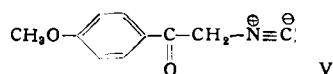


Auf gleiche Weise lassen sich, ausgehend von p-Methoxy- $\omega$ -formyl-amino-acetophenon (IV),  $\beta$ -(p-Methoxyphenyl)- $\beta$ -chlor-äthylisocyanid (nicht destillierbar,  $\nu_{\text{NC}}$  2140  $\text{cm}^{-1}$ ) und daraus durch Abspaltung von HCl mit KOH in Petroläther p-Methoxystyrylisocyanid (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]

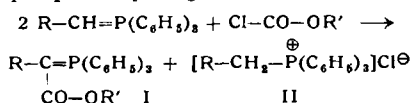
<sup>1)</sup> I. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 567 [1957]. — <sup>2)</sup> I. Hagedorn, U. Eholzer u. A. Lüttringhaus, Chem. Ber. 93, 1584 [1960]. — <sup>3)</sup> I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 [1960].

## 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

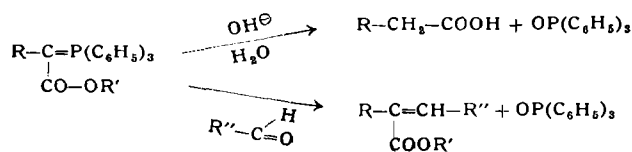


Triphenylphosphin-carboalkoxymethylene (I) neben Phosphoniumchloriden (II) (80–90 % d.Th.), aus denen das Ausgangs-ylid erneut bereit werden kann. Die bisher dargestellten Verbindungen I sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (R' in allen Fällen CH<sub>3</sub>):

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.

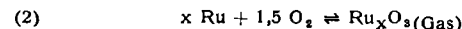
Platinmetalle geben bei hoher Temperatur in Sauerstoffatmosphäre gasförmige Oxyde. Mit Gleichgewichtsstudien sind bisher die Verbindungen IrO<sub>3</sub><sup>1,2)</sup>, PtO<sub>2</sub><sup>2,3)</sup>, RhO<sub>2</sub><sup>2,4)</sup>, OsO<sub>3</sub><sup>4)</sup> und OsO<sub>4</sub><sup>4)</sup> nachgewiesen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

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

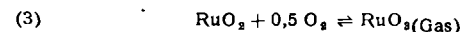
gasförmigen Rutheniumoxyds dem O<sub>2</sub>-Druck proportional. Das bedeutet, daß Reaktion (1) vor sich geht. Das bei Raumtempera-



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]

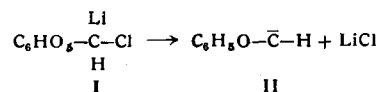
<sup>1)</sup> H. Schäfer u. H.-J. Heitlandt, Z. anorg. allg. Chem. 304, 249 [1960]. — <sup>2)</sup> H. Schäfer u. A. Tebben, ebenda 304, 317 [1960]. — <sup>3)</sup> C. B. Alcock u. G. W. Hooper, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 254, 551 [1960]. — <sup>4)</sup> R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram,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

## Phenoxy-carben

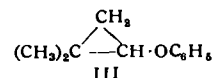
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF  
und cand. chem. A. LERCH

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

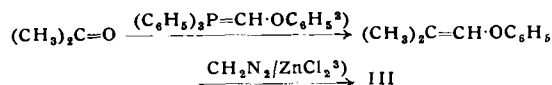
Lithium-chlormethyl-phenyl-äther (I), der durch Metallierung des Chlormethyl-phenyl-äthers mit Butyllithium erhältlich ist, geht bereitwillig  $\alpha$ -Eliminierung ein<sup>1)</sup>, wobei unter Bildung des Phenoxy-carbens (II) das Chlorid-Ion abgespalten wird.



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].