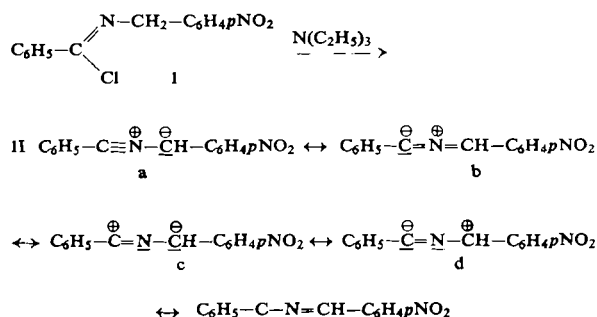


### 1.3-Dipolare Additionen mit Nitril-yliden

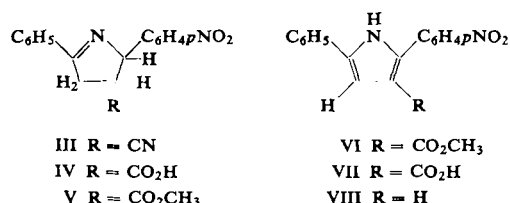
Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Stangl, Dr. H. J. Sturm und H. Wagenhofer

Institut für Organische Chemie der Universität München

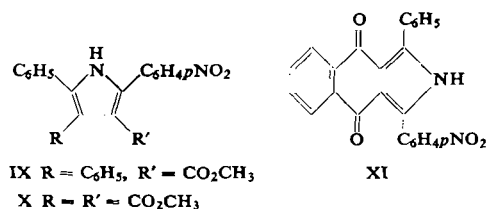
Nitril-ylide sind oktett-stabilisierte 1.3-Dipole mit Doppelbindung [1]. Das erste Nitril-ylid erhielten wir durch HCl-Abspaltung aus dem Imidchlorid I mit Triäthylamin bei 0–20 °C, wobei unter Abspaltung von Triäthylammoniumchlorid eine tiefviolette Lösung von II (a–e) entsteht.



II ist nicht isolierbar, läßt sich aber leicht mit Dipolarophilen abfangen. In Gegenwart von Acrylnitril gelangt man unter Verschwinden der violetten Farbe zu 86 % zweier diastereomerer  $\Delta^1$ -Pyrroline III, die mit 40-proz. Schwefelsäure ein



und dieselbe Carbonsäure IV liefern. Deren Methylester ist identisch mit dem aus Methylacrylat und II zu 58 % isolierten Addukt V. Chloranil dehydriert V zu 92 % des Pyrrolderivats VI (NH bei 3205/cm); die gleiche Verbindung entsteht zu 64 % bei der 1.3-Addition von II an Propiolsäure-methylester. VI läßt sich über die Carbonsäure VII in das rote 2-[p-Nitrophenyl]-5-phenyl-pyrrol (VIII) überführen. Dessen

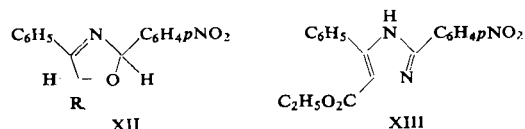


unabhängige Synthese gelang über die strukturell gesicherte 4-Carbonsäure, die mit VII nicht identisch ist. Bei VII muß es sich also um die 3-Carbonsäure handeln, womit die Orientierung in III–VI festgelegt ist.

Anlagerung von II an Phenyl-propiolsäureester oder Acetylen-dicarbonsäureester gibt IX und X (49 %). Das Addukt an Acenaphthylen (37 %) hat noch  $\Delta^1$ -Pyrrolin-Charakter, während aus II und überschüssigem 1.4-Naphthochinon das aromatische XI (CO-Bande 1658/cm) erhalten wird.

