

bindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst berechnet (Tab. 2). Ein Teil des Öls wurde zur Herstellung des Semicarbazons verwendet, die Derivate wurden zweimal aus Chloroform/n-Heptan umkristallisiert. Ihre Eigenschaften zeigt Tab. 4. Die erhaltenen Schmelzpunkte stimmen befriedigend mit den Literaturangaben überein⁹⁾.

WILHELM PRITZKOW und KARL-HEINZ GRÖBE¹⁾

Über die Autoxydation der Monoalkylcyclohexane und die Zersetzung der entstehenden Hydroperoxyde

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und dem
Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

(Eingegangen am 13. Mai 1960)

Durch Autoxydation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe wurden die Hydroperoxyde von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- und Cyclohexylcyclohexan hergestellt. Die Zersetzung dieser aus verschiedenen Isomeren bestehenden Hydroperoxyde durch Perchlorsäure und durch Co-Stearat wurde untersucht; dabei ergab sich, daß der Anteil des tertiären Hydroperoxyds in dem durch Autoxydation gewonnenen Hydroperoxydgemisch mit steigender Größe der Alkylsubstituenten abnimmt. Bei der Zersetzung des tertiären Hydroperoxyds hat die Spaltung des Cyclohexanringes stets Vorrang vor der Abspaltung der Seitenkette.

Die Autoxydation von Methylcyclohexan bei etwa 100° liefert in guter Ausbeute ein Hydroperoxyd²⁾, dessen radikalische Zersetzung von E. G. E. HAWKINS³⁾ und dessen saure Zersetzung von W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER⁴⁾ untersucht wurden. Hauptprodukte der radikalischen Zersetzung sind 1-Methyl-cyclohexanol und Heptanon-(2), Hauptprodukt der sauren Zersetzung ist Methyl-5-hydroxyamyl-keton; eine Abspaltung der Seitenkette unter Bildung von Cyclohexanon konnte nicht festgestellt werden.

Da die Stabilität von Alkylradikalen in der Reihenfolge Methyl < prim.-Alkyl < sek.-Alkyl < tert.-Alkyl wächst⁵⁾ und da in derselben Reihenfolge auch die nucleophile Wanderungstendenz zunimmt⁶⁾, war zu erwarten, daß bei der Zersetzung von

¹⁾ K. H. GRÖBE, Dissertat. Univ. Halle 1960.

²⁾ K. J. IWANOW und W. K. SAWINOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **59**, 493 [1948]; E. G. E. HAWKINS, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2798.

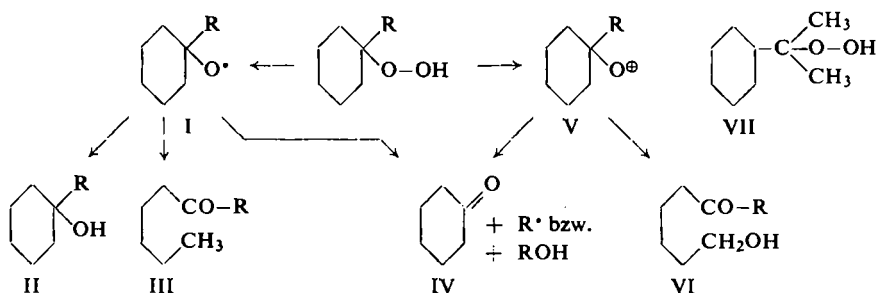
³⁾ E. G. E. HAWKINS, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2801; E. G. E. HAWKINS und D. P. YOUNG, ebenda **1950**, 2804; K. A. MÜLLER, Dissertat. Univ. Halle 1956.

⁴⁾ Chem. Ber. **89**, 2321 [1956].

⁵⁾ E. W. R. STEACIE, Atomic and Free Radical Reactions, 2. Aufl., S. 94; Reinhold Publishing Corp. New York 1954; A. F. TROTMAN-DICKENSON, Quart. Rev. **VII**, 198 [1953].

⁶⁾ M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS und K. S. MCCALLUM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6393 [1958]; P. A. S. SMITH und J. P. HORWITZ, ebenda **72**, 3718 [1950].

höheren Alkylcyclohexyl-hydroperoxyden die Abspaltung der Seitenkette unter Bildung von Cyclohexanon stärker begünstigt ist als beim Methylcyclohexan:



Durch Autoxydation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bei 100° und anschließende destillative Aufarbeitung wurden die Hydroperoxyde von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl und Cyclohexylcyclohexan gewonnen. Nach der Methode von C. WALLING und S. A. BUCKLER⁷⁾ wurde Cyclohexylhydroperoxyd dargestellt. Von den gewonnenen Hydroperoxyden (Tab. 1.) gaben nur das des Isopropyl- und das des Cyclohexylcyclohexans ein kristallines Xanthhydrolderivat⁸⁾.

Tab. 1. Eigenschaften der dargestellten Hydroperoxyde

Ausgangs- kohlenwasserstoff	Sdp. °C/Torr	d_{20}^{20}	n_D^{20}	M_D		Analyse (%)		
						C	H	O
Cyclohexan	29/0.03	1.022	1.4646	31.39	$C_6H_{12}O_2$ (116.2)	Ber. 62.04	10.41	27.55
				31.74		Gef. 62.37	10.51	27.22
Methylcyclohexan	38/0.03	1.005	1.4652	35.79	$C_7H_{14}O_2$ (130.2)	Ber. 64.58	10.84	24.58
				36.37		Gef. 64.79	10.83	24.31
Äthylcyclohexan	39/0.01	0.986	1.4667	40.50	$C_8H_{16}O_2$ (144.2)	Ber. 66.63	11.18	22.19
				40.98		Gef. 66.85	10.87	—
Isopropylcyclohexan	52/0.01	0.958	1.4720	46.39	$C_9H_{18}O_2$ (158.2)	Ber. 68.31	11.47	20.22
				45.60		Gef. 68.13	11.29	20.52
tert.-Butylcyclohexan	61/0.01	0.979	1.4757	49.52	$C_{10}H_{20}O_2$ (172.3)	Ber. 69.72	11.70	18.58
				50.21		Gef. 69.76	11.53	19.01
Cyclohexylcyclohexan	—	1.016	1.4921	56.56	$C_{12}H_{22}O_2$ (198.3)	Ber. 72.68	11.18	16.14
				57.25		Gef. 72.51	10.84	16.72

Die Zersetzung der Alkylcyclohexyl-hydroperoxyde durch Co-Stearat in Äthylcyclohexan als Lösungsmittel verlief unübersichtlich. In allen Fällen entstanden die den Alkylgruppen entsprechenden paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe, die im Zersetzungsgas nachgewiesen und bestimmt werden konnten (Tab. 2). Der Anteil der Alkylgruppen-Abspaltung an der Gesamtreaktion lag in allen Fällen unter 5%, dementsprechend konnte auch aus den Zersetzungsprodukten außer im Falle des Cyclohexyl- und des Isopropylcyclohexyl-hydroperoxyds kein Cyclohexanon isoliert werden. Die Bildung von etwa 8% Aceton aus Isopropylcyclohexyl-hydro-

⁷⁾ C. WALLING und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4372 [1953]; ebenda **77**, 6032 [1955]; Amer. Pat. 2810 766; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 [1956]; Chem. Ber. **89**, 2318 [1956].

⁸⁾ A. G. DAVIES, R. V. FOSTER und A. M. WHITE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2200.

peroxyd spricht für die Anwesenheit eines beträchtlichen Anteils des in der Seitenkette oxydierten Isomeren VII.

