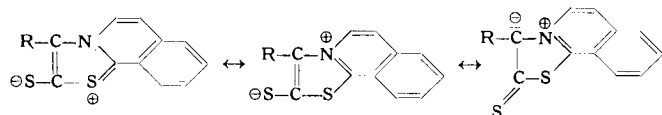


## 1.3-Dipolare Addition mit einem N-methylen-aktiven Cyclimmoniumsalz

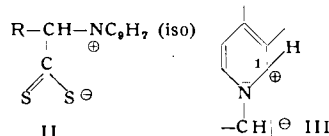
Von Prof. Dr. F. KRÖHNKE  
und Dipl.-Chem. H. STEUERNAGEL  
Chemisches Institut der Universität Gießen

Bei der Einwirkung von  $\text{CS}_2$  auf Benzyl-isochinoliniumsalz in alkalischer Lösung hatten wir<sup>1)</sup> 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. Huisgen<sup>2)</sup> gefundenen Prinzip der 1.3-dipolaren Addition ist es indessen möglich, daß in einem Schritt  $\text{CS}_2$  an III herangeht, das danach allgemein mit geeigneten ungesättigten Verbindungen reagieren sollte.

Wir fanden<sup>3)</sup>, daß in Carbeniat-Zwitterionen<sup>4)</sup> oder Pyridinium-Yliden 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-Abspaltung<sup>5)</sup>.

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]

<sup>1)</sup> H. Steuernagel, Dissertat. Gießen 1960. — <sup>2)</sup> R. Huisgen in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, Verband d. chem. Ind., Düsseldorf 1960, S. 73 ff. — <sup>3)</sup> W. Friedrich, Dissertat. Gießen 1960. — <sup>4)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 527 [1939]; Chem. Ber. 83, 253 [1950]. — <sup>5)</sup> W. Heffke 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  $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  zu gewinnen, war es erforderlich, Dicyclohexylarsin darzustellen. Durch Umsetzung des  $\text{AsCl}_3$  mit 2 Mol Cyclohexyl-magnesiumchlorid konnte bei  $-20^\circ\text{C}$  Dicyclohexyl-chlorarsin ( $\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsCl}$ ), in guten Ausbeuten erhalten werden ( $\text{Kp}_1$  115–117 $^\circ\text{C}$ , farbloses Öl, zersetzt sich in Licht und Wärme unter Braunfärbung). Mit  $\text{LiAlH}_4$  ist daraus in ätherischer Lösung Dicyclohexylarsin,  $\text{Kp}_5$  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  $\text{CH}_3\text{J}$  zum  $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}]^+\text{J}^-$  ( $\text{Fp}$  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

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-(\text{CH}_2)_4-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Fp}$  122–123 $^\circ\text{C}$  bzw.

$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-(\text{CH}_2)_4-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ,  $\text{Fp}$  66 $^\circ\text{C}$ ,

dargestellt werden.

Mit  $1/2 \text{ J}_2$  reagiert  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsLi}$  zum  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  ( $\text{Fp}$  114–116 $^\circ\text{C}$ ). Aus  $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$  wird  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{Kp}_1$  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 Metallketyl-Lösungen erwiesen. Der Reaktionsmechanismus ist analog dem der Wechselwirkung der Alkaliphosphide mit Benzophenon<sup>2)</sup>.

Über die Umsetzung der Alkaliarsenide mit Schwermetallsalzen, mit anorganischen und organischen Säurechloriden sowie mit Epoxyden und Doppelbindungssystemen vom Typ des 1.1-Diphenyläthylens soll an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 31. Oktober 1960 [Z 10]

<sup>1)</sup> W. J. Jones, W. J. C. Dyke, G. Davies, G. C. Griffiths u. J. H. Webb, J. chem. Soc. [London] 1932, 2284. — <sup>2)</sup> K. Issleib u. A. Tzschach, 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

$\text{SOCl}_2$  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;  $\text{Fp}$  etwa 55 $^\circ\text{C}$  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  $\text{SOCl}_2$  mit Imidazol nach Abfiltrieren des Imidazol-hydrochlorids erhalten wird.

