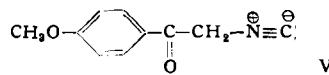


Auf gleiche Weise lassen sich, ausgehend von p-Methoxy- ω -formyl-amino-acetophenon (IV), β -(p-Methoxyphenyl)- β -chlor-äthylisonitril (nicht destillierbar, ν_{NC} 2140 cm⁻¹) und daraus durch Abspaltung von HCl mit KOH in Petroläther p-Methoxystyrylisomitril ($K_{p,0,04}$ 80–81 °C, ν_{NC} = 2105 cm⁻¹,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

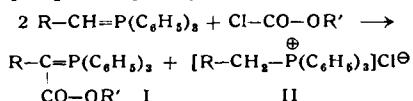
¹⁾ J. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 567 [1957]. — ²⁾ J. Hagedorn, U. Eholzer u. A. Lüttringhaus, Chem. Ber. 93, 1584 [1960]. — ³⁾ J. Ugli u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 [1960].

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

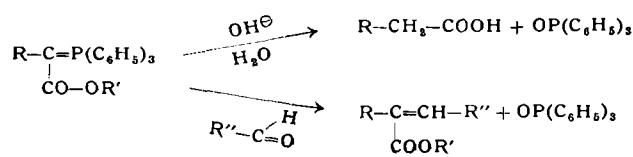


Triphenylphosphin-carboalkoxymethylene (I) neben Phosphoniumchloriden (II) (80–90 % d.Th.), aus denen das Ausgangsylid erneut bereitet werden kann. Die bisher dargestellten Verbindungen I sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (R' in allen Fällen CH_3):

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.

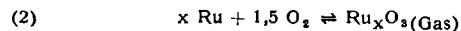
Platinmetalle geben bei hoher Temperatur in Sauerstoffatmosphäre gasförmige Oxyde. Mit Gleichgewichtsstudien sind bisher die Verbindungen IrO_3 ^{1,3)}, PtO_2 ^{2,3)}, RhO_2 ³⁾, OsO_3 ⁴⁾ und OsO_4 ⁴⁾ nachgewiesen worden.

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

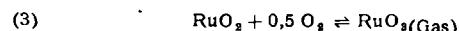
gasförmigen Rutheniumoxyds dem O_2 -Druck proportional. Das bedeutet, daß Reaktion (1) vor sich geht. Das bei Raumtemperatur



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]

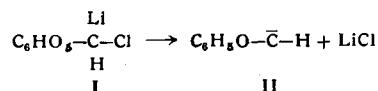
¹⁾ H. Schäfer u. H.-J. Heitland, Z. anorg. allg. Chem. 304, 249 [1960]. — ²⁾ H. Schäfer u. A. Tebben, ebenda 304, 317 [1960]. — ³⁾ C. B. Alcock u. G. W. Hooper, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 254, 551 [1960]. — ⁴⁾ R. T. Grimley, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 33, 308 [1960].

Phenoxy-carben

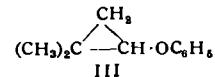
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF
und cand. chem. A. LERCH

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

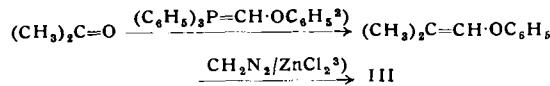
Lithium-chlormethyl-phenyl-äther (I), der durch Metallierung des Chlormethyl-phenyl-äthers mit Butyllithium erhältlich ist, geht bereitwillig α -Eliminierung ein¹⁾, wobei unter Bildung des Phenoxy-carbens (II) das Chlorid-Ion abgespalten wird.



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].