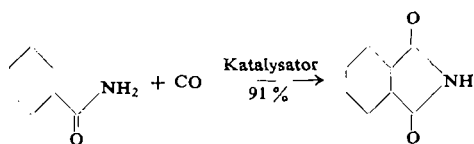


Bei länger-kettigen Carbonsäureamiden tritt teilweise Isomerisierung ein. So entsteht aus Crotonamid neben 68 % α -Methylsuccinimid 19 % Glutarimid. Alicyclische ungesättigte Carbonsäureamide reagieren zu bicyclischen Imiden.



Cyclohexen-carbonsäureamid gibt Hexahydro-phthalsäureimid in 91 % Ausbeute.

Eingegangen am 19. März 1962 [Z 239]

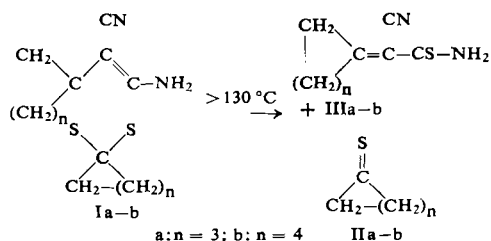
Einfache Synthese monomerer Thioketone

Schwefel-Heterocyclen, X [1]

Von Prof. Dr. Roland Mayer und Dipl.-Chem. J. Jentzsch

Institut für Organische Chemie der T. U. Dresden

Die uns jetzt präparativ sehr einfach zugänglichen geminalen Dithiole [2] reagieren nahezu quantitativ mit Malonsäuredinitril zu den neuartigen 1,3-Dithia-cyclohexenen-(4) [1] (Ia-b). Diese zerfallen oberhalb ihres Fp vