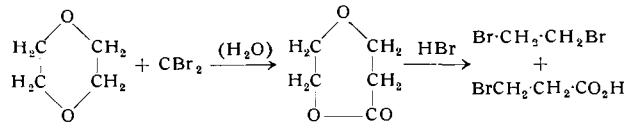


Das nach diesem Schema zu erwartende Kohlenoxyd konnte nachgewiesen werden.

Bei Umsetzung von Bromoform mit Silbernitrat in wässrigem Dioxan (gleichgültig ob in Gegenwart oder Abwesenheit von Cyclohexen) entsteht als Hauptprodukt (ca. 35% Ausb.) ein γ -Oxa- ϵ -lacton, dessen Konstitution durch Umwandlung in β -Brom-propionsäure und Äthylen-bromid mit konz. Bromwasserstoff festgestellt wurde.



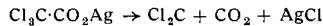
Eingegangen am 11. April 1960 [Z 914]

Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat

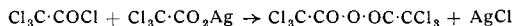
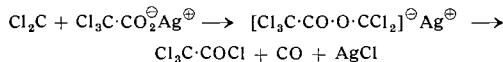
Von Dipl.-Ing. VIORICA IOAN, Dipl.-Ing. F. BADEA,
Dr. ECATERINA CIORANESCU
und Prof. Dr. C. D. NENITZESCU

Chemisches Institut der Akademie der R.V.R., Bukarest

Auf Grund der in der vorstehenden Zuschrift beschriebenen Beobachtung wäre die Entstehung von Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat (I) nicht ausgeschlossen:



Wie schon seit 1881 bekannt¹⁾ verpufft I bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Trichloressigsäure-anhydrid. Das steht ungezwungen mit dem intermediären Auftreten von Dichlorcarben in Einklang. Die elektrophilen Eigenschaften des Carbens lassen eine Reaktion mit dem Trichloracetat-Anion vermuten; das aus dem Reaktionsprodukt unter Abspaltung von Kohlenoxyd sich bildende Säurechlorid setzt sich dann mit dem Silbersalz zum Säureanhydrid um:



Das durch dieses Schema erforderte Verhältnis $\text{CO}_2:\text{CO} = 1:1$ konnte durch Gasanalyse bestätigt werden. Um das intermediäre Auftreten von Dichlorcarben nachzuweisen, wurde der Zerfall des Silbertrichloracetats (bei etwa 70 °C) in Gegenwart von überschüssigem Cyclohexen (in welchem es löslich ist) vorgenommen. Im Reaktionsprodukt wurde Dichlor-norcaran in ca. 10-proz. Ausbeute gaschromatographisch identifiziert. Das Hauptprodukt der Reaktion war wiederum Trichloressigsäure-anhydrid. Dies zeigt, daß die Tendenz des Carbens zur Anlagerung an das Sauerstoff-Atom größer ist als an Olefin-Doppelbindungen.

In recht erheblichen Mengen entsteht als Nebenprodukt der Reaktion ein Aldehyd, 1-Formyleclopenten, aus Cyclohexen durch Autoxydation zum Cyclohexen-hydroperoxyd und Umlagerung des letzteren²⁾ unter der Einwirkung von Säure. Die hohe Ausbeute an Formyl-cyclopenten (in Vergleich zu unter ähnlichen Bedingungen angesetzten Blindversuchen) lassen ein Eingreifen des Carbens in den Reaktionsverlauf, etwa durch Entzug eines Wasserstoff-Atoms aus dem Cyclohexen, vermuten.

Eingegangen am 11. April 1960 [Z 915]

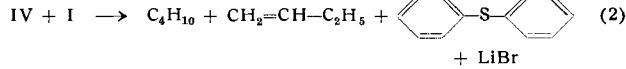
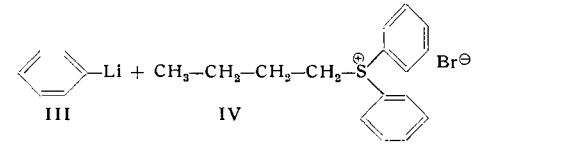
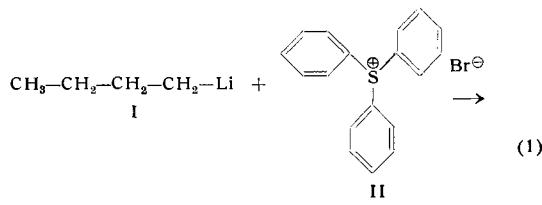
¹⁾ H. Beckurts u. R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 588 [1881].
²⁾ M. S. Kharasch u. J. G. Burt, J. org. Chemistry 16, 150 [1951].

