52 [1954].

Ringes III d boten die IR-Spektren keinen Anhaltspunkt. Mit bis zu 61% d. Th. an den großgliedrigen Ringbasen V + VI, bezogen auf verbrauchtes Id, gehört die intramolekulare Amin-Addition an Arine zu den wenigen Reaktionen, die auch im Gebiet der mittleren⁴⁾ und großen Ringe in der Ergiebigkeit noch befriedigen.

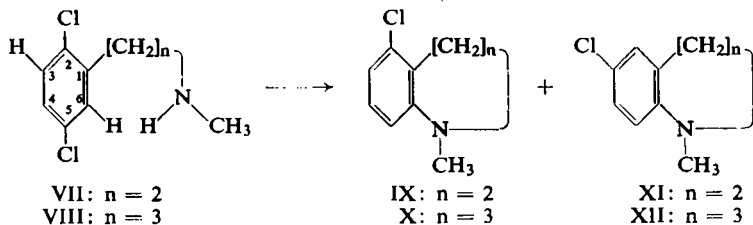
Die zunächst erfolglosen Versuche zur Isolierung der tert. Amine aus dem acetylierten Basengemisch⁴⁾ finden eine Erklärung in dem überraschend *lipophilen* Charakter der Oniumsalze von V und VI. Die Ringamine ließen sich der Petrolätherlösung nicht mit 5 *n* Salzsäure entziehen. Die Hydrochloride von V und VI — beide Amine sind ausreichend basisch — lösen sich nämlich leicht in Petroläther; selbst das Perchlorat von V zeigt noch beachtliche Benzol-Löslichkeit. Die Abtrennung des acetylierten Id von den Ringbasen gelang durch Adsorption an Aluminiumoxyd.

Ob die Umsetzung vollständig über das Arin IV oder teilweise auch über II d abläuft, vermögen wir nicht zu entscheiden. Es ist nämlich plausibel, daß von II d aus die Schließung des 16-gliedrigen *m*-Ringes V vor der des 15-gliedrigen *o*-Ringes III d stark bevorzugt ist. Die Betrachtung von III d im Molekülmodell aus STUART-BRIEGLER-Kalotten zeigt viel mehr ungünstige Konformationen in der geknäuelten Polymethylenkette als V. In Einklang damit steht die Erfahrung, daß ω -[*p*-Tolyl]-fettsäurechloride bei der intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung in diesem Ringgrößenbereich ausschließlich *m*-anellierte Ringketone geben⁷⁾. Auch der Bevorzugung von V vor VI aus IV muß noch ein „Ring-Effekt“ zugrundeliegen, da 4-Methyl-benz-in *m*- und *p*-Piperidino-toluol im Verhältnis 56 : 44 liefert⁸⁾.

B. METHYL- $[\omega$ -(2,5-DICHLOR-PHENYL)-ALKYL]-AMINE

Schon die früheren Erfahrungen lehrten, daß Chlor in *m*-Position zu der die Lithium-*N*-methylamino-Gruppe enthaltenden Seitenkette leichter in die Arinbildung einbezogen wird als *o*-ständiges Chlor³⁾.

Wir haben die noch nicht bekannten 2,5-Dichlorphenyl-Verbindungen VII und VIII dargestellt und die Konkurrenz der beiden Eliminierungsrichtungen bei der Cyclisierung mit Phenyl-lithium in Äther studiert. Für die IR-Analyse der basischen Rohprodukte waren Reinpräparate von IX–XII erforderlich; die unabhängigen Synthesen dieser chlorierten Ringbasen — nur XII war bekannt — finden sich im Versuchsteil beschrieben.



Während die *m*-Chlorverbindung Ia in Gegenwart überschüssigen Lithium-diäthylamids das Arin IIa mit einer 20mal größeren *RG*-Konstante bildet als die zugehörige *o*-Chlor-Verbindung³⁾, hängt das Verhältnis IX : XI überraschend stark

⁷⁾ R. HUISGEN und V. VOSSIUS, Mh. Chem. 88, 517 [1957].

⁸⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. 91, 1453 [1958].

von der Größe des Lithiumbasen-Überschusses (Tab. 2) ab. Der Vorzug der *m*-Chlor-Eliminierung vor der des *o*-ständigen Chlors erreicht aber nicht den Faktor 20; das zweite Chloratom in VII übt demnach eine dämpfende Wirkung aus. Das Ansteigen von IX : XI mit zunehmendem Phenyl-lithium-Überschuß hängt möglicherweise mit der selektiven Einbeziehung von XI in eine erneute Arinbildung mittels Phenyl-lithiums zusammen. Eine tertiäre Aminogruppe deaktiviert den *p*-ständigen Wasserstoff stärker als den in *m*-Position⁹⁾.

Tab. 2. Cyclisierungen von je 10 mMol VII in 400 ccm siedendem Äther mittels Phenyl-lithiums. Fehlergrenzen der IR-Analyse: VII \pm 2%, IX \pm 2%, XI \pm 3%

Versuch Nr.	mMol Phenyl-lithium	Reakt.-Zeit (Std.)	% d. Th. Produkte			Verhältnis IX/XI
			VII	IX	XI	
1	11	10	35	27	10	2.7
2	15	96	11	44	13	3.4
3	18 ^{a)}	16	0	53	11	4.8
4	20	50	0	67	12	5.6
5	30	16	0	57	9	6.3

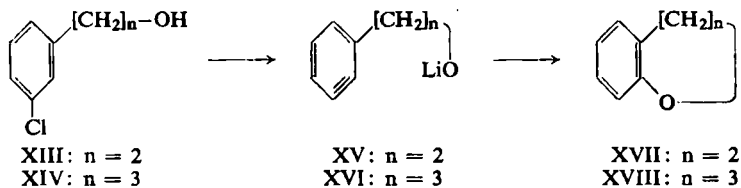
a) + 12 mMol Lithium-diäthylamid

Die Behandlung des höheren Homologen VIII mit Phenyl-lithium gab die chlorierten *N*-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline X und XII im Verhältnis 3 : 1.

C. INTRAMOLEKULARE ALKOHOLAT-ADDITION AN ARINE

Die Affinität der Arine gegenüber *anionischen Sauerstoff-Funktionen* scheint vergleichsweise gering zu sein. Aus der Umsetzung des Brombenzols mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak in Gegenwart von Kaliumphenolat gingen nur 4% Diphenyläther hervor¹⁰⁾; Kalium-tert.-butylat reagierte nicht. Auch bei Freisetzung des Benz-ins aus Chlorbenzol mit Lithium-piperidid in Äther wurde eine Wechselwirkung mit Lithium-äthylat oder Lithium-tert. butylat nicht beobachtet¹¹⁾.

Wenn die Alkoholat-Addition an Arine überhaupt zu erzielen ist, dann sollte sie bei der *Schließung eines sauerstoffhaltigen Ringes* auftreten; der intramolekulare Ablauf profitiert entropiemäßig von der Nachbarschaft der funktionellen Gruppen. Wir haben 2-[*m*-Chlor-phenyl]-äthanol (XIII) und 3-[*m*-Chlor-phenyl]-*n*-propanol (XIV) bereitet; da Lithium-alkoholate nicht zur Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Chloraromaten befähigt sind, wurde die Arinbildung durch langsamen Zusatz von Lithium-diäthylamid in siedendem Äther vollzogen; Natriumamid in Benzol erwies sich als weniger geeignet (Tab. 3).



⁹⁾ R. HUISGEN, W. MACK, K. HERBIG, N. OTT und E. ANNESER, Chem. Ber. 93, 412 [1960].

¹⁰⁾ F. SCARDIGLIA und J. D. ROBERTS, Tetrahedron 3, 197 [1958].

¹¹⁾ Dissertat. W. MACK, Univ. München 1959.

Tab. 3. Ringschlüsse der Carbinole XIII und XIV mit Basen zu Cumaran (XVII) bzw. Chroman (XVIII). Fehlergrenzen der IR-Analyse: $\pm 2\%$ für XIII und XIV, $\pm 0.4\%$ für XVII, $\pm 0.2\%$ für XVIII

Versuch Nr.	mMol Alkohol	Base und ccm Lösungsmittel	Reakt.-Zeit (Std.)	% d. Th. Produkte
1	40 XIII	60 mMol $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 100 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, 600 Äther	50	28 XIII 6.3 XVII
2	20 XIV	30 mMol $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 50 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, 625 Äther	67	56 XIV 1.0 XVIII
3	20 XIV	30 mMol $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 50 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, 300 Äther	45	42 XIV 0.6 XVIII
4	48 XIV	10 g NaNH_2 , 550 Benzol	75	0.2 XVIII

Mittels IR-Analyse gelang es, bis zu 9% Cumaran (XVII) und bis zu 2% Chroman (XVIII) (bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial) nachzuweisen (Tab. 3); anschließend wurden die beiden cyclischen Äther auch isoliert. Die Eisenchlorid-Reaktion kennzeichnete einen sauren Anteil als Phenole. Die Vermutung einer nachträglichen Ätherspaltung durch Lithium-diäthylamid erwies sich als zutreffend. Unter den Cyclisierungsbedingungen wurde Cumaran teilweise in *o*-Vinyl-phenol übergeführt. Mit Korrektur für diese Verluste dürfte die Ausbeute an den Ringäthern etwa um die Hälfte größer sein, als in Tab. 3 angegeben.

Das Hauptprodukt geht aus der Anlagerung des Lithium-diäthylamids an die Arine hervor; die IR-Spektren der basischen Reaktionsprodukte befinden sich im Einklang mit den stellungsisomeren [Diäthylamino-phenyl]-äthanolen und -propanolen. Daß die konkurrierende intramolekulare Alkoholat-Addition bei XVI noch schlechter abschneidet als bei XV, hängt wohl mit der größeren Entfernung der Alkoholat-Funktion von der Extrabindung des Arins zusammen.

Einen hübschen Sonderfall der Umsetzung des Arins mit Sauerstoff-Funktionen bietet die Bildung von 69% 2-Phenyl-benzoxazol aus Benz-[*o*-chlor-anilid] mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak nach B. F. HRUTFIORD und J. F. BUNNETT¹²⁾. Die Schließung eines aromatischen Heterocyclus begünstigt hier offensichtlich schon den Übergangszustand.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieses Arbeitsprogramms. A. R. LEPLY schuldet der NATIONAL SCIENCE FOUNDATION, Washington (USA), für eine Postdoctoral Fellowship großen Dank.

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 2021 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclisierung des Methyl-[12-(m-chlor-phenyl)-n-dodecyl]-amins (Id)

Versuch Nr. 2 der Tab. 1: Die Lösung von 1.45 g Id⁴⁾ (4.70 mMol) in 50 ccm wasser- und thiophenfreiem Benzol ließ man innerhalb von 150 Stdn. gleichmäßig in die Suspension von 5.0 g Natriumamid in 450 ccm siedendem Benzol eintropfen. Unter Ammoniak-Entwicklung färbte sich die Lösung braun und schied bei Zugabe von Wasser geringe Mengen unlöslichen Festkörpers ab. Nach Ausziehen der wäßrigen Phase mit Äther wurden die vereinigten organischen Lösungen getrocknet und eingeeengt. Bei 130–205° (Badtemp.)/0.005 Torr gingen 1.21 g farblosen Öls aus dem Mikrokölbchen über.

1.00 g des Destillats wurde mit Acetanhydrid in Benzol gekocht; nach Abdestillieren von Benzol und Acetanhydrid wurde der Rückstand an 150 g Aluminiumoxyd (WOELM neutral), die mit 4% Methanol beladen waren, adsorbiert. Bei der Entwicklung der 50 cm langen Säule mit Cyclohexan wurde nach etwa 100 ccm Durchlauf der Tüpfeltest mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid positiv, nach weiteren 150 ccm klang die Farbreaktion ab. Aus dieser Fraktion ließen sich durch Destillation 607 mg eines farbl. Öls gewinnen. Im weiteren Eluat folgten 380 mg, die im IR-Spektrum alle Banden zeigten, die für die *N*-Acetyl-Verbindungen von Id und des Methyl-[12-phenyl-dodecyl]-amins (Produkt der reduktiven Entfernung des Chlors) zu erwarten waren.

Die kupplungsfähige erste Fraktion wies im IR-Spektrum weder NH- noch Carbonyl-Schwingungen auf. Die Banden bei 768/cm und 692/cm charakterisieren einen *m*-disubstituierten Benzolabkömmling. Die stärkste Bande des *p*-anellierten 17-gliedrigen Ringes erschien schwach ausgeprägt bei 806/cm.

Mit Styphninsäure in Alkohol lieferte die Fraktion tertiärer Amine blaßgelbe, prismatische Stäbchen, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 144.5–145.3° schmolzen. Unter dem Mikroskop ließ sich bei 120° die Abgabe von Kristallsolvens beobachten.

$C_{19}H_{31}N \cdot C_6H_5N_3O_8$ (518.6) Ber. C 57.90 H 6.61 N 10.81

Gef. C 57.84 H 6.78 N 10.93

Nach der Zerlegung des Styphnats mit Ammoniak wurde das 4-Methyl-4-aza-1.2.3-benzocyclohexadecen-(1) (V) mehrfach im Mikrokölbchen bei 125–130° (Badtemp.)/0.005 Torr destilliert; Schmp. 32.5–33°. Das UV-Spektrum erwies sich als nahezu identisch mit dem des *N,N*-Dimethyl-*m*-toluidins; auch in der IR-Absorption sind die beiden Verbindungen verblüffend ähnlich, vor allem in den aromatischen CH-Wagging-Schwingungen.

Eine weitere Probe des Gemisches der tert. Amine gab mit äthanolischer Pikrinsäure ein festes Pikrat, das nach je zweimaligem Umlösen aus Benzol/Cyclohexan, Äther/Methanol und Äthanol/Benzol hellgelbe Blättchen bildete, die bei 186–187° unter Zers. schmolzen. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bekräftigen die Identität mit dem Pikrat des 5-Methyl-5-aza-1.2.3.4-benzocycloheptadecadiens-(1.3) (VI), das unabhängig synthetisiert wurde⁴⁾.

Die quantitative IR-Analyse bediente sich der Banden bei 778/cm für Id, bei 806/cm für VI sowie bei 768 und 692/cm für V. Die Extinktionen der 3–5-proz. Lösungen in Cyclohexan wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, in der Fixküvette mit 0.2 mm Schichtdicke und Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang vermessen.

Beim Versuch Nr. 1 der Tab. 1 wurden 20.6 mMol Id innerhalb von 12 Stdn. in die siedende Toluolsuspension des Natriumamids eingetragen; anschließend wurde 100 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Versuche Nr. 3 und 4 mit Phenyl-lithium wurden schon früher⁴⁾ skizziert.

Ringschlüsse der Methyl-[ω -(2.5-dichlor-phenyl)-alkyl]-amine

Methyl-[2-(2.5-dichlor-phenyl)-äthyl]-amin (VII)

2.5-Dichlor-benzylchlorid: Die Chlorierung des 2.5-Dichlor-toluols¹³⁾ mit Sulfurylchlorid und Dibenzoylperoxyd folgte der Vorschrift für *m*-Chlor-benzylchlorid²⁾. Farbl. Öl mit Sdp.₁₀ 102°.

2.5-Dichlor-hydrozimtsäure: Die Umsetzung von 93 g 2.5-Dichlor-benzylchlorid mit der Lösung von 13 g Natrium und 100 g *Malonester* in wasserfreiem Äthanol gab 109 g [2.5-Dichlor-benzyl]-malonsäure-diäthylester vom Sdp._{0.005} 123–140° (72% d. Th.). 208 g des substit. Malonesters wurden mit methanol. Natronlauge verseift; die mit Salzsäure ausgefällte Dicarbonsäure wurde bei 140° decarboxyliert. Umlösen des Rohproduktes aus Cyclohexan lieferte 131 g farbl. Kristalle (92% d. Th.), die nach weiterem Umlösen aus Wasser den konstanten Schmp. 96–97° zeigten. Einem aus Hydrocarbostyryl bereiteten Präparat mit Schmp. 118°¹⁴⁾ wurde die gleiche Konstitution zugeordnet; die Ursache der Diskrepanz ist unklar.

C₉H₈Cl₂O₂ (219.1) Ber. C 49.34 H 3.68 Gef. C 49.74 H 3.67

Die Titration des Säureäquivalents ergab 223. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat zur 2.5-Dichlor-benzoesäure diente der konstitutionellen Sicherung; Schmp. 153–154°_L [Lit.¹⁵⁾ 153.5°; Säureäquivalent 190 (Ber. 191)].

2-[2.5-Dichlor-phenyl]-äthylamin: Der K. F. SCHMIDT-Abbau, wie früher für die *m*-Chlor-phenyl-Verbindung²⁾ beschrieben, führte zu 67% d. Th. eines farbl., bei 132–134°/10 Torr übergehenden Öls mit n_D^{20} 1.5680. Das aus Methanol/Wasser umkristallisierte *neutrale Oxalat* schmolz bei 220–221° unter Zers.

2 C₈H₉Cl₂N · C₂H₂O₄ (470.2) Ber. C 45.98 H 4.29 N 5.96 Gef. C 45.36 H 4.39 N 6.07

33 g des primären Amins wurden mit 190 g Äthyl-formiat bis zur klaren Lösung unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Esters destillierten bei 142°/0.02 Torr 38 g *N*-(2-(2.5-Dichlor-phenyl)-äthyl)-formamid (100%), das nach Umlösen aus Äthanol/Cyclohexan den Schmp. 74–75° aufwies.

C₉H₉Cl₂NO (218.1) Ber. C 49.56 H 4.16 Gef. C 49.44 H 4.20

Die Reduktion der *N*-Formyl-Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid — die Ausführung folgte der Darstellung von Ia²⁾ — ergab 57% d. Th. *Methyl-[2-(2.5-dichlor-phenyl)-äthyl]-amin* (VII) als farbl. Öl mit Sdp.₁₅ 140°. Das *saure Oxalat* wurde aus Methanol/Essigester sowie aus Äthanol umgelöst; Schmp. 203–204° (Zers.).

C₉H₁₁Cl₂N · C₂H₂O₄ (294.1) Ber. C 44.92 H 4.46 Gef. C 44.69 H 4.63

Methyl-[3-(2.5-dichlor-phenyl)-*n*-propyl]-amin (VIII): β -(2.5-Dichlor-phenyl)-propionsäure-äthylester wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zum Carbinol reduziert, dieses mit HBr in 3-(2.5-Dichlor-phenyl)-propylbromid-(1) übergeführt: Farbl. Öl mit Sdp.₁₀ 155–157° und n_D^{20} 1.5730. Die 20stdg. Umsetzung mit überschüss. Methylamin bei 100° im Einschlußrohr lieferte 75% d. Th. VIII als farbl. Öl mit Sdp.₁₀ 148–150° und n_D^{25} 1.5418. Das *saure Oxalat* kristallisierte aus Methanol in verfilzten Nadeln, die sich bei 196–197° zersetzten.

