

So erhielten wir aus Crotonsäure-äthylester (II, R' = CH₃, R'' = CO₂C₂H₅) und Triphenylphosphin-äthylen (I, R = CH₃) 1,2-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäureäthylester-3 (IV, R = R' = CH₃, R'' = CO₂C₂H₅, Ausb. 91 %) vom Kp 167 °C und Triphenylphosphin (Weg a) und aus Benzoylacrylsäuremethylester (II, R' = CO₂CH₃, R'' = C₆H₅CO) und Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (I, R = CO₂CH₃) das Triphenylphosphin-[(1-carbomethoxy-2-benzoyl)-äthyl]-carbomethoxymethylen (V, R = R' = CO₂CH₃, R'' = C₆H₅CO, Ausb. 92 %) vom Fp 187 °C (Weg b).

Eingegangen am 22. Januar 1962 [Z 205]

[1] R. Mechoulam u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958).

Pentamethyl-cyclopentadienyl-titantrichlorid

Von Dr. H. Röhl, Dr. E. Lange, Dr. Th. Gößl und Dr. G. Roth

Chemische Werke Hüls AG., Anorganische Abteilung Marl, Krs. Recklinghausen

Pentamethyl-cyclopentadienyl-titantrichlorid (I) kann aus TiCl₄ und Buten-1, Buten-2, Isobuten, Penten (Gemisch von Isomeren), Diisobuten, Tetrapropen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Man arbeitet bei einem Molverhältnis von TiCl₄ zu Kohlenwasserstoff von 1:2 bis 1:5 bei 300 °C und 30 bis 60 atü. Nach etwa 2 h kühlte man ab und entspannt. Das entweichende Gasgemisch besteht bei Verwendung von Isobuten aus Wasserstoff, Methan, Äthan, Propan, n-Butan, Isobutan, Butenen und Chlorwasserstoff. Das flüssige Reaktionsprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum aufgearbeitet. Als Fraktion 1 fällt nicht umgesetztes TiCl₄, als Fraktion 2 ein Gemisch von Oligomeren der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und deren Spalt- bzw. Umlagerungsprodukten und als Fraktion 3 (Siedebereich 190 bis 220 °C bei 4 bis 7 Torr) die titanorganische Verbindung I neben höheren, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffen in 20 bis 30 % Ausbeute an. I kann durch Kristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gereinigt werden.

I, rotorange Kristalle, Fp ~ 200 °C, ist in Lösung monomer. Es ist gegenüber Feuchtigkeit stabil und kann ohne Abspaltung des Titans mit Wasser, Säuren und Laugen erwärmt werden. In wäßrig-alkalischen Lösungen werden nur die Halogen-Atome abhydrolysiert. Es entstehen gelbe, feste Polymerverbindungen [C₁₀H₁₅TiO(OH)_n] mit n = 4 bis 6, die in organischen Lösungsmitteln, bes. Tetrahydrofuran, löslich sind. Partielle Hydrolyse führt zu [C₁₀H₁₅TiOCl]_n. Die halogenhaltigen Verbindungen lassen sich zu Alkoxytitanaten C₁₀H₁₅Ti(OR)₃ und C₁₀H₁₅TiO(OR) verestern (R = aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff-Rest). Umesterungen mit höheren Alkoholen sind leicht möglich.

Das IR-Spektrum weist auf CH₃-Gruppen hin. Die magnetische Kernresonanz zeigt für I einen einheitlichen Protonentyp. Es wird ein fünffach methylierter Cyclopentadienyl-Ring wahrscheinlich gemacht, der mit dem Metallatom einen π-Komplex bildet, in Analogie zum Cyclopentadienyl-titantrichlorid [1]. Als Pyrolyseprodukte von [C₁₀H₁₅TiO(OH)_n] sind im UV-, IR- und Massenspektrum (u. a. C₁₀H₁₄ und C₁₀H₁₆) Olefin-Kohlenwasserstoffe mit starker Verzweigung (CH₃-Gruppen) und konjugierten Doppelbindungen erkennbar.

Eingegangen am 23. Januar 1962 [Z 204]

[1] C. L. Sloan u. W. A. Barber, J. Amer. chem. Soc. 81, 1364 (1959).