Tab. 2. Gasförmige Reaktionsprodukte bei der radikalischen Zersetzung der Alkylcyclohexyl-hydroperoxyde bei Gegenwart von Co-Stearat in siedendem Äthylcyclohexan (135°)

Zersetzungs- produkte (in mMol/Mol)	Hydroperoxyd von					
	Cyclohexan	Methyl- cyclohexan	Äthyl- cyclohexan	Isopropyl- cyclohexan	tert.-Butyl- cyclohexan	Cyclohexyl- cyclohexan
CO ₂	5.2	6.5	6.8	7.3	6.0	8.3
O ₂	3.5	5.7	3.9	6.4	4.0	3.3
H ₂	5.1	4.5	10.2	0.9	4.0	5.1
CO	38.2	78.5	76.5	34.8	39.2	109.0
CH ₄	—	17.1	6.0	2.9	3.8	1.4
C ₂ H ₆	1.1	2.1	15.8	2.0	1.8	3.0
C ₂ H ₄	—	0.2	0.1	0.1	—	0.1
C ₃ H ₈	0.2	0.3	0.4	10.0	1.6	1.3
C ₃ H ₆	—	—	—	2.4	—	0.1
C ₄ H ₁₀	2.5	1.5	3.4	1.7	10.5	4.9
C ₄ H ₈	—	—	—	0.1	2.0	0.1

In der Hauptsache entstand bei der radikalischen Zersetzung aus den höheren Alkylcyclohexyl-hydroperoxyden jeweils ein Gemisch von Alkoholen und Ketonen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst.

Die Zersetzung des Hydroperoxyds in Gegenwart von Perchlorsäure in Eisessig verlief wesentlich übersichtlicher. Als Hauptprodukte entstanden die entsprechenden Alkyl-5-hydroxyamyl-ketone (VI) bzw. deren Acetate, Cyclohexanon und Ketone mit unverändertem Kohlenstoffgerüst (letztere aus den sekundären Hydroperoxyden der Alkylcyclohexane⁹⁾. Aus dem Isopropylcyclohexyl-hydroperoxyd wurden außerdem 33 Mol-% Aceton gebildet, was auf einen entsprechenden Anteil der Verbindung VII im Gemisch der isomeren Hydroperoxyde hindeutet.

Eine quantitative Bestimmung der einzelnen Produkte der sauren Zersetzung war durch Papierchromatographie der Dinitrophenylhydrazone mit n-Heptan/Monomethylformamid und Äthylbenzol/Monomethylformamid möglich. Tab. 3 zeigt das Ergebnis der Säurezersetzung. Die isomeren Oxoverbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst ließen sich nicht sicher bestimmen, da sie als schwer definierbare Gemische anfielen.

Aus den in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten an Cyclohexanon und an Alkyl-5-hydroxyamyl-keton kann man auf den Anteil des Sauerstoffangriffes auf das tertiäre Ringkohlenstoffatom an der Gesamtreaktion bei der Autoxydation von Alkylcyclohexanen schließen. Dieser Anteil ergibt sich bei

Methylcyclohexan zu etwa	60%,	Äthylcyclohexan	40%,
Isopropylcyclohexan	15%,	Cyclohexylcyclohexan	22%.

Berücksichtigt man, daß Cyclohexylcyclohexan zwei gleichwertige tertiäre Ringkohlenstoffatome besitzt, so ergibt sich der mit den anderen Zahlen vergleichbare

⁹⁾ W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2321 [1956]; W. PRITZKOW und H. SCHAEFER, ebenda **93**, 2151 [1960], vorstehend.

Anteil des Angriffes auf eines dieser tertiären C-Atome zu 11%. Man erkennt, daß mit steigender Größe des Alkylrestes der radikalische Angriff auf das tertiäre Ringkohlenstoffatom zunehmend stärker sterisch behindert wird.

Tab. 3. Reaktionsprodukte der Säurezersetzung von Alkylcyclohexyl-hydroperoxyden

Hydroperoxyd von	Zersetzungsprodukt	Ausbeute Mol-%	Bestimmungsmethode ^{*)}
Cyclohexan	Cyclohexanon	80	DNPH
	ϵ -Hydroxy-capronaldehyd	0.5	DNPH
Methylcyclohexan	Cyclohexanon	0.5	DNPH
	Methyl-5-hydroxyamyl-keton	60	DNPH
		57	Dest. 4)
Äthylcyclohexan	Cyclohexanon	5	DNPH
	Äthyl-5-hydroxyamyl-keton	35	DNPH
	Äthyl-5-hydroxyamyl-keton	30	Dest.
Isopropylcyclohexan	Cyclohexanon	5	DNPH
	Isopropyl-5-hydroxyamyl-keton	13	DNPH
	Isopropyl-5-hydroxyamyl-keton	8	Dest.
	Aceton	33	DNPH
	Aceton	35	Dest.
Cyclohexylcyclohexanon	Cyclohexanon	5	DNPH
	Cyclohexyl-5-hydroxyamyl-keton	16	DNPH
	Cyclohexyl-5-hydroxyamyl-keton	20	Dest.

^{*)} DNPH: Zersetzung des Hydroperoxyds mit wäßr. HClO_4 in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und papierchromatographische Trennung und Best. des Dinitrophenylhydrazons.

Dest.: Zersetzung des Hydroperoxyds mit HClO_4 in Eisessig und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch Destillation.

Mit unseren Ergebnissen stimmen diejenigen von J. HOFFMANN und C. E. BOORD gut überein, die bei der Autoxydation von Äthylcyclohexan 33.5% Angriff am tertiären Ringkohlenstoffatom fanden¹⁰⁾. Weiterhin spricht für eine sterische Hinderung des autoxydativen Angriffes auf tertiäre C-Atome die Erfahrung, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von sek.-Butylbenzol nur etwa $\frac{1}{4}$ so groß ist wie die von Cumol und daß die Autoxydation von 2-Phenylpentan unter gleichen Bedingungen noch wesentlich langsamer verläuft¹¹⁾.

Bezieht man die Ausbeuten an gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei der radikalischen und die von Cyclohexanon bei der sauren Zersetzung auf den Anteil an tertiärem Ringhydroperoxyd, dann erkennt man, daß erwartungsgemäß höhere Alkylgruppen wesentlich leichter abgespalten werden als die Methylgruppe:

tert.-Ringhydroperoxyd von	radikalische Zersetzung		saure Zersetzung
Methylcyclohexan	Methan	2.8%	Cyclohexanon 0.8%
Äthylcyclohexan	Äthan	4.0%	Cyclohexanon 12.5%
	Äthylen	0.2%	
Isopropylcyclohexan	Propan	6.7%	Cyclohexanon 30 %
	Propylen	1.6%	
Cyclohexylcyclohexan	—	—	Cyclohexanon 23 %

Der Werkleitung der LEUNA-WERKE „WALTER ULBRICHT“ sowie dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums, Herrn Dr. K. SMEYKAL, danken wir für die wohlwollende Förderung unserer Arbeit.

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 4973 [1956].

¹¹⁾ W. PRITZKOW und I. HAHN, unveröffentlicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Hydroperoxyde: Die Alkylcyclohexane wurden durch Hydrierung der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe gewonnen. In jeweils 1 kg des Alkylcyclohexans wurden bei 100° durch eine Fritte 60 l/Stde. Luft eingeleitet. Die Hydroperoxydkonzentration wurde laufend jodometrisch¹²⁾ verfolgt. Nach 100–180 Stdn. war bei Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Cyclohexylcyclohexan ein Hydroperoxydgehalt von etwa 10% erreicht, beim tert.-Butylcyclohexan ließ sich die Hydroperoxydkonzentration nicht über 2.5% steigern. Die Hydroperoxyde wurden aus dem Oxydat durch Destillation isoliert (Tab. 1), wobei sie in 90–100-proz. Reinheit anfielen. Aus einigen Oxydationschargen wurden die Hydroperoxyde nur 80–90-proz. gewonnen, in diesen Fällen wurden sie durch Verteilung zwischen n-Heptan und 2 n KOH weiter konzentriert¹²⁾. Das Hydroperoxyd von Cyclohexylcyclohexan ließ sich unterhalb von 80° nicht destillieren, hinterblieb aber beim Abdestillieren des überschüssigen Kohlenwasserstoffes in hoher Reinheit.

Alle Hydroperoxyde wurden mit einer gesättigten Lösung von Xanthydrol in Eisessig umgesetzt, nur Isopropyl- und Cyclohexylcyclohexylhydroperoxyd lieferten feste Derivate, die aus Methanol und aus Chloroform/n-Heptan umkristallisiert wurden (Tab. 4).

Tab. 4. Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten Derivate

Ausgangsprodukt	Derivat	Schmp.	Formel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte			
				C	H	O	N
Isopropylcyclohexylhydroperoxyd	Xanthydrol-derivat	87°	C ₂₂ H ₂₆ O ₃ (338.4)	Ber. 78.07 Gef. 78.33	7.74 7.75	14.18 —	— —
Cyclohexylcyclohexylhydroperoxyd	Xanthydrol-derivat	101°	C ₂₅ H ₃₀ O ₃ (378.5)	Ber. 79.33 Gef. 79.57	7.99 7.95	12.68 12.66	— —
Äthyl-5-hydroxyamylketon	Phenylurethan	83°	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃ (263.3)	Ber. 68.41 Gef. —	8.04 —	18.23 —	5.32 5.49
Cyclohexyl-5-hydroxyamylketon	Phenylurethan	76°	C ₁₉ H ₂₇ NO ₃ (317.4)	Ber. 71.89 Gef. 71.61	8.57 8.48	15.12 —	4.41 4.48

*Radikalische Zersetzung der Hydroperoxyde*¹³⁾: In einem mit zwei Rückflußkühlern und einem Tropftrichter ausgerüsteten 250-ccm-Rundkolben wurden 100 mg Co-Stearat und 50 ccm Äthylcyclohexan vorgelegt. Dann wurde die Apparatur mit reinem N₂ gespült, das Äthylcyclohexan wurde zum Sieden erhitzt; 100 mMol des Hydroperoxyds, gelöst in 50 ccm Äthylcyclohexan, wurden tropfenweise zugegeben. Das entwickelte Gas wurde aufgefangen und analysiert, die Reaktion wurde abgebrochen, sobald die Gasentwicklung aufhörte, was nach etwa 2 Stdn. der Fall war. Die Ergebnisse der Gasanalysen zeigt Tab. 2.

Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden durch Destillation aufgearbeitet, wobei besonderer Wert auf den Nachweis von Cyclohexanon gelegt wurde. Cyclohexanon entstand aus Cyclohexylhydroperoxyd in einer Ausbeute von 25.4 Mol-%, in den anderen Zersetzungsprodukten war eine quantitative Bestimmung wegen der sehr geringen Ausbeute an Cyclohexanon nicht möglich; der Nachweis von Cyclohexanon als Dinitrophenylhydrazon gelang nur im Zersetzungsprodukt von Isopropylcyclohexylhydroperoxyd. Hauptprodukte der Zersetzung waren Gemische aus Alkoholen und Ketonen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst, aus denen reine Stoffe nicht isoliert werden konnten.

Säurezersetzung der Hydroperoxyde: Gleiche Volumina einer 2 m Hydroperoxydlösung in Eisessig und einer 0.02 n HClO₄/Eisessig-Lösung wurden vereinigt, nach 24 stdg. Aufbewahren

¹²⁾ W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

¹³⁾ W. PRITZKOW und R. HOFMANN, J. prakt. Chem., im Druck; R. HOFMANN, Diplomarb. Univ. Halle 1959.

kurz auf 60° erhitzt und aufgearbeitet. Die Hydroperoxydkonzentration war dabei nahezu auf Null gesunken. Es wurde versucht, die Zersetzung bei 40° kinetisch zu verfolgen; außer beim Methylcyclohexyl-hydroperoxyd⁴⁾ ergab sich aber in keinem Fall ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz⁹⁾.