C₁₀H₁₃Cl₂N · C₂H₂O₄ (308.2) Ber. C 46.77 H 4.91 N 4.55 Gef. C 46.60 H 5.04 N 4.43

Pikrat (aus Äthanol), Schmp. 140–141°.

¹³⁾ Th. de CRAUW, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 753 [1931].

¹⁴⁾ F. MAYER, H. PHILIPPS, F. W. RUPPERT und A. TH. SCHMITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1966 [1933].

¹⁵⁾ E. LELLMANN und C. KLOTZ, Liebigs Ann. Chem. 231, 308 [1885].

Vergleichspräparate der chlorhaltigen Ringbasen

N-Methyl-4-chlor-indolin (IX)

2-Nitro-6-chlor-benzylcyanid: 34 g *2-Nitro-6-chlor-benzylbromid*¹⁶⁾ wurden mit 33 g KCN in 40 ccm Wasser und 150 ccm Äthanol unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Ausziehen des Rohproduktes mit Benzol/Petroläther (1:4) und Umlösen von dessen Rückstand aus Methanol gab 24 g des Cyanids in hellgelben Kristallen vom Schmp. 67–68° (65% d. Th.). Tiefblaue Farbreaktion mit äthanol. Kalilauge.

2-Nitro-6-chlor-phenylelessigsäure: Die Hydrolyse mit Eisessig/Wasser/Schwefelsäure lieferte 87% d. Th. vom Schmp. 187–189°. Der mit Methanol/Schwefelsäure bereitete hellgelbe *Methylester* schmolz bei 51–51.5°.

Die katalyt. Hydrierung des *2-Nitro-6-chlor-phenylelessigsäure-methylesters* mit Raney-Nickel in Methanol bei Raumtemperatur ergab nach Aufnahme von 2.94 Moläquiv. ein langsam kristallisierendes Öl. Nach vorsichtigem Umlösen aus Petroläther wurden 70% des farbl. *2-Amino-6-chlor-phenylelessigsäure-methylesters* mit Schmp. 54–55° erhalten. Schon in siedendem Methanol erfolgt der Übergang in *4-Chlor-oxindol*. Zweckmäßig verzichtet man auf die Isolierung des Aminoesters und reduziert dessen äther. Lösung im Anschluß an die katalytische Hydrierung sofort mit Lithiumaluminiumhydrid zum farbl. *2-[2-Amino-6-chlor-phenyl]-äthanol*, das nach Umlösen aus Benzol/Petroläther bei 82–83° schmilzt.

$C_8H_{10}ClNO$ (171.6) Ber. C 56.01 H 5.87 Gef. C 56.38 H 5.91

4-Chlor-indolin: Die Cyclisierung mit Zinkchlorid bei 210–215° folgte der Vorschrift für den chlorfreien Grundkörper¹⁷⁾ und gab 72% d. Th. eines farbl. Öls vom Sdp.₁₀ 135° und n_D^{20} 1.6034. Das *Pikrat* kristallisierte aus Äthanol in hellgelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 182–183°.

N-Methyl-4-chlor-indolin: 12stdg. Einwirkung reiner *Ameisensäure* auf *4-Chlor-indolin* bei Raumtemperatur gab die *N-Formyl-Verbindung*, die aus Cyclohexan in farbl. Nadeln vom Schmp. 90–91° kristallisierte.

C_9H_8ClNO (181.6) Ber. N 7.72 Gef. N 8.13

Die 6stdg. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther führte zu 82% d. Th. der *tert. Base IX*; nach Reinigung mit Acetanhydrid und Destillation bei 135° (Badtemp.)/10 Torr zeigte das farbl. Öl n_D^{20} 1.5789.

$C_9H_{10}ClN$ (167.6) Ber. N 8.35 Gef. N 8.25

Das aus Äthanol umgelöste *Pikrat* schmolz bei 149–150° (Zers.).

$C_9H_{10}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ (396.7) Ber. C 45.41 H 3.30 N 14.13
Gef. C 46.03 H 3.22 N 14.11

N-Methyl-5-chlor-indolin (XI)

N-Methyl-5-chlor-oxindol: *N-Methyl-p-chlor-anilin* wurde in Pyridin nahezu quantitativ in das bei 168° schmelzende *N-Chloracetyl-Derivat* übergeführt. Nach 4stdg. Erhitzen mit dem doppelten Gewicht Aluminiumchlorid auf 225° unter Stickstoff, Aufgießen auf Eis und Einschütteln in Benzol erhielten wir 79% d. Th. des Oxindol-Abkömmlings mit Sdp._{0.01} 130°, der nach Umlösen aus Cyclohexan bei 104–105° schmolz.