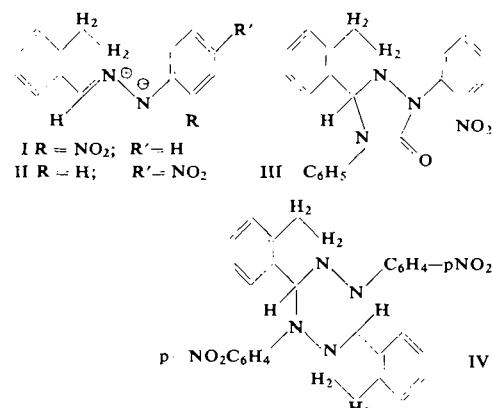
Die Nitrogruppe als 1,3-Dipol bei Cycloadditionen

Von Dr. R. Grashey [1]

Institut für Organische Chemie der Universität München

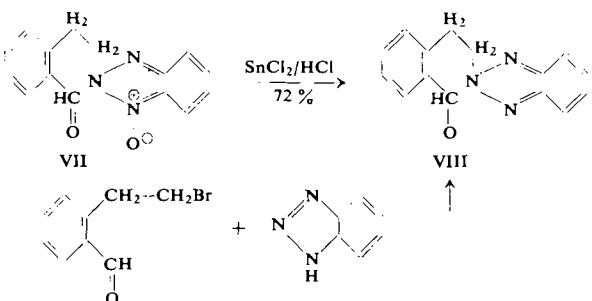
Die Umsetzung von Azomethin-iminen der 3,4-Dihydro-isochinolin-Reihe mit Mehrfachbindungen führt zu 5-gliedrigen Heterocyclen [2]. Aus 2-(o-Nitro-phenylamino)-3,4-di-

hydro-isochinolinium-bromid wird durch Pyridin der 1,3-Dipol I freigesetzt, der sich mit Phenylisocyanat in situ quantitativ zum Addukt III vereinigt. Während II in Abwesenheit von Dipolarophilen zum gelben Hexahydrotetrazin-Derivat



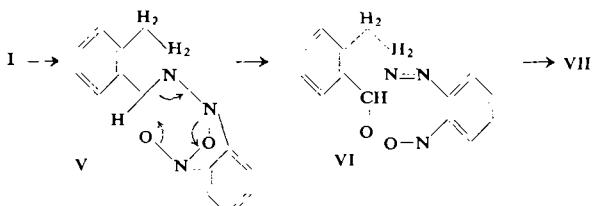
IV dimerisiert, geht I zu 86 % in ein nahezu farbloses Isomeres über, das im IR-Spektrum keine Nitrogruppe, aber eine Carbonyl-Funktion zeigt; das Reduktionsvermögen verrät einen Aldehyd.

Die aus einer Vermutung über den Chemismus erschlossene Formel VII für das Umwandlungsprodukt wurde bewiesen: Durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid ließ sich der Aminoxyd-Sauerstoff entfernen; VIII wurde unabhängig synthetisiert durch Alkylierung von Benzotriazol mit o-(β-Bromäthyl)-benzaldehyd in Gegenwart von Dicyclohexyl-äthyl-



amin. Dabei konnte VIII von dem ebenfalls gebildeten, am N-1 alkylierten Isomeren auf Grund seiner geringeren Basizität getrennt werden.

Der Umlagerung dürfte eine intramolekulare Addition der o-ständigen Nitrogruppe als 1,3-Dipol [2] vorausgehen. Auf die Bildung des Brückenringes V folgt eine cyclische Elektronenverschiebung zu VI; die Wechselwirkung der Nitroso- und Azogruppe führt dann in bekannter Weise [3] zum Benzotriazol-oxyd VII.



Analog erhält man bei der thermischen Zersetzung von 1-Äthoxy-2-(2',4'-dinitro-phenylamino)-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin sowie durch Umsetzung von 2-(2',4'-Dinitro-phenylamino)-3,4-dihydro-isochinolinium-bromid mit tert. Base bei etwa 70 °C in fast quantitativer Ausbeute den Nitro-Abkömmling von VII.

Eingegangen am 26. Januar 1962 [Z 206]

[1] Nach einem Vortrag auf der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung, München, 25.–27. 5. 1961.

[2] R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960); R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

[3] E. Bamberger u. R. Hübner, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3822 (1903).