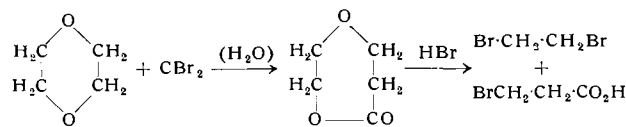


Das nach diesem Schema zu erwartende Kohlenoxyd konnte nachgewiesen werden.

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 -Brompropionsäure und Äthylen-bromid mit konz. Bromwasserstoff festgestellt wurde.



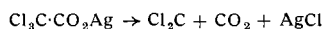
Eingegangen am 11. April 1960 [Z 914]

Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat

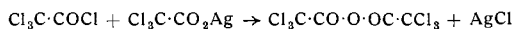
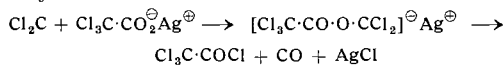
Von Dipl.-Ing. VIORICA IOAN, Dipl.-Ing. F. BADEA, Dr. ECATERINA CIORANESCU und Prof. Dr. C. D. NENITZESCU

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 $\text{CO}_2:\text{CO} \approx 1:1$ 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-Formyleyclopenten, 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].

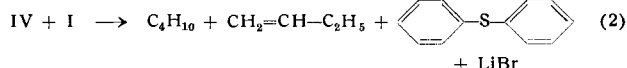
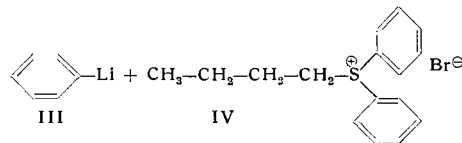
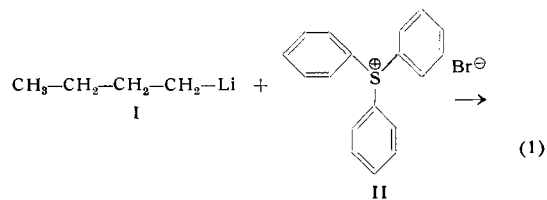
²⁾ M. S. Kharasch u. J. G. Burt, J. org. Chemistry 16, 150 [1951].

Anionenaustausch zwischen Triphenyl-sulfoniumbromid und lithiorganischen Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN und Dipl.-Chem. CH. 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 Phenyl-lithium (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 reaktivere 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 intermediär 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-phosphinmethylen.

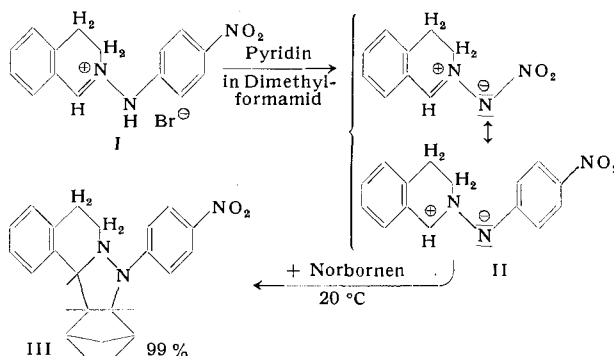
Eingegangen am 18. Mai 1960 [Z 920]

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 Phenylsenfol 5-gliedrige Heterocyclen³⁾. — Das in Anlehnung an *E. Schmitz*⁴⁾ bequem zugängliche 2-[*p*-Nitro-anilino]-3.4-dihydroisochinolinium-bromid (I) überführen 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 abgedeckt. Statt I können die analogen 3.4-Dihydroisochinolinium-salze mit einer 2.4-Dinitro-anilino-, o-Nitro-anilino-, p-Chlor-anilino-, Anilino- oder Ureido-Gruppe⁴⁾ in 2-Stellung eingesetzt werden. Auch 1-Alkoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinoline⁴⁾ (IV) sind geeignet, da sie mit Azomethin-iminen (II) im thermischen Gleichgewicht stehen.