Anionenaustausch zwischen Triphenyl-sulfonium-bromid und lithiumorganischen Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN
und Dipl.-Chem. C.H. MERTZ

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Institut für Chemie, Heidelberg

Versetzt man eine ätherische Lösung von Butyl-lithium (I) mit Triphenyl-sulfoniumbromid (II), so beobachtet man innerhalb einer Minute das Auftreten einer rotbraunen Farbe. Nach dem Carbonisieren läßt sich neben Valeriansäure in etwa 50-proz. Ausbeute Benzoesäure isolieren. Als weitere Reaktionsprodukte können Diphenylsulfid und Buten-(1) nachgewiesen werden. Da die nach dem Carbonisieren isolierte Benzoesäure sich nur aus Phenyllithium (III) gebildet haben kann, muß zwischen I und II ein Anionenaustausch stattgefunden haben (Reaktion 1).



Das aus dem Anionenaustausch resultierende Diphenyl-butyl-sulfoniumbromid (IV) wird von I und III nach Art der Hofmann-Eliminierung zu Buten-(1) und Diphenylsulfid abgebaut (Reaktion 2). Das reaktiver Butyl-lithium reagiert bevorzugt mit dem Sulfoniumsalz IV; Phenyl-lithium bleibt zurück.

Der Anionenaustausch zwischen II und einer lithium-organischen Verbindung verläuft ganz allgemein. *n*-Octyl-lithium reagiert mit II zu Octen-(1), Phenyl-lithium und Diphenylsulfid. Methyl-lithium setzt sich mit II zu Polymethylen, Diphenylsulfid und Benzol um. Hier wird das intermedial entstehende Diphenyl-methyl-sulfoniumbromid überwiegend durch das gebildete Phenyl-lithium abgebaut; Methyl-lithium bleibt zurück. Auch Phenyl-lithium reagiert mit II unter Anionenaustausch, wie Versuche mit radioaktivem Phenyl-lithium gezeigt haben.

Mit dem Anionenaustausch konkurrieren zwei weitere Reaktionen. Bei der einen entsteht eine Zwischenstufe mit vierbindigem Schwefel, die andere Reaktion verläuft über Dehydrobenzol.

Mit Tetraphenyl-phosphoniumbromid reagiert Methyl-lithium, wenn auch sehr viel langsamer, analog unter Anionenaustausch zu Triphenyl-phosphinmethylene.

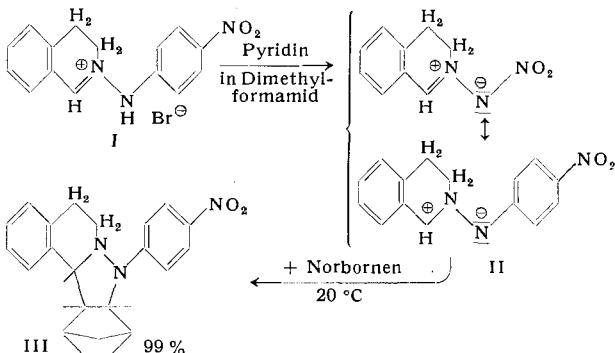
Eingegangen am 18. Mai 1960 [Z 920]

1.3-Dipolare Additionen der Azomethin-imine

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. R. GRASHEY,
cand. chem. P. LAUR und H. LEITERMANN

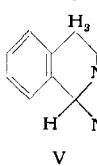
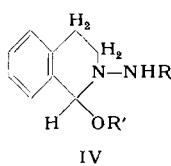
Institut für Organische Chemie der Universität München

Kristallisierte Azomethin-imine, eine neue Klasse zwitterionischer Verbindungen, erhält man aus aromatischen Diazocyaniden und Diazoalkanen¹⁾. Unter 1.3-dipolarer Addition²⁾ bilden sie mit Alkenen, Alkinen, Phenyl-isocyanat oder Phenylsulföl 5-gliedrige Heterocyclen³⁾. — Das in Anlehnung an E. Schmitz⁴⁾ bequem zugängliche 2-[*p*-Nitro-anilino]-3,4-dihydro-isochinolinium-bromid (I) überführten wir mit tert. Basen in das rote Azomethin-imin II, das sich bei Raumtemperatur glatt an die Doppelbindung des Norbornens zu III addiert:



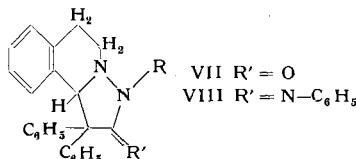
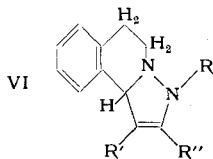
Mit der Darstellung von mehr als 100 kristallisierten Addukten haben wir den Gültigkeitsbereich dieser überraschend einfachen Synthese fünfgliedriger Heterocyclen abgesteckt. Statt I können die analogen 3,4-Dihydro-isochinolinium-salze mit einer 2,4-Di-nitro-anilino-⁴⁾, *o*-Nitro-anilino-, *p*-Chlor-anilino-, Anilino- oder Ureido-Gruppe⁴⁾ in 2-Stellung eingesetzt werden. Auch 1-Alkoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline⁴⁾ (IV) sind geeignet, da sie mit Azomethin-iminen (II) im thermischen Gleichgewicht stehen.

Weiterhin sind die Diaziridine V⁵) unter Säure-Katalyse zu 1,3-dipolaren Additionen befähigt.

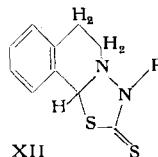
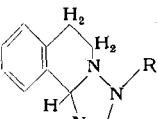
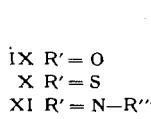


Die Anlagerung der Azo-methin-imine an Alkene liefert gute bis quantitative Ausbeuten an Pyrazolidinen, entsprechend III. Die gespannten Doppelbindungen des Dicyclopentadiens, Norbor-

1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure-dimethylesters, 3,6-Endomethylen-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-1.2-dicarbonsäure-diäthylesters, trans-Cyclooctens u. a. sind besonders wirksame Dipolarophile²). Konjugierte Doppelbindungen wie die im Styrol, 1,2-Dihydro-naphthalin, Acenaphthylen, Inden, 1,1-Diphenyl-äthylen, Cyclopentadien, Cycloheptatrien, Dimethylfulven u. a. sowie α,β -unge-sättigte Carbonester, Ketone, Nitrile und Nitroverbindungen ver-einigen sich so glatt zu kristallisierten Addukten, daß sich die Azomethin-imine zur Charakterisierung flüssiger Olefine anbieten. Wie für eine stereospezifische *cis*-Addition²) zu erwarten, liefern Malein- und Fumarester diastereomere Addukte. Merklich lang-samer reagieren die isolierten Doppelbindungen des Cycloopen-tens, Cyclohexens, *cis*-Cyclooctens, Allylbenzols, Allylalkohols, 1-Heptens, Dihydropyran und Vinylacetats.



Additionen an die Acetylen-Bindung (Phenyl-acetylen, Propiolsäure-methylester, Phenyl-propiolsäure-äthylester, Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester) führen mit 70–100 % Ausb. zu Δ^3 -Pyrazolinen (VI). Diphenylketen und sein Phenylimin liefern hohe Ausbeuten an VII bzw. VIII.



Isoocyanate, Senföle und Carbodiimide gehören zu den wirksamsten Dipolarophilen und liefern hohe Ausbeuten an den 1.2.4-Triazolidonen-(3) (IX), den Triazolidin-thionen (X) bzw. den 3-Imino-1.2.4-triazolidinen (XI). Selbst mit Schwefelkohlenstoff treten die Azomethin-imine zu 1.3.4-Thiadiazol-thionen-(2) (XII) zusammen.

Eingegangen am 27. Mai 1960 [Z 921]

¹⁾ R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Letters, im Druck. — ²⁾ Vgl. R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese. Festschrift der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960. — ³⁾ R. Huisgen u. A. Eckell, Tetrahedron Letters, im Druck. — ⁴⁾ E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 [1958]. — ⁵⁾ E. Schmitz, Angew. Chem. 71, 127 [1959].

Trimethylammonium-methylid als Methylen-Donator

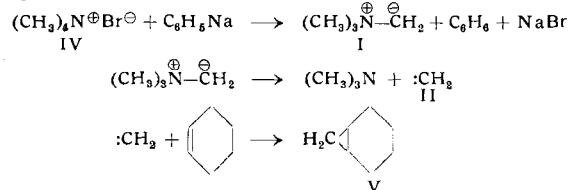
*Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN
und Prof. Dr. G. WILTTIG*

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg
und Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Unabhängig voneinander haben uns unsere Untersuchungen über Ylide¹⁾ einerseits und Carbene²⁾ andererseits zu der Frage geführt, ob Trimethylammonium-methyliid (I) unter geeigneten Bedingungen in Trimethylamin und Methylen (II) zerfallen kann. Wir bringen hier den experimentellen Nachweis für diesen Zerfall.

