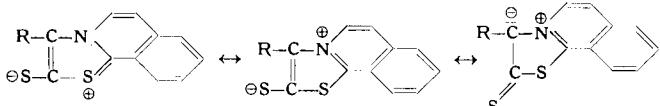


1.3-Dipolare Addition mit einem N-methylen-aktiven Cyclimmoniumsalz

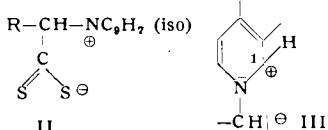
Von Prof. Dr. F. K RÖHNKE
und Dipl.-Chem. H. STEUERNAGEL
Chemisches Institut der Universität Gießen

Bei der Einwirkung von CS_2 auf Benzyl-isochinoliniumsalz in alkalischer Lösung hatten wir¹⁾ ein rotes Betain erhalten, dem u. a. nach Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum Formel I zukommt.



I ($R = p$ -Chlorphenyl-, p -Cyanphenyl- oder p -Nitrophenyl- oder auch Styryl-)

Wir hatten dabei als Zwischenprodukt II angenommen



Nach dem von R. Huisgen²⁾ gefundenen Prinzip der 1.3-dipolaren Addition ist es indessen möglich, daß in einem Schritt CS_2 an III herangeht, das danach allgemein mit geeigneten ungesättigten Verbindungen reagieren sollte.

Wir fanden³⁾, daß in Carbeniat-Zwitterionen⁴⁾ oder Pyridinium-Yilden wie III die nucleophile Reaktivität des Carbanions analoger Betaine in der Reihe Pyridinium-, Isochinolinium-, Benzothiazolium- abnimmt, die Positivierung des dem Stickstoff benachbarten Ring-C-Atoms („1“ in III) aber steigt. Es wäre deshalb nicht überraschend, wenn die in der Mitte der Reihe stehenden Isochinolinium-betaine des Typus III geeignete Substrate für die 1.3-dipolare Addition sind, während in vergleichbaren Pyridinium-betainen das Ring-C-Atom dafür zu wenig positiviert ist. Mit aktiven Doppelbindungen reagieren diese daher, wohl ausschließlich, im Sinne einer Michael-Addition mit folgender Pyridin-Abspaltung⁵⁾.

Prof. Dr. W. Lüttke, Freiburg/Br., danken wir für die Aufnahme des IR-Spektrums von I und für wertvolle Diskussionen, Prof. Dr. R. Huisgen, München, für sein freundliches Entgegenkommen.

Eingegangen am 18. Oktober 1960 [Z 12]

¹⁾ H. Steuernagel, Dissertation, Gießen 1960. — ²⁾ R. Huisgen in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, Verband d. chem. Ind., Düsseldorf 1960, S. 73ff. — ³⁾ W. Friedrich, Dissertation, Gießen 1960. — ⁴⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 527 [1939]; Chem. Ber. 83, 253 [1950]. — ⁵⁾ W. Heffe 1952, zitiert bei F. Kröhnke u. W. Zecher, Chem. Ber., im Druck.

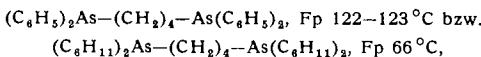
Über Alkali-organo-arsenide

Von Prof. Dr. K. ISSLEIB und Dr. A. TZSCHACH

Institut für anorganische Chemie der Universität Jena

Zur Darstellung von Kalium-diphenylarsenid wird Triphenylarsin und Kalium 4 bis 5 h in Dioxan erhitzt. Aus der intensiv roten Lösung kristallisiert $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan als rote, luftempfindliche, in Dioxan und Tetrahydrofuran gut lösliche Verbindung aus (71 % Ausb.). Mit Wasser entsteht daraus quantitativ Diphenylarsin. Diphenylarsin gibt mit metallischem Natrium in Dioxan gelbes, luftempfindliches $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan, welches aus der Lösung auskristallisiert und in Tetrahydrofuran gut löslich ist; mit Lithiumphenyl in Äther bildet es unter Metallierung quantitativ Lithium-diphenylarsenid. Die ätherlösliche, gelbe Substanz fällt mit Dioxan als Dioxanat ($\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan) aus. Um $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu gewinnen, war es erforderlich, Dicyclohexylarsin darzustellen. Durch Umsetzung des AsCl_3 mit 2 Mol Cyclohexyl-magnesiumchlorid konnte bei -20°C Dicyclohexyl-chlorarsin ($\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsCl}$), in guten Ausbeuten erhalten werden ($K_p 115-117^\circ\text{C}$, farbloses Öl, zersetzt sich in Licht und Wärme unter Braufärbung). Mit LiAlH_4 ist daraus in ätherischer Lösung Dicyclohexylarsin, $K_p 120-123^\circ\text{C}$, in 78 % Ausbeute als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit zu erhalten. $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsH}$ setzt sich mit überschüssigem CH_3J zum $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}] \text{J}$ ¹⁾ ($K_p 184^\circ\text{C}$) um. Mit Lithiumphenyl reagiert Dicyclohexylarsin zum Lithium-di-cyclohexylarsenid, das aus ätherischer Lösung als nahezu farblose, luftempfindliche Substanz auskristallisiert.

Die beschriebenen Alkaliarsenide sind sehr reaktionsfreudig. So konnten in sehr guten Ausbeuten aus 1,4-Dichlorbutan und $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ das



dargestellt werden.

Mit $\frac{1}{2} \text{J}_2$ reagiert $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsLi}$ zum $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ($F_p 114-116^\circ\text{C}$). Aus $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CISi}(\text{CH}_3)_3$ wird $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($K_p 122-124^\circ\text{C}$), als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit lauchartigem Geruch erhalten.

Bei der Umsetzung der Alkaliarsenide mit Benzophenon in Tetrahydrofuran oder Dioxan entstehen intensiv blaue, äußerst luftempfindliche Lösungen, die sich als Metallketetyl-Lösungen erwiesen. Der Reaktionsmechanismus ist analog dem der Wechselwirkung der Alkaliphosphide mit Benzophenon²⁾.

Über die Umsetzung der Alkaliarsenide mit Schwermetallsalzen, mit anorganischen und organischen Säurechloriden sowie mit Epoxiden und Doppelbindungssystemen vom Typ des 1,1-Diphenyläthylens soll an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 31. Oktober 1960 [Z 10]

¹⁾ W. J. Jones, W. J. C. Dyke, G. Davies, G. C. Griffiths u. J. H. Webb, J. chem. Soc. [London] 1932, 2284. — ²⁾ K. Issleib u. A. Tzsachach, Chem. Ber. 92, 1397 [1959].

Reaktionen von N,N'-Thionyl-di-imidazol

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. K. WENDEL
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg

SOCl_2 reagiert bei Raumtemperatur in trockenem Tetrahydrofuran mit Imidazol im Molverhältnis 1:4 in nahezu quantitativer Ausbeute zu N,N'-Thionyl-di-imidazol (I). I ist eine kristallisierte Verbindung, die stark hygroskopisch ist und sich schon bei Raumtemperatur schnell zersetzt; F_p etwa 55°C unter teilweiser Zersetzung. Für die folgenden Reaktionen ist eine Isolierung von I nicht erforderlich, sondern man verwendet unmittelbar die Lösung von I in Tetrahydrofuran, die bei der Reaktion von SOCl_2 mit Imidazol nach Abfiltrieren des Imidazol-hydrochlorids erhalten wird.

I reagiert bei Raumtemperatur mit Alkoholen und Phenolen zu Estern der schwefeligen Säure (z. B. Dimentholester, 95 % Ausb.). Mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren entstehen bei Raumtemperatur unter SO_2 -Entwicklung in ausgezeichneten Ausbeuten N-Acyl-imidazole (z. B. Adipinsäure-diimidazolid, 99 % Ausb.; p-tert. Butyl-benzoyl-imidazol, 83 % Ausb.). I kann somit ebenso wie N,N'-Carbonyl-di-imidazol¹⁾, von dem es sich durch seine größere Reaktionsfähigkeit unterscheidet, als Reagens zur Synthese von Amiden und Estern von Carbonsäuren verwendet werden. — I reagiert ferner mit Sulfonsäuren zu N-Sulfuryl-imidazolen²⁾.

Eingegangen am 14. November 1960 [Z 14]

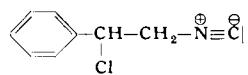
¹⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ²⁾ Vgl. H. A. Staab u. K. Wendel, Chem. Ber. (im Druck).

Darstellung von α,β -ungesättigten und β -Keto-isonitrilen

Von Dr. ILSE HAGEDORN und Dipl.-Chem. H. ETLING
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

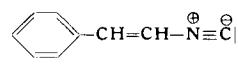
Im Laufe von Vorarbeiten für Synthesen des Lokalanabiotikums Xanthocillin^{1,2)} wurde ein Weg zur Darstellung von α,β -ungesättigten Isonitrilen gefunden.

Man reduziert ω -Formylamino-acetophenon (I) mit Natriumborhydrid zum Alkohol und spaltet aus der Formylamino-Gruppe Wasser ab. I. Ugi³⁾ hat gefunden, daß diese bei der Konstitutionsaufklärung von Xanthocillin einmalig angewandte Reaktion¹⁾ eine allgemeine Darstellungsmethode für Isonitrile ist. Behandelt man I mit POCl_3 in Pyridin nach Ugi, so erhält man β -Phenyl- β -chlor-äthylisonitril (II)



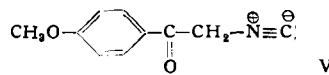
II, $K_p_{0,02}$ 70-72 °C, $\nu_{\text{NC}} = 2140 \text{ cm}^{-1}$, III, $K_p_{0,05}$ 55-56 °C, $\nu_{\text{NC}} = 2105 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$
Ausb. 40 %.

Durch Abspaltung von HCl mit KOH in Petroläther entsteht aus II quantitativ Styrylisonitril (III).



Auf gleiche Weise lassen sich, ausgehend von p-Methoxy- ω -formyl-amino-acetophenon (IV), β -(p-Methoxyphenyl)- β -chlor-äthylisonitril (nicht destillierbar, ν_{NC} 2140 cm⁻¹) und daraus durch Abspaltung von HCl mit KOH in Petroläther p-Methoxystyrylisomitril ($K_{p,0,04}$ 80–81 °C, ν_{NC} = 2105 cm⁻¹, λ_{max} = 285 m μ) darstellen.

p-Methoxybenzoyl-methylisonitril (V) gewinnt man direkt aus IV mit $POCl_3$ in Pyridin



Fp 110–111 °C, ν_{NC} = 2140 cm⁻¹, Ausb. 60 %, kristallisiert 20 %.

Während Isonitrile im allg. beim Erwärmen mit Eisessig in Formamid-Derivate übergehen, erfolgt bei V unter diesen Bedingungen Ringschluß zum 5-(p-Methoxyphenyl)-oxazol.

Eingegangen am 31. Oktober 1960 [Z 9]

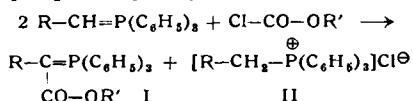
¹⁾ J. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 567 [1957]. — ²⁾ J. Hagedorn, U. Eholzer u. A. Lüttringhaus, Chem. Ber. 93, 1584 [1960]. — ³⁾ J. Ugli u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 [1960].

Carbonsäuren aus Triphenylphosphin-alkylenen

Von Dr. H. J. BESTMANN
und Dipl.-Ing. HEINZ SCHULZ

Institut für Organische Chemie der T. H. München

Triphenylphosphin-alkylene geben mit Chlorameisensäureestern

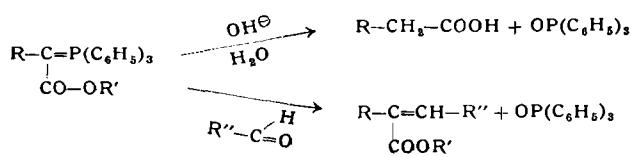


Triphenylphosphin-carboalkoxymethylene (I) neben Phosphoniumchloriden (II) (80–90 % d.Th.), aus denen das Ausgangsylid erneut bereitet werden kann. Die bisher dargestellten Verbindungen I sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (R' in allen Fällen CH_3):

Nr.	R	Fp °C	% Ausb.
1	H	164 ¹⁾	80
2	CH_3	145 ¹⁾	95
3	C_2H_5	125	88
4	C_3H_7	105	96
5	C_6H_5	155	80

Tabelle 1

Die Triphenylphosphin-carbomethoxymethylene zerfallen bei der alkalischen Hydrolyse in die entspr. Carbonsäuren (80 bis 100 % d.Th.) und Triphenyl-phosphinoxyd. Mit Ausnahme des Triphenylphosphin-carbomethoxybenzylen (5) lassen sich alle in der Tabelle angeführten Ylide durch Wittig-Reaktion mit Aldehyden zu α , β -ungesättigten, α -verzweigten Carbonsäureestern umsetzen. (Mit Benzaldehyd wurden aus 2 bis 4 die entspr. trans- α -Alkyl-zimtsäuren dargestellt).



Eingegangen am 2. November 1960 [Z 11]

¹⁾ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 [1957].

Gasförmige Rutheniumoxyde bei hoher Temperatur

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER,
Dipl.-Chem. W. GERHARDT und Dipl.-Chem. A. TEBBEN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

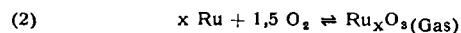
Platinmetalle geben bei hoher Temperatur in Sauerstoffatmosphäre gasförmige Oxyde. Mit Gleichgewichtsstudien sind bisher die Verbindungen IrO_3 ^{1,3)}, PtO_2 ^{2,3)}, RhO_2 ³⁾, OsO_3 ⁴⁾ und OsO_4 ⁴⁾ nachgewiesen worden.

Bei Mitführungsmessungen mit RuO_2 als Bodenkörper und in Sauerstoff-Atmosphäre bei 800 °C ist der Gleichgewichtsdruck des

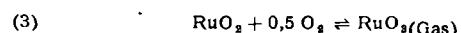
gasförmigen Rutheniumoxyds dem O_2 -Druck proportional. Das bedeutet, daß Reaktion (1) vor sich geht. Das bei Raumtemperatur



tur metastabile Tetraoxyd tritt hier also als Gleichgewichtspartner auf. Wird die Temperatur erhöht, so macht sich die gleichzeitige Bildung von $RuO_3(\text{Gas})$ bemerkbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung (oder Herabsetzung von p_{O_2}) herrscht schließlich RuO vor. Die Trioxydbildung konnte auch mit Glühdrahtexperimenten gezeigt werden: Wird blanker Ru-Draht auf 1465 bis 2090 °C erhitzt, während er sich in einer O_2-N_2 -Atmosphäre konstanten Gesamtdrucks bei sonst festgelegten Bedingungen befindet, so ist die verflüchtigte Ru-Menge proportional $p_{O_2}^{1,5}$, entsprechend



Gl. (2). Ist der Draht dagegen mit RuO_2 bedeckt (1200 °C), so ist die Verflüchtigung proportional $p_{O_2}^{0,5}$; daraus folgt Gl. (3).



Alcock und Hooper²⁾ schlossen aus Mitführungsmessungen mit Ruthenium und Sauerstoff, daß bei 1280 °C ein gasförmiges Monoxyd Ru_xO auftritt. Ihre Deutung der Meßwerte trifft zu, wenn die Literaturangaben für den Sauerstoffdruck über $Ru + RuO_2$ richtig sind. Nach unseren Beobachtungen ist der Zerfallsdruck des festen RuO_2 jedoch erheblich kleiner als in der Literatur angegeben, so daß bei³⁾ mit RuO_2 bedecktes Metall als Bodenkörper vorgelegen haben muß. Dann entspricht die beobachtete Proportionalität von p_{Ru_xO} und $p_{O_2}^{0,5}$ in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen der Bildung eines gasförmigen Trioxyds. Die von Alcock und Hooper mitgeteilte Abhängigkeit der Massenwirkungskonstante von der Temperatur ist somit der Trioxydbildung aus festem Dioxyd und Sauerstoff zuzuordnen.

Eingegangen am 9. November 1960 [Z 13]

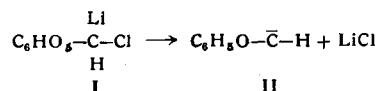
¹⁾ H. Schäfer u. H.-J. Heitland, Z. anorg. allg. Chem. 304, 249 [1960]. — ²⁾ H. Schäfer u. A. Tebber, ebenda 304, 317 [1960]. — ³⁾ C. B. Alcock u. G. W. Hooper, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 254, 551 [1960]. — ⁴⁾ R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 33, 308 [1960].

Phenoxy-carben

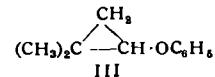
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF
und cand. chem. A. LERCH

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

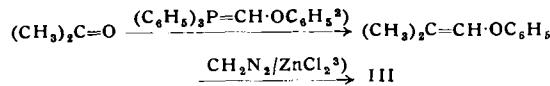
Lithium-chlormethyl-phenyl-äther (I), der durch Metallierung des Chlormethyl-phenyl-äthers mit Butyllithium erhältlich ist, geht bereitwillig α -Eliminierung ein¹⁾, wobei unter Bildung des Phenoxy-carbens (II) das Chlorid-Ion abgespalten wird.



II läßt sich mit Olefinen abfangen; dabei erhält man in befriedigenden Ausbeuten phenoxy-substituierte Cyclopropane. Mit Isobuten z. B. bildet sich bei –10 bis –20 °C das 1,1-Dimethyl-2-phenoxycyclopropan (III) in rd. 50-proz. Ausbeute. III zeigt (wie die übrigen Phenoxy-cyclopropane) die erwartete IR-Absorption im



1025 cm⁻¹-Bereich und ist mit einem synthetisierten Vergleichspräparat identisch.



II ist das erste Carben mit einer RO-Gruppe am Carben-Kohlenstoff.

Die Untersuchungen werden fortgeführt, unter anderem im Hinblick auf die Darstellung von Dialkoxy- und Diaroxycarbenen.

Eingegangen am 1. Dezember 1960 [Z 18]

¹⁾ Vgl. auch U. Schöllkopf u. M. Eisert, Angew. Chem. 72, 349 [1960].

²⁾ G. Wittig u. K. Krück, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Dr. G. Wittig für die Vorschrift zur Darstellung des Reagens. — ³⁾ G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Angew. Chem. 72, 652 [1960].