Die Zersetzungsprodukte wurden durch Destillation aufgearbeitet. Zunächst wurden die unterhalb von 100° siedenden Produkte abdestilliert, wobei nur im Falle des Isopropylcyclohexyl-hydroperoxyds ein Destillat erhalten wurde (Aceton, s. Tab. 3). Dann wurde die verbleibende Lösung mit Wasser verdünnt, das gebildete Cyclohexanon und die Ketone mit unverändertem Kohlenstoffgerüst im Wasserdampf übergetrieben, mit Benzol extrahiert und anschließend destilliert.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde ebenfalls mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt, der die Acetate der Alkyl-5-hydroxyamyl-ketone enthielt, wurde nach der Verseifung mit Äthanol, Kalilauge i. Vak. destilliert. Die Kennzahlen der gewonnenen Alkyl-5-hydroxyamyl-ketone zeigt Tab. 5. Dinitrophenylhydrazone oder Semicarbazone ließen sich aus den Hydroxyketonen nicht darstellen (außer im Fall des Methyl-5-hydroxyamyl-ketons¹¹⁾, mit Phenylisocyanat gaben Äthyl- und Cyclohexyl-5-hydroxyamyl-keton feste Derivate (Tab. 4). Ein Strukturbeweis war für das Äthyl- und das Cyclohexyl-5-hydroxyamyl-keton durch Schmidt-Abbau möglich¹⁴⁾. Als wasserdampfflüchtiges Amin entstand im ersten Fall Äthylamin, im zweiten Cyclohexylamin. Ein entsprechender Strukturbeweis gelang beim Isopropyl- und tert.-Butyl-5-hydroxyamyl-keton nicht, hier nahm die Schmidt-Reaktion einen komplizierteren Verlauf¹⁵⁾.

Tab. 5. Eigenschaften der Alkyl-5-hydroxyamyl-ketone

Alkylrest	Sdp. °C/Torr	d_{20}^{20}	n_D^{20}	M_D		Analysenwerte		
						C	H	O
Methyl	109/5	0.942	1.4403	36.41 36.08	C ₇ H ₁₄ O ₂ (130.2)	Ber. 64.58 Gef. 64.67	10.84 10.96	24.58 —
Äthyl	118/4	0.953	1.4487	40.49 40.68	C ₈ H ₁₆ O ₂ (144.2)	Ber. 66.63 Gef. 66.40	11.18 11.23	22.19 22.62
Isopropyl	129/5	0.962	1.4535	44.43 45.31	C ₉ H ₁₈ O ₂ (158.2)	Ber. 68.31 Gef. 68.63	11.47 11.18	20.22 —
tert.-Butyl	128/1	0.960	1.4615	49.20 49.92	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (172.3)	Ber. 69.72 Gef. 70.01	11.70 11.36	18.58 —
Cyclohexyl	156/1.5	0.999	1.4716	56.10 56.95	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (198.3)	Ber. 72.68 Gef. 72.54	11.18 10.89	16.14 —

Tab. 6. R_F -Werte von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen auf Papier (Schleicher & Schüll 2043 b) in den Lösungsmittelsystemen I: n-Heptan/Monomethylformamid (5:1) und II: Äthylbenzol/Monomethylformamid (4:1)