C_9H_8ClNO (181.6) Ber. C 59.52 H 4.44 N 7.72 Gef. C 59.17 H 4.38 N 7.77

Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gab in magerer Ausbeute das *tert. Amin XI* als farbl. Öl mit Sdp.₁₄ 128–129°. *Pikrat* (aus Alkohol) Schmp. 169°.

$C_9H_{10}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ (396.7) Ber. C 45.41 H 3.30 N 14.13
Gef. C 45.63 H 3.71 N 14.36

¹⁶⁾ L. GINDRAUX, Helv. chim. Acta 12, 921 [1929].

¹⁷⁾ H. UFER und W. BREUERS, Dtsch. Reichs-Pat. 60 602; Friedländer 21, 360 [1937].

N-Methyl-5-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (X)

N-Methyl-5-chlor-chinolinium-jodid (Schmp. u. Zers. 190°; Lit.¹⁸⁾: 172°) wurde mit Zinnfolie und Salzsäure zu einem Gemisch aus X und *N-Methyl-tetrahydro-chinolin* reduziert. Die sorgfältige, fraktionierte Destillation ergab die farbl. *Chlorbase* mit Sdp.₁₂ 152° und n_D^{25} 1.5937.

$C_{10}H_{12}ClN$ (181.7) Ber. N 7.72 Gef. N 7.61

Das *Pikrat* kam aus Alkohol in gelben Prismen, die bei 130–131° unter Zers. schmolzen.

$C_{10}H_{12}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ (410.8) Ber. C 46.78 H 3.68 N 13.64

Gef. C 47.03 H 4.10 N 13.59

N-Methyl-6-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (XII) wurde wie oben aus dem *Jodmethylat* des 6-*Chlor-chinolins* dargestellt. Farbl. Öl mit Sdp.₁₂ 158–160°. *Pikrat* (Alkohol), Schmp. 127–128° (Lit.¹⁹⁾: 125°).

$C_{10}H_{12}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ (410.8) Ber. C 46.78 H 3.68 Gef. C 46.91 H 3.85

Cyclisierungen

Vers. Nr. 4 der Tab. 2: 2.03 g *Methyl-[2-(2.5-dichlor-phenyl)-äthyl]-amin* (VII, 10 mMol) wurden unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 20 mMol Phenyl-lithium in 400 ccm Äther 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse ließen sich aus dem Mikrokölbchen bei 145–175° (Badtemp.)/13 Torr 1.67 g rohes Amin als farbl. Öl übertreiben. Ein aliquoter Teil wurde der quantitativen IR-Analyse unterworfen. Der Rest wurde nach Reinigung mit Acetanhydrid erneut destilliert. Mit Pikrinsäure in Alkohol erhielten wir das bei 149–150° schmelzende *Pikrat* des *N-Methyl-4-chlor-indolins* (IX). Der Misch-Schmp. und das IR-Spektrum dienten der Identifizierung mit dem Präparat unabhängiger Synthese.

Obwohl das IR-Spektrum des Basengemischs auch alle Banden von XI aufwies, gelang die Isolierung dieses in untergeordneter Menge vorhandenen Isomeren weder durch Chromatographie noch durch frakt. Kristallisation der Salze. Die quantitative IR-Analyse erfolgte über die Banden bei 809 und 1093/cm für VII, 702, 756 und 809/cm für IX und 800/cm für XI. Im vorliegenden Versuch waren weder VII noch *N-Methyl-monochlorphenyl-äthylamin* oder *N-Methyl-indolin* als Reduktionsprodukte nachweisbar; die auf eingesetztes VII bezogenen Ausbeuten betrugen 67% d. Th. IX und 12% d. Th. XI. Mit künstlichen Mischungen der synthet. Reinbasen wurde dieses Verhältnis angenähert.

Ringschluß des Methyl-[3-(2.5-dichlor-phenyl)-n-propyl]-amins: 3.27 g VIII (15 mMol) reagierten mit 25 mMol Phenyl-lithium bei 18stdg. Rückflußkochen in 500 ccm Äther. Die übliche Aufarbeitung ergab 1.50 g eines bei 120–200° (Badtemp.)/10 Torr übergehenden farbl. Öls. Die quantitative IR-Analyse gründete sich auf die Absorptionsbanden bei 811/cm für VIII ($\pm 2\%$), 762/cm für X ($\pm 2\%$) sowie 800/cm für XII ($\pm 1\%$); sie wies auf 790 mg VIII (24% d. Th.), 420 mg X (16% d. Th.) und 147 mg XII (6% d. Th.).