Auch die Aldehydgruppe ist ein geeigneter Dipolarophil gegenüber II. Mit Benzaldehyd oder Acetaldehyd gelangt man zu 63 % bzw. 37 % der  $\Delta^3$ -Oxazoline XII (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder CH<sub>3</sub>), deren Dehydrierungsprodukte mit eindeutig synthetisierten

Oxazolen übereinstimmen. Das Orientierungsverhalten bei der Bildung von III, V, VI und XII wird mit den Grenzformeln II b und d symbolisiert.



An die Nitrilgruppe des Cyanameisensäure-äthylesters addiert sich II zum Imidazol-Derivat XIII. Bei den 1:1-Addukten von II an Schwefelkohlenstoff bzw. an  $\alpha$ -Dithionaphthoesäure-methylester steht die Sicherung der Additionsrichtung noch aus; das letztere spaltet spontan CH<sub>3</sub>SH ab unter Bildung eines Thiazol-Abkömmlings.

Auf die 1.3-Dipolare Addition von II an Nitrosobenzol folgt eine 1.3-Eliminierung; 38 % C-[p-Nitrophenyl]-N-phenylnitron werden isoliert.

Analoge Additionen wurden mit dem Nitril-ylid aus p-Methoxy-benzoesäure-[p-nitrobenzylimid]-chlorid ausgeführt; auch die phenyl-konjugierte Doppelbindung des 1.2-Dihydronaphthalins nimmt das Ylid auf.

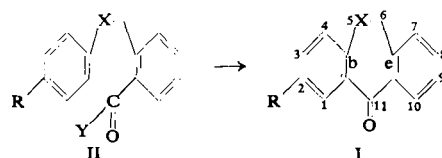
Eingegangen am 16. November 1961 [Z 173]

### Neuartige heterocyclische Ringsysteme

Von Dr. K. Stach und Dr. H. Spingler

Chemische Forschungslaboratorien der C. F. Boehringer u. Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof

Die Synthese von Dibenzo-[b,e]-oxepin-11-on (I, X = O, R = H) bzw. Dibenzo-[b,e]-thiepin-11-on (I, X = S, R = H) und ihrer in 2-Stellung substituierten Derivate gelang in glatter Reaktion und sehr guten Ausbeuten durch Dehydratisierung der o-(Phenoxymethyl)-benzoesäuren (II, X = O, Y = OH) mit Polyphosphorsäureestern (hergestellt aus Phosphorpentoxid in Äthanol [1]) bzw. der o-(Phenylmercapto-methyl)-benzoesäuren (II, X = S, Y = OH) mit Polyphosphorsäure bei 100–150 °C und einer Reaktionszeit von etwa 30 Minuten.



Interessanterweise erhält man die Dibenzo-[b,e]-oxepin-11-one in guten Ausbeuten auch durch einfaches Erwärmen der

	R	Konden-sations-mittel	Reaktions-temp. °C	Ausb. %	Kp mm/°C	Fp °C
I, X = O	H	Poly-phosphor-säureester	100–110	85,5	0,2/142–145	71–72
	CH <sub>3</sub>		100–110	82,0	—	108–109
	OCH <sub>3</sub>		130–140	81,0	0,05/158–162	93–94
	Cl		130–140	71,5	0,5/162–166	126–127
I, X = S	H	Poly-phosphor-säure	100–110	84,5	0,03/162–165	86–88
	CH <sub>3</sub>		100–110	86,5	0,2/167–175	119–120
	Cl		130–140	81,0	0,2/175–181	133–134

entspr. o-(Phenoxymethyl)-benzoylchloride (II, X = O, Y = Cl), welche leicht aus den Säuren mit Thionylchlorid erhalten werden können.

Die als Ausgangsstoffe benötigten o-(Phenoxymethyl)- bzw. o-(Phenyl-mercapto)-benzoesäuren werden durch Umsetzung von  $\omega$ -Brom-o-toluylbromid [2] mit dem Natriumsalz der entspr. Phenole bzw. Thiophenole und anschließende Verseifung gewonnen.

Mit Ketonreagentien lassen sich die Dibenzo-[b,e]-oxepinone bzw. Dibenzo-[b,e]-thiepinone nicht umsetzen, geben aber

[1] R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); Proc. chem. Soc. [London] 1961, 357.

mit Grignard-Verbindungen, wie z. B.  $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Carbinole, die relativ leicht Wasser abspalten. Die erhaltenen basischen Propyliden-Verbindungen können auf übliche Weise hydriert werden.

Eingegangen am 17. November 1961 [Z 172]

[1] T. Mukaiyama u. T. Hata, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 99 (1961).

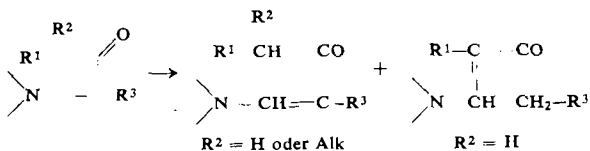
[2] W. Davies u. W. H. Perkin jr., J. Chem. Soc. (London) 121, 2203 (1922).

## Abfangen von Ketenen durch Cycloaddition an Enamine

Von Doz. Dr. G. Opitz, cand. chem. M. Kleemann und cand. chem. F. Zimmermann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

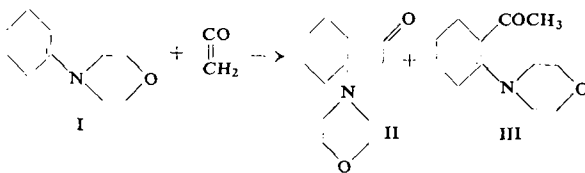
Die Synthese [1–3] von 3-Dialkylamino-cyclobutanon-Derivaten durch Cycloaddition von Ketenen an Enamine gelingt auch mit in situ erzeugten Ketenen. Besonders einfach ist es, die ätherische Lösung eines Carbonsäurechlorids ( $\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{COCl}$ ) in das Gemisch aus Enamin und Triäthylamin zu tropfen. Die vom Triäthylamin-hydrochlorid befreite Lösung enthält die Cyclobutanon-Base. So lassen sich Ketene abfangen, die in monomerer Form schwierig oder bisher gar nicht zugänglich sind, z. B. Methylketen, Isopropylketen, Butylketen, Phenylketen, Phenoxyketen, Acetoxylketen, Chlorketen.



Als Basen eignen sich tert. Enamine aus mono- und disubstituierten Acetaldehyden. Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen erleiden beim Erhitzen Ringöffnung zu vinylogenen Carbonsäureamiden, während die nicht-enolisierbaren Ringbasen thermisch beständig sind.

amin gebildete 2-Äthyl-3-piperidino-cyclobutanon und das 2-Äthyl-3-piperidino-4-methyl-cyclobutanon aus 1-Piperidino-buten und Propionylchlorid/Triäthylamin. Weitere Cyclobutanon-Basen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Ringbasen zeigen im IR-Spektrum eine scharfe Carbonylbande bei  $1766\text{--}1781\text{ cm}^{-1}$ . Bei der Reaktion von 1-Morpholino-cyclohexen (I) mit Keten ist die Bildung der bicyclischen Cyclobutanon-Base II IR-spektroskopisch nachweisbar. Als Hauptprodukt findet man 1-Morpholino-2-acetylcyclohexen (III), das auch bei der Ringöffnung von II entsteht.



Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen reagieren unter Amin-Eliminierung zu Cyclobutenon-Derivaten.

Eingegangen am 24. November 1961 [Z 176]

[1] G. Opitz, H. Adolph, M. Kleemann u. F. Zimmermann, Angew. Chem. 73, 654 (1961).

[2] R. H. Hasek u. J. C. Martin, J. org. Chemistry, im Druck.

[3] G. A. Berchtold, Privatmitteilung durch [2].