Carbonylverbindung	I	II	Carbonylverbindung	I	II
2,4-Dinitrophenylhydrazin	0	0.22	2-Cyclohexyl-cyclohexanon	0.79	0.96
Aceton	0.21	0.87	ϵ -Hydroxy-capronaldehyd	0	0.28
Cyclohexanon	0.38	0.89	Methyl-5-hydroxyamyl-keton	0	0.44
2-Methyl-cyclohexanon	0.53	0.92	Äthyl-5-hydroxyamyl-keton	0	0.56
4-Äthyl-cyclohexanon	0.60	0.94	Isopropyl-5-hydroxyamyl-keton	0	0.64
4-Isopropyl-cyclohexanon	0.68	0.96	Cyclohexyl-5-hydroxyamyl-keton	0	0.73

¹⁴⁾ W. PRITZKOW und A. SCHUBERTH, Chem. Ber. 93, 1725 [1960].

¹⁵⁾ H. D. ZOOK und S. C. PAVIAK, J. Amer. chem. Soc. 77, 2501 [1955].

Zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde die saure Zersetzung auch in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin durchgeführt. Dazu wurden 5 mMol Hydroperoxyd zu einer Lösung von 10 mMol 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 40 ccm 2 *n* HClO₄ gegeben, das Gemisch 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Die ausgeschiedenen Dinitrophenylhydrazone wurden in 100 ccm CHCl₃ aufgenommen und auf mit Monomethylformamid getränktem Papier (Schleicher & Schüll 2043 b) absteigend chromatographiert¹⁶⁾. Die *R_F*-Werte und die Lösungsmittelsysteme zeigt Tab. 6. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Vergleich der Fleckengrößen mit denen bekannter Testlösungen.

16) W. PRITZKOW und H. SCHAEFER, Chem. Ber. 93, 2151 [1960], vorstehend.

HANS REIMLINGER und LARS SKATTEBÖL

Über die Darstellung von Diazo-essigsäureestern aus den *N*-Nitroso-*N*-acyl-glycinestern*)

Aus dem Labor der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 18. Mai 1960)

N-Nitroso-*N*-acyl-glycinester bilden in alkohol. Lösung in Gegenwart von Alkali Diazoessigsäureester. Bei Verwendung von starken Basen entsteht Diazomethan, dessen Bildung wahrscheinlich über einen cyclischen Mechanismus abläuft. Mit BaO/Ba(OH)₂ werden Ausbeuten an Diazoessigestern bis zu 84 % d. Th. erreicht.

Der Zerfall aliphatischer Diazonium-Ionen unter Stickstoffabgabe verhindert die Darstellung der Diazo-alkane durch direkte Diazotierung der Amine im sauren Medium. Die Reaktion der Alkyl-diazonium-Ionen als BROENSTED-Säuren mit Basen liefert das mesomeriestabilisierte Diazo-alkan-System. Die Acidität des Diazonium-Ions wird diktiert von der Konjugationsmöglichkeit des entstehenden Diazo-alkans. So erfolgt die Darstellung der Diazo-dicarbonyl-Verbindungen durch direkte Diazotierung mit Natriumnitrit in bis zu 40-proz. Schwefelsäure¹⁾. Sorgt man für eine rasche Entfernung der Diazo-Verbindung aus der wäBrig-sauren Phase, so läßt sich auch der Diazoessigester in guter Ausbeute isolieren²⁾. Diese Darstellungsmethode des Diazoessigesters ist jedoch nicht völlig gefahrlos; unvorsichtiges Arbeiten kann zu heftigen Explosionen führen, worauf bereits hingewiesen wurde³⁾. Am α -C-Atom substituierte Diazoessigester können nur in geringer Ausbeute und in unreinem Zustand durch direkte Diazotierung der α -Aminosäuren dargestellt werden⁴⁾.

*) Teilweise vorgetragen auf der 8. Landsmöte for Kjemi, Oslo, Juni 1960.

1) L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 [1902]; 394, 23 [1912]; mit A. HALL, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3612 [1903].

2) TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 38, 396 [1888].

3) Vorläuf. Mitteil.: H. REIMLINGER, Angew. Chem. 72, 33 [1960].

4) TH. CURTIUS und E. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1266 [1904].