Nach Entfernung von VIII durch Acetylierung ließen sich die tert. Ringbasen X und XII durch mehrfache fraktionierte Kristallisation der Pikrate aus Alkohol trennen; die Misch-Schmelzpunkte sicherten die Identität mit den authent. Präparaten.

Ringschlüsse der ω -[m-Chlor-phenyl]-n-alkohole

2-[m-Chlor-phenyl]-äthanol (XIII): *m-Chlor-phenylessigsäure*²⁰⁾ wurde in den bei 120–121° (Badtemp.)/9 Torr siedenden *Methylester* (n_D^{20} 1.5238) übergeführt und mit Lithiumaluminium-

¹⁸⁾ A. CLAUS und R. KAYSER, J. prakt. Chem. [2] 48, 270 [1893].

¹⁹⁾ J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1101 [1916].

²⁰⁾ J. KENNER und F. MORTON, J. chem. Soc. [London] 1934, 679.

hydrid zu XIII in 88-proz. Ausbeute reduziert; Sdp.₉ 125–128°; n_D^{20} 1.5491. Das *Phenylurethan* kristallisierte aus Petroläther in farbl. Nadeln vom Schmp. 74–75°.

$C_{15}H_{14}ClNO_2$ (275.7) Ber. C 65.34 H 5.08 Gef. C 65.63 H 5.12

Das *p*-Nitro-benzoat kam aus Alkohol in bei 64–65° schmelzenden Blättchen.

$C_{15}H_{12}ClNO_4$ (305.7) Ber. C 58.93 H 3.96 Gef. C 58.86 H 4.03

3-[*m*-Chlor-phenyl]-propanol-(1) (XIV)⁴⁾; der *p*-Nitro-benzoesäureester kristallisierte aus Äthanol in blaßgelben Blättchen vom Schmp. 39–40°.

$C_{16}H_{14}ClNO_4$ (319.7) Ber. C 60.10 H 4.41 Gef. C 59.99 H 4.40

Cyclisierung von XIII (Nr. 1 der Tab. 3): 6.28 g XIII (40 mMol) und 4.38 g reinsten Diäthylamins (60 mMol) wurden in 600 ccm Äther mit 100 mMol Phenyl-lithium 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse und Abtrennung basischer Produkte gingen bei 70–129° (Badtemp.)/10 Torr 2.83 g farbl. Öl über. Bei der mit aliquoten Teilen ausgeführten Bromid/Bromat-Titration wurden 0.216 Moläquivv. Brom verbraucht, bezogen auf eingesetztes XIII; in Testversuchen wurde festgestellt, daß die phenolischen Anteile mit 3 und das Cumarin mit 2 Mol Brom reagieren.

In einem weiteren Teil des Destillats wurde die Extinktion der Bande bei 780/cm zur IR-analytischen Konzentrationsbestimmung von XIII benutzt (28% des Einsatzes). Schließlich analysierten wir in Tetrachloräthylen das Cumarin (XVII) mittels einer spezif. Bande bei 1230/cm zu 6.3% d. Th. Die Bromtitration läßt somit auf 3.0% Phenolanteil schließen.

Nach Abtrennen der sauren Anteile und erneuter Destillation ging bei 65–75° (Badtemp.)/10 Torr ein farbl. Öl mit n_D^{20} 1.5442 über, das mit gesättigter Äthanol. Pikrinsäure orangefarbene Nadeln lieferte, die nach vorsichtigem Umlösen aus Chloroform bei 75–76° schmolzen; die Mischung mit authent. *Cumarin-pikrat*²¹⁾ (Schmp. 76°) gab keine Depression.

$C_8H_8O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (349.2) Ber. C 48.14 H 3.18 Gef. C 47.70 H 3.21

In der Neutralfraktion 85–120° (Badtemp.)/10 Torr fand sich neben XIII noch Biphenyl, aus der Phenyl-lithium-Lösung stammend.

Ringöffnung des Cumarins: 20 mMol Cumarin²¹⁾ wurden mit 30 mMol Lithium-diäthylamid in 400 ccm Äther 45 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse wurden die sauren Produkte in Natronlauge aufgenommen. Bei 89–90° (Badtemp.)/10 Torr gingen 0.61 g eines dickflüss. Öls über, das sich in seinen Reaktionen als *o*-Vinyl-phenol erwies (25% d. Th.); n_D^{20} 1.5851. Die Verbindung zeigte die von K. FRIES und G. FICKEWIRTH²²⁾ beschriebenen Eigenschaften: Das 2-[1,2-Dibrom-äthyl]-4,6-dibrom-phenol als Bromierungsprodukt schmolz nach Umlösen aus Benzol bei 104–105° (Lit.²¹⁾; 105°); die mit Chloressigsäure erhaltene *o*-Vinyl-phenoxy-essigsäure zeigte Schmp. 137–138° (Lit.²¹⁾; 137°). Im Destillationsrückstand verblieben 0.26 g höhermolekulare Phenole.

Cyclisierung von XIV (Nr. 2 der Tab. 3): Innerhalb von 30 Stdn. ließen wir 30 mMol Lithium-diäthylamid in 225 ccm Äther in die siedende Lösung von 20 mMol Lithium-[3-(*m*-chlor-phenyl)]-propylat-(1), aus XIV und Phenyl-lithium bereitet, in 400 ccm Äther eintropfen. Nach weiterem 37stdg. Rückflußkochen wurde hydrolysiert und vom Basenanteil abgetrennt. In 2.56 g Neutralprodukt und Phenolen mit Sdp.₁₀ 85–150° ließen sich 56% d. Th. XIV und 1.0% d. Th. Chroman (XVIII) mittels IR-Analyse nachweisen. Die Bestimmung von XIV gelang mit der Bande bei 780/cm in Cyclohexanlösung; für die von XVIII eigneten sich die Banden bei 1230, 1270 und 1305/cm in Tetrachloräthylen als Lösungsmittel. Die Bromtitration wies über das Chroman hinaus auf 0.7% Phenole.

²¹⁾ G. CHATELUS, Ann. Chimie (12) 4, 505 [1949].

²²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 367 [1908].

Die sorgfältige Fraktionierung der niedrigsiedenden Anteile gestattete den IR-Vergleich des Chromans mit einem authent. Präparat, welches aus 3-Phenoxy-propanol-(1) mit Zinkchlorid²³⁾ bereitet wurde; farbl. Öl mit Sdp.₁₀ 86–87% und n_D^{20} 1.538. Auch beim Chroman ließ sich eine Spaltung der Ätherbindung mit Lithium-diäthylamid erzielen.

Die Destillation des basischen Produkts bei 163–173° (Badtemp.)/10 Torr führte zu einem farbl. Öl, dessen IR-Spektrum die CH-Wagging-Schwingungen *o*- und *m*-disubstituierter Benzolderivate sowie die Bande der alkoholischen Hydroxylgruppe zeigt; wir vermuten ein Gemisch aus 3-[*o*-Diäthylamino-phenyl]- und 3-[*m*-Diäthylamino-phenyl]-propanolen-(1).

Beim Versuch Nr. 3 der Tab. 3 wurde das ganze Lithium-diäthylamid zu Beginn zugegeben. Bei Nr. 4 der Tab. 3 ließen wir 48 mMol XIV in 250 ccm Benzol innerhalb von 60 Stdn. in die unter Rückfluß siedende Suspension von 10 g Natriumamid in 300 ccm Benzol einfließen und kochten anschließend noch 15 Stdn.

²³⁾ R. E. RINDFUSZ, J. Amer. chem. Soc. **41**, 665 [1919].

WILHELM KLEMM, CLAUS BRENDel und GÜNTHER WEHRMEYER

Das magnetische Verhalten von Ferraten(VI)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 4. April 1960)

Herrn Professor Fritz Arndt zum 75. Geburtstag

Die Feststellung der magnetischen Eigenschaften von Kaliumferrat(VI) ist dadurch erschwert, daß die Präparate immer etwas ferromagnetische Verunreinigungen enthalten. An Gemischen von K_2FeO_4 mit KCl sowie an Mischkristallen von Kaliumsulfat und Kaliumferrat wurden solche Messungen bei 90, 195 und 290° K durchgeführt und magnetische Momente zwischen 2.8 und 2.9 Bohrsche Magnetonen erhalten. Außerdem wurde Caesiumferrat(VI) untersucht, das man aus $CsO_2 + Fe_2O_3$ im Sauerstoff-Strom bei 260° erhält. Es besitzt ebenfalls ein Moment, das dem Spin-Wert von zwei Magnetonen entspricht. — Verbindungen mit MeO_4^{x-} -Gruppen mit 1, 2 und 3 d-Elektronen zeigen das dem Spin-Moment dieser Elektronen entsprechende magnetische Moment, wobei das Curiesche Gesetz in der Regel annähernd erfüllt ist. Für die Bindungen zwischen dem Zentralatom und dem Sauerstoff kommen wahrscheinlich sp^3 -Zustände in Frage.

1. Kaliumferrat(VI) (C. BRENDel)

Über die magnetische Suszeptibilität von Kaliumferrat(VI) liegt eine Mitteilung von H. J. HROSTOWSKI und A. B. SCOTT¹⁾ vor.

Das von den genannten Autoren bei 26° untersuchte Präparat mit 97% Kaliumferrat(VI) war stark feldstärkenabhängig. (Die Mol-Suszeptibilität schwankte bei Feldern zwischen 1750 und 8150 Oe zwischen 8150 und $5690 \cdot 10^{-6}$.) Die Extrapolation auf $H = \infty$ führte zu

¹⁾ J. chem. Physics. **18**, 105 [1950].