## Verwendung von Paraffinöl bei der Herstellung von schwerem Ammoniak aus Magnesiumnitrid

Von Inge Melczynski [1]

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Ammoniak kann man aus  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  durch portionsweises Eintragen des letzteren in Wasser darstellen. Zur Herstellung von  $\text{ND}_3$  ist auch die Einwirkung von Wasserdampf auf  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  beschrieben worden [2]. Zur Darstellung größerer Mengen schweren Ammoniaks hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  in Paraffinöl zu suspendieren und schweres Wasser auf diese Suspension einwirken zu lassen. Das Verfahren kann folgendermaßen ausgeführt werden:

125–150 g  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  werden mit 500–600 cm<sup>3</sup> Paraffinöl in einem Zweiliterkolben gut vermischt. Während die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt wird, fügt man aus einem Tropftrichter tropfenweise Wasser hinzu. Um die Reaktion in Gang zu bringen, muß am Anfang eine größere Menge Wasser zugegeben werden (ca. 8 cm<sup>3</sup>). Die Suspension erwärmt sich und fördert dadurch das Schäumen des Paraffins. Diese Wirkung kann zum Teil ausgeschaltet werden, wenn man die Flüssigkeit mit hohlen Glaskugeln bedeckt (Ø 2–3 cm). Wasserdampf wird durch einen Rückflußkühler und ein oder zwei Kühlfallen (–25°C) zurückgehalten. Das  $\text{ND}_3$  wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Es ist zweckmäßig, ein Überdruckmanometer anzubringen, um plötzliche Druckschwankungen auszugleichen. Geht man von käuflichem  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  aus, so kann das als Verunreinigung auftretende  $\text{PH}_3$  durch Überleiten über einen reduzierten Ammoniak-Katalysator entfernt werden.

Eingegangen am 29. November 1961 [Z 174]

[1] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, Bd. 1.

Enamin: 1-Morpholino-isobuten

Säurechlorid	Cyclobutanon	Fp [°C]	Ausbeute [%]
Propionyl-	2.2.4-Trimethyl-3-morpholino-	38–39	
Chloracetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-chlor-	80–81	30
Phenoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenoxy-	112–113	53
Acetoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-acetoxy-	95–96	50
Phenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenyl-		
Isobutyryl-	2.2.4.4-Tetramethyl-3-morpholino-	Kp <sub>0,4</sub>	
		83–85	
Diäthylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4.4-diäthyl-	39–40	25
Diphenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4.4-diphenyl-		

Enamin: 1-Piperidino-isobuten

Phenoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-phenoxy-	82–83	78
Isovaleryl-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-isopropyl-		
Capronsäure-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-butyl-		
Stearinsäure-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-hexadecyl-		

Enamin: 1-Pyrrolidino-isobuten

Propionyl-	2.2.4-Trimethyl-3-pyrrolidino-	Kp <sub>2</sub>	
Äthyl-butyl-	2.2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-äthyl-4-butyl-	111–113	30
acetyl-			

Tabelle 1. Synthese von Cyclobutanon-Basen aus Enaminen und Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin

Aus 1-Piperidino-propen entsteht mit Keten bzw. Acetylchlorid/Triäthylamin 2-Methyl-3-piperidino-cyclobutanon, das schon beim Stehenlassen in ein Gemisch aus 1-Piperidino-1-penten-3-on und 1-Piperidino-2-methyl-butenon übergeht. Analog verhalten sich das mit Propionylchlorid/Triäthylamin gebildete 2.4-Dimethyl-3-piperidino-cyclobutanon, das aus 1-Piperidino-buten und Keten bzw. Acetylchlorid/Triäthyl-

## Darstellung von Trisilylphosphin

Von Dr. E. Amberger und H. Boeters

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Monobromsilan mit Kaliumphosphordihydrid im Molverhältnis 1:1 bildet sich in 55-proz. Ausbeute Trisilylphosphin:

