

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 wäßrig-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. Landsmøte for Kjemi, Oslo, Juni 1960.

1) L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 [1902]; 394, 23 [1912]; mit A. HALL, Ber. dtsch. 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. dtsch. chem. Ges. 37, 1266 [1904].

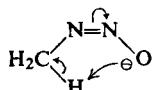
Der Versuch, Diazoessigester aus Nitroso-*p*-toluolsulfonyl-glycinester unter alkalischen Bedingungen zu bereiten, führt nicht zum gewünschten Erfolg. Nach W. KIRMSE und L. HORN⁵⁾ reagiert die aktivierte Methylen-Gruppe mit Alkalien unter Verschiebung der Nitroso-Gruppe vom Amid-Stickstoff an das α -C-Atom, unter Bildung von Sulfonyl-amidoximen. Keinerlei Hinweise auf die Bildung von Diazoessigester werden gefunden.

Wie bereits in einer Kurzmitteilung berichtet wurde³⁾, untersuchten wir das Verhalten des bis 100° stabilen *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glykokolesters gegenüber Alkalien. Schon Vorversuche mit KOH in Äther/Alkohol bei -5° ergaben 32% d. Th. Diazoessigester. Selbst in wässriger 2*n* KOH bei 20° erfolgte die Bildung der Diazo-Verbindung in 18-proz. Ausbeute. Dabei beobachteten wir die gleichzeitige Bildung von Diazomethan, welches mit dem Äther abdestilliert wurde. Im Falle des tert.-Butylesters wurde der Diazoessigester mit einer Ausbeute von 80% d. Th., bei Anwendung eines Gemisches von BaO/Ba(OH)₂ im Verhältnis 9:1 im Falle des Äthylesters, mit einer Ausbeute von 65% d. Th. erhalten. Bei beiden Reaktionen wurde keine Diazomethan-Bildung gefunden.

TH. DE BOER und H. BACKER⁶⁾ formulieren die Bildung von Diazomethan aus *N*-Nitroso-*N*-TIs-methylamin nach folgender Reaktionsgleichung ohne Diazo-hydroxyd-Zwischenstufe:



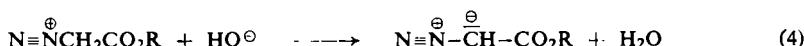
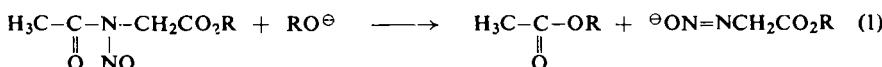
Man kann sich diesen Zerfall des Diazotat-Anions als cyclischen Mehrzentrenprozeß vorstellen. Dieser verlangt allenfalls eine „*syn*“-Diazotat-Struktur:



Eine weitere Möglichkeit liegt in der Mitwirkung des Lösungsmittels:



Letztere Formulierung ist im Prinzip nicht sehr verschieden von der von R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER⁷⁾. Wir schließen uns auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse der HUISGENSchen Formulierung an und beschreiben den Ablauf der Diazoessigester-Bildung nach folgendem Schema:



⁵⁾ Chem. Ber. **89**, 1674 [1956]. ⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **73**, 582 [1954].

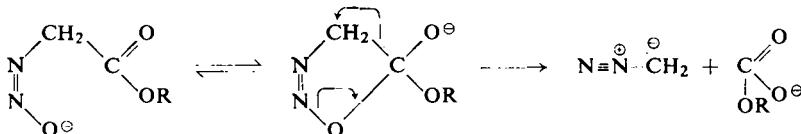
⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **575**, 174 [1952].

Auf Grund seiner höheren Nucleophilität attackiert das mit dem Hydroxyl-Anion sich im Gleichgewicht befindende Alkoholat-Anion⁸⁾ das Nitroso-amid am Carbonyl-Kohlenstoffatom unter Bildung des entsprechenden Esters und des Diazotat-Anions, welches einer Solvolyse unter Ausbildung eines Diazotat-Diazohydroxyd-Gleichgewichtes unterliegt. Dem mit dem Diazohydroxyd im Gleichgewicht stehenden Diazonium-Ion wird im genügend basischen Medium ein Proton entzogen, wobei der Diazoessiger entsteht.

Im Rahmen mehrerer Arbeiten hat R. HUISGEN⁹⁾ die hohe acylierende Aktivität der Nitroso-acyl-amine aufgezeigt. Winzige Mengen an Alkoholat-Ionen genügen, um in schneller Reaktion den Acyl-Rest des Nitroso-acyl-amins zu übernehmen. An die Acyl-Ablösung schließt sich meist der Zerfall des Diazohydroxyds unter Stickstoffentwicklung an. Wir fanden in dem System Bariumoxyd/Bariumhydroxyd in Alkohol genügend stark basische Bedingungen, um in unserem Falle dem Diazohydroxyd den Weg zum Diazoessigester zu öffnen, ohne eine zu weitgehende Verseifung der Ester-Gruppe hervorzurufen. Das während der Reaktion entstehende Wasser hält durch Reaktion mit dem Bariumoxyd die erforderliche Konzentration an Bariumhydroxyd aufrecht. Verwendet man bei der Reaktion anstelle eines Gemisches von Äther/Alkohol³⁾ nur Alkohol als Lösungsmittel, so wird die Bildung des Diazohydroxyds nach Gleichung 2 begünstigt. Auf diese Weise erzielt man Ausbeuten an destilliertem, reinem Diazoessigsäure-äthylester bis zu 84% d. Th.

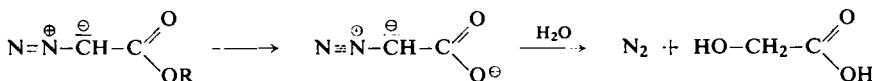
Diese Methode hat gegenüber der Diazotierung im sauren Medium den Vorteil, absolut gefahrlos zu sein. Sie lässt sich einfach und schnell durchführen; in wenigen Minuten ist die Reaktion beendet (LIEBERMANN-Test auf Nitroso-Gruppen negativ). Ebenso ist die Ausbeute an reinem Produkt höher.

Mit großem Überschuss an starkem Alkali (Zurückdrängung der Diazohydroxyd-Bildung, Gleichung 2) läuft die Reaktion unter Bildung von Diazomethan ab. Wir diskutieren für diese Reaktion einen cyclischen Mechanismus.



Das im alkalischen Medium aus dem Kohlensäurehalbester entstehende Carbonat wurde nachgewiesen. Dieser cyclische Mechanismus erinnert an die Bildung der Sydnone aus Nitroso-alkyl- oder -aryl-amino-säuren nach W. BAKER, W. OLLIS und V. POOLE¹⁰⁾.

Die bei allen Reaktionen beobachtete Bildung von Glykolsäure kann sowohl durch Verseifung des Diazoessigesters:



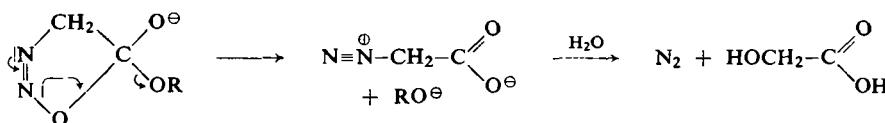
⁸⁾ E. CALDIN und G. LONG, Nature [London] **172**, 583 [1953]; J. BACKER und A. NEALE, Nature [London] **172**, 583 [1953]; H. BACKER und TH. DE BOER, Proc., Kon. nederl. Acad. Wetensch., Ser. B. **54**, 191 [1951].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **573**, 163 [1951]; mit J. REINERTSHOFER, ebenda **575**, 174 [1952].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] **1950**, 1542.

¹¹⁾ Über die Prüfung des cyclischen Mechanismus mit Hilfe von Markierungsversuchen mit ¹⁸O wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

als auch über das cyclische Produkt erfolgen:



Bei der Neutralisation der ätherischen Lösungen mit Wasser wird je nach den vorangehenden Reaktionsbedingungen eine mehr oder weniger starke Stickstoffentwicklung beobachtet. Bei Verwendung von Magnesium-methyletat in absol. Methanol wurden aus Nitroso-acetyl-glycinäthylester 34% d. Th. an Diazooessigsäure-äthylester und keine Spur an Methylester gefunden. Daneben entstand Diazomethan¹¹⁾. Die hohe Ausbeute an Diazoessigester aus Nitroso-acetyl-glycin-tert.-butylester in Äther/Akkohol ist sowohl auf Sperrung des cyclischen Mechanismus infolge des sterischen Effektes der tert.-Butyl-Gruppe als auch auf die schwere Verseifbarkeit der tert.-Butylester zurückzuführen.

Eine thermische Isomerisierung der *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glycinester erfolgt erst bei Temperaturen oberhalb von 100° mit feststellbarer Geschwindigkeit. Die Bildung der Glykolsäure auf diesem Wege kann daher ausgeschlossen werden.

Sehr einfach ist die Darstellung des Diazoessigsäureesters durch Passieren einer methanolischen Lösung der Nitroso-Verbindung durch eine Ionen-Austauschersäure. Bei Verwendung von Amberlite I. R. A. 400 (Röhm & Haas Company, Philadelphia, USA) wurde eine Ausbeute von 53% d. Th. erzielt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Für anregende Diskussionen danken wir Herrn Dr. H. G. VIEHE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹²⁾

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU, I. LITVIN und A. VAN OVERSTRAETEN)

N-Nitroso-*N*-acetyl-glycin-äthylester: a) Durch Nitrosierung von Acetyl-glycin-äthylester mit nitrosen Gasen³⁾.

C₆H₁₀N₂O₄ (174.2) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09 Gef. C 41.90 H 5.77 N 16.07

b) *Nitrosierung mit N*₂O₄¹³⁾: 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzte man bei 0° mit 123 g wasserfreiem Natriumacetat, kühlte die Suspension unter Rühren auf -40° und ließ eine Lösung von 69 g N₂O₄ in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen. Bei -5° wurde eine Lösung von 72.5 g *N*-Acetyl-glycin-äthylester in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde dann 30 Min. bei 0° gerührt, in Eis/Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der rotbraune Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 95°. Ausb. 75 g oder 86.5% d. Th.

N-Acetyl-glycin-tert.-butylester: Das aus *Aminonium-N*-acetyl-glycinat mit *Silbernitrat* gefällte Silbersalz wurde getrocknet und mit einem Überschuß an *tert*-Butylchlorid mehrere Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von Äther wurde das Silber-

¹²⁾ Die Elementaranalysen wurden von Fräulein GRAF und Herrn GOES in unserem Institut ausgeführt.

¹³⁾ Siehe J. H. DUSENBURY und R. E. POWELL, J. Amer. chem. Soc. 73, 3269 [1951].

salz abfiltriert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein flüssiger Rückstand, der i. Vak. destilliert wurde. Sdp.₁ 108–110°. Ausb. 20% d. Th.

N-Nitroso-N-acetyl-glycin-tert.-butylester: *N-Acetyl-glycin-tert.-butylester* wurde mit nitrosoen Gasen in Eisessig/Acetanhydrid nach dem bekannten Verfahren¹⁴⁾ behandelt. Die Nitroso-Verbindung wurde als zähflüssige, rote Substanz erhalten, die sich beim Versuch der Destillation zersetzte.

Diazoessigsäure-tert.-butylester: Die Lösung von 20 g *N-Nitroso-N-acetyl-glycin-tert.-butylester* in 100 ccm Äther wurde bei 0° mit 50 ccm Äthanol versetzt. Nach dem Abkühlen auf –15° gab man eine Lösung von 10 g KOH in 100 ccm Äthanol unter Rühren zur Lösung der Nitroso-Verbindung, wobei Gelbfärbung unter geringer Temperaturerhöhung eintrat. 5 Min. nach Zugabe der alkalischen Methanol-Lösung war der LIEBERMANN-Test negativ. Bei 0° gab man zum Reaktionsgemisch 200 ccm Äther und neutralisierte die Lösung durch Schütteln mit Eis/Wasser. Die Ätherlösung trocknete man auf Calciumchlorid, dann destillierte man den Äther ab und anschließend den flüssigen, gelben Rückstand im Wasser dampfstrom bei 11–12 Torr. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung auf Calciumchlorid getrocknet und der Äther i. Vak. abgedampft. Der Rückstand war analysenreiner *Diazoessigsäure-tert.-butylester*. Ausb. 80% d. Th.



Diazoessigsäure-äthylester: Einer mit 0.8 ccm Wasser versetzten Suspension von 7.7 g Bariumoxyd in 50 ccm Methanol ließ man bei –15° unter Rühren 17.4 g *N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylester* langsam zutropfen. Sofort nach der Zugabe der Nitroso-Verbindung war der LIEBERMANN-Test negativ. Nach Addition von 200 ccm Äther wurde das Reaktionsgemisch auf Eis/Wasser gegossen, die äther. Schicht abgetrennt und durch Waschen mit Wasser neutralisiert. Die Äther-Lösung wurde auf Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Das Destillat wurde in einer Kühlzelle bei –40° gesammelt. Sdp.₁₁ 43–44°. Ausb. 84% d. Th.

Diazoessigester-Bildung in starkem Alkali

a) Einer Lösung von 20 g *Nitroso-acetyl-glycin-äthylester* in 200 ccm Äther und 150 ccm Äthanol ließ man bei 0° während 20 Min. 10 g KOH in 100 ccm Äthanol zutropfen. Der LIEBERMANN-Test war sofort negativ. Nach Zugabe von 500 ccm Äther und Eis/Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser neutralgewaschen. Während dieser Operation wurde eine starke Stickstoff-Entwicklung beobachtet. Die äther. Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem siedenden Wasserbad abdestilliert. Mit dem Äther destillierte das im Reaktionsgemisch noch befindliche Diazomethan über. Das Destillat reagierte mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester unter Bildung eines Niederschlags von Pyrazol-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester. Nach Abdampfen des Äthers wurde der *Diazoessigsäure-äthylester* i. Vak. destilliert: 4 g (30% d. Th.) mit Sdp.₁₃ 44–45°.

b) Die Lösung von 17.4 g *Nitroso-acetyl-glycin-äthylester* in 40 ccm Äthanol versetzte man bei 0° während 90 Min. mit 5.6 g KOH in 50 ccm Äthanol. Während der Reaktion entstand ein Niederschlag von Kaliumcarbonat, der abfiltriert und getrocknet wurde (1.3 g). Die Absorption des beim Ansäubern freigesetzten Kohlendioxys an Natronkalk ergab einen Gehalt von 85% an Kaliumcarbonat. Farbreaktionen mit FeCl_3 , mit Carbazol und Codein auf Glykolsäure waren stark positiv. Dessen Anteil am Salzgemisch beträgt 15%.

Das Filtrat wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und die äther. Lösung getrocknet. Beim Destillieren des Äthers wurde das restliche Diazomethan mitge-

¹⁴⁾ O. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 463 [1876]; R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 [1951].

rissen. Der Rückstand lieferte nach der Destillation 4.5 g *Diazoessigsäure-äthylester*. Ausb. 45% d. Th.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung wurde ein Gemisch von ungefähr 1/3 Kaliumcarbonat und 2/3 glykolsaurem Kalium erhalten (6.5 g).

Diazoessigsäure-äthylester mit Hilfe von Ionenaustauscher: Ein mit AMBERLITE I. R. A. 400 gefülltes Rohr von 18 cm Länge und 78 mm Durchmesser wurde bei 0° mit absol. Methanol gespült. Als dann ließ man eine Lösung von 10 g *N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylester* in 100 ccm Äther und 100 ccm Methanol während 4 Std. durchlaufen. Das aus der Kolonne austretende Produkt zeigte einen schwachen positiven LIEBERMANN-Test. Aus der gelben Lösung wurden Äther und Alkohol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 3.5 g *Diazoessigsäure-äthylester*. 0.4 g *N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylester* wurden zurückgewonnen. Berücksichtigt man die wiedergewonnene Menge an Nitroso-Verbindung, so beträgt die Ausb. 53% d. Th.

ERNST OTTO FISCHER, KLAUS ULM und HEINZ PETER FRITZ

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XL¹⁾

Über ein tetrameres Cyclopentadienyl-chromoxyd

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. Mai 1960)

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 im Mol.-Verhältnis 1:0.5 in Benzol oder Cyclohexan, Sublimation des Trockenrückstandes bei 250—300° und Umkristallisation aus Benzol wurde tetrameres, blauviolette Cyclopentadienyl-chromoxyd, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$, dargestellt. Der in organischen Medien vorzüglich lösliche, luftempfindliche Komplex besitzt das Dipolmoment 0 und ist antiferromagnetisch. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen einer gewellten Achtringstruktur mit alternierenden „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{2+}$ “- und „ O^{2-} “-Gliedern.

Beim Arbeiten mit Di-cyclopentadienyl-chrom, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ²⁾, sind wegen dessen außerordentlich großer Oxydationsempfindlichkeit stets besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Insbesondere seine rotbraunen Lösungen in organischen Medien werden durch Luftsauerstoff praktisch augenblicklich angegriffen und verändert. Man beobachtet dann eine vorübergehende blaue bis stumpf blaugrüne Verfärbung, die den Gedanken an eine bereits vollständige Zerstörung des Komplexes recht nahelegt, da man nach Abzug des Solvens, Trocknung und anschließender Sublimation des Rückstandes im Hochvakuum bis 200° kein $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mehr isolieren kann.

Zur genaueren Untersuchung dieser noch nicht völlig aufgeklärten Oxydationsvorgänge oxydierten wir $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit einer sehr geringen Menge Luftsauerstoff. Nach

1) XXXIX. Mitteil.: E. O. FISCHER und N. KRIEBITZSCH, Z. Naturforsch., **15b**, 465 [1960].

2) a) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **8b**, 444 [1953]; E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955]; b) G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954]; F. A. COTTON und G. WILKINSON, Z. Naturforsch. **9b**, 417 [1954].