Eine gesättigte ätherische Lösung von Phenyllithium-Phenyl-natrium 1:10 (III) wurde langsam unter Stickstoff bei 0 bis 10°C zu einer stark turbinierten Suspension von Tetramethyl-ammoniumbromid (IV) in viel Cyclohexen getropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Anschließend an das Cyclohexen siedete eine Fraktion, die nach Analyse, Brechungsindeks, Gaschromatogramm und IR-Spektrum mit Norcaran (V) identisch war. Die Ausbeuten liegen zwischen 5 und 18%, sie sind schwankend und hängen wohl vom Dispersionsgrad von IV ab³.

Die Bildung des Norcarans läßt sich durch die Annahme erklären, daß I in Trimethylamin und Methylen zerfällt. Methylen reagiert in bekannter Weise⁴⁾ mit Cyclohexen zu Norearan. Polymethylen entsteht bei der Umsetzung nur in verschwindender Menge.



Wird die Umsetzung von IV mit Phenyllithium anstatt mit III vorgenommen, so läßt sich kein Norcaran isolieren. LiBr wirkt auf I offenbar viel stärker stabilisierend als NaBr. Analog beobachteten *G. Wittig* und *R. Polster*¹⁾, daß der Komplex von I mit LiBr erst beim Erhitzen in Glykoldimethyläther Polymethylen liefert, während bei der Einwirkung von III auf IV sofort Polymethylen entsteht.

Trimethylammonium-methyliid kann Methylen auch auf Triphenylphosphin übertragen. Läßt man III mit einer Suspension von Tetramethyl-ammoniumchlorid in einer ätherischen Lösung von Triphenylphosphin reagieren, so bildet sich neben anderen Reaktionsprodukten Triphenylphosphin-methylen. Seine Bildung wurde durch Umsetzung mit Benzophenon zu 1,1-Diphenyläthylen nachgewiesen.

Eingegangen am 30. Mai 1960 [Z 922]

¹⁾ G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956]. — ²⁾ V. Franzen, Chem. Ber. 93, 557 [1960]. — ³⁾ Wie Prof. Dr. C. Nenitzescu uns mitteilte, hat er die gleiche Reaktion beobachtet. — ⁴⁾ W. v. E. Doering, R. Butterly, R. Laughlin u. N. Chaudhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956].

Versammlungsberichte

Silicate mit ein- und zweiwertigen Kationen

Das vom Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin zusammen mit der Chemischen Gesellschaft in der DDR vom 7. bis 9. April 1960 in Berlin veranstaltete Symposium über Silicate mit ein- und zweiwertigen Kationen befaßte sich mit Eigenschaften, Reaktionen und Strukturen möglichst definierter Silicate.

E. Thilo (Berlin) berichtete einleitend über die „Problematik der Silicat-Chemie“. Sie ergibt sich aus der bei Silicaten bisher meist noch immer nicht möglichen Verknüpfung physikalischer und chemischer Eigenschaften mit ihrer Konstitution.

F. W. Locher (Düsseldorf) beschäftigte sich mit dem wichtigsten Zementmineral, dem sog. Alit, der nach der Zusammensetzung und dem Kristallbau sehr nahe verwandt mit dem im reinen Zustand herstellbaren Tricalciumsilicat, Ca_3SiO_5 , ist. Der Alit des Zements unterscheidet sich von Ca_3SiO_5 durch seinen Gehalt an Al und Mg. Es wurde nachgewiesen, daß die Al-Atome nicht an Stelle von Si-Atomen im Ca_3SiO_5 -Gitter enthalten, sondern als

Tricalcium-Aluminat gelöst sind. Die von *A. Bereczky* (Veszprem) untersuchte Reaktionskinetik bei der Bildung von Ca_3SiO_5 zeigte den Einfluß der Oberflächengröße der Ausgangskomponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Untersucht wurde die katalytische Wirkung von Salzzusätzen, insbes. der von Alkali-Halogeniden, die die Bildung von Ca_3SiO_5 bei einer um 100 bis 200 °C niedrigeren Temperatur ermöglichen.

H. E. Schwiete und *H. G. Kurczyk* (Aachen) untersuchten tobermorit-ähnliche Phasen durch eine Methode, die sie als DDK-Methode (Dynamische Differential-Kalorimetrie) bezeichnen. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen an Einkristallen von Tobermorit kommen sie zu dem Strukturvorschlag, den *H. D. Megaw* (Cambridge) aus röntgenographischen Daten errechnet hatte. Danach enthält der von ihnen untersuchte, hydrothermal hergestellte und plattenförmig kristallisierte Tobermorit — ebenso wie kalkreiche, aus Ca_3SiO_5 hergestellte tobermorit-ähnliche Phasen — aus Dreierketten aufgebaute Silicat-Anionen. Der variable Kalkgehalt der verschiedenen tobermorit-ähnlichen Phasen ist in den Tobermorit-