I reagiert bei Raumtemperatur mit Alkoholen und Phenolen zu Estern der schwefligen Säure (z. B. Dimentholester, 95 % Ausb.). Mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren entstehen bei Raumtemperatur unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung in ausgezeichneten Ausbeuten N-Acyl-imidazole (z. B. Adipinsäure-dimidazolid, 99 % Ausb.; p-tert. Butyl-benzoyl-imidazol, 83 % Ausb.). I kann somit ebenso wie N,N'-Carbonyl-di-imidazol<sup>1)</sup>, von dem es sich durch seine größere Reaktionsfähigkeit unterscheidet, als Reagens zur Synthese von Amidinen und Estern von Carbonsäuren verwendet werden. — I reagiert ferner mit Sulfonsäuren zu N-Sulfonyl-imidazolen<sup>2)</sup>.

Eingegangen am 14. November 1960 [Z 14]

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

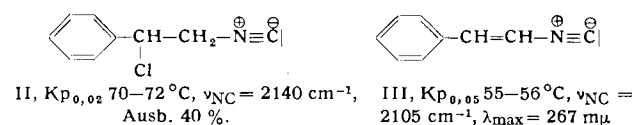
## Darstellung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten und $\beta$ -Keto-isonitrilen

Von Dr. ILSE HAGEDORN und Dipl.-Chem. H. ETTLING

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Im Laufe von Vorarbeiten für Synthesen des Lokalantibiotikums Xanthocillin<sup>1,2)</sup> wurde ein Weg zur Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isonitrilen gefunden.

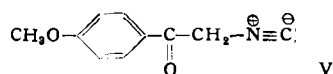
Man reduziert  $\omega$ -Formylamino-acetophenon (I) mit Natriumborhydrid zum Alkohol und spaltet aus der Formylamino-Gruppe Wasser ab. I. Ugi<sup>3)</sup> hat gefunden, daß diese bei der Konstitutionsaufklärung von Xanthocillin einmalig angewandte Reaktion<sup>1)</sup> eine allgemeine Darstellungsmethode für Isonitrile ist. Behandelt man I mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin nach Ugi, so erhält man  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylisonitril (II)



Durch Abspaltung von  $\text{HCl}$  mit  $\text{KOH}$  in Petroläther entsteht aus II quantitativ Styrylisonitril (III).

Auf gleiche Weise lassen sich, ausgehend von p-Methoxy- $\omega$ -formyl-amino-acetophenon (IV),  $\beta$ -(p-Methoxyphenyl)- $\beta$ -chlor-äthylisocyanid (nicht destillierbar,  $\nu_{\text{NC}}$  2140  $\text{cm}^{-1}$ ) und daraus durch Abspaltung von HCl mit KOH in Petroläther p-Methoxystyrylisocyanid (Kp<sub>0,04</sub> 80–81 °C,  $\nu_{\text{NC}}$  = 2105  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  = 285 m $\mu$ ) darstellen.

p-Methoxybenzoyl-methylisocyanid (V) gewinnt man direkt aus IV mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin



Fp 110–111 °C,  $\nu_{\text{NC}}$  = 2140  $\text{cm}^{-1}$ , 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]

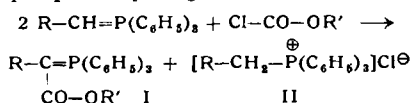
<sup>1)</sup> I. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 567 [1957]. — <sup>2)</sup> I. Hagedorn, U. Eholzer u. A. Lüttringhaus, Chem. Ber. 93, 1584 [1960]. — <sup>3)</sup> I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 [1960].

## 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

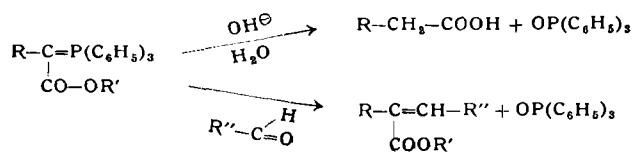


Triphenylphosphin-carboalkoxymethylene (I) neben Phosphoniumchloriden (II) (80–90 % d.Th.), aus denen das Ausgangs-ylid erneut bereit werden kann. Die bisher dargestellten Verbindungen I sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (R' in allen Fällen CH<sub>3</sub>):

Nr.	R	Fp °C	% Ausb.
1	H	164 <sup>1)</sup>	80
2	CH <sub>3</sub>	145 <sup>1)</sup>	95
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	125	88
4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	105	96
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	155	80

Tabelle 1

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



Eingegangen am 2. November 1960 [Z 11]

<sup>1)</sup> O. Isler, H. Guttman, 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.

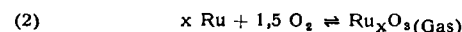
Platinmetalle geben bei hoher Temperatur in Sauerstoffatmosphäre gasförmige Oxyde. Mit Gleichgewichtsstudien sind bisher die Verbindungen IrO<sub>3</sub><sup>1,2)</sup>, PtO<sub>2</sub><sup>2,3)</sup>, RhO<sub>2</sub><sup>2,4)</sup>, OsO<sub>3</sub><sup>4)</sup> und OsO<sub>4</sub><sup>4)</sup> nachgewiesen worden.

Bei Mitführungsmessungen mit RuO<sub>2</sub> als Bodenkörper und in Sauerstoff-Atmosphäre bei 800 °C ist der Gleichgewichtsdruck des

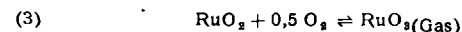
gasförmigen Rutheniumoxyds dem O<sub>2</sub>-Druck proportional. Das bedeutet, daß Reaktion (1) vor sich geht. Das bei Raumtempera-



tur metastabile Tetroxyd tritt hier also als Gleichgewichtspartner auf. Wird die Temperatur erhöht, so macht sich die gleichzeitige Bildung von RuO<sub>3</sub>(Gas) bemerkbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung (oder Herabsetzung von pO<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Atmosphäre konstanten Gesamtdrucks bei sonst festgelegten Bedingungen befindet, so ist die verflüchtigte Ru-Menge proportional pO<sub>2</sub><sup>1,5</sup>, entsprechend



Gl. (2). Ist der Draht dagegen mit RuO<sub>2</sub> bedeckt (1200 °C), so ist die Verflüchtigung proportional pO<sub>2</sub><sup>0,5</sup>; daraus folgt Gl. (3).



Alcock und Hooper<sup>3)</sup> schlossen aus Mitführungsmessungen mit Ruthenium und Sauerstoff, daß bei 1280 °C ein gasförmiges Monoxyd Ru<sub>x</sub>O auftritt. Ihre Deutung der Meßwerte trifft zu, wenn die Literaturangaben für den Sauerstoffdruck über Ru + RuO<sub>2</sub> richtig sind. Nach unseren Beobachtungen ist der Zerfallsdruck des festen RuO<sub>2</sub> jedoch erheblich kleiner als in der Literatur angegeben, so daß bei<sup>3)</sup> mit RuO<sub>2</sub> bedecktes Metall als Bodenkörper vorgelegen haben muß. Dann entspricht die beobachtete Proportionalität von pRu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> und pO<sub>2</sub><sup>0,5</sup> 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 Dioxid und Sauerstoff zuzuordnen.

Eingegangen am 9. November 1960 [Z 13]

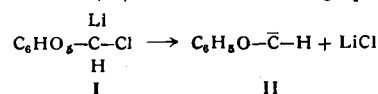
<sup>1)</sup> H. Schäfer u. H.-J. Heitlandt, Z. anorg. allg. Chem. 304, 249 [1960]. — <sup>2)</sup> H. Schäfer u. A. Tebben, ebenda 304, 317 [1960]. — <sup>3)</sup> C. B. Alcock u. G. W. Hooper, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 254, 551 [1960]. — <sup>4)</sup> R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram,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

## Phenoxy-carben

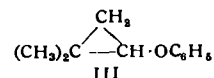
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF  
und cand. chem. A. LERCH

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

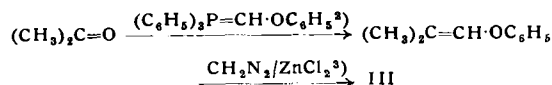
Lithium-chlormethyl-phenyl-äther (I), der durch Metallierung des Chlormethyl-phenyl-äthers mit Butyllithium erhältlich ist, geht bereitwillig  $\alpha$ -Eliminierung ein<sup>1)</sup>, wobei unter Bildung des Phenoxy-carbens (II) das Chlorid-Ion abgespalten wird.



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-phenoxy-cyclopropan (III) in rd. 50-proz. Ausbeute. III zeigt (wie die übrigen Phenoxy-cyclopropane) die erwartete IR-Absorption im



1025  $\text{cm}^{-1}$ -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]

<sup>1)</sup> Vgl. auch U. Schöllkopf u. M. Eisert, Angew. Chem. 72, 349 [1960]. — <sup>2)</sup> G. Wittig u. K. Krück, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Dr. G. Wittig für die Vorschrift zur Darstellung des Reagens. — <sup>3)</sup> G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Angew. Chem. 72, 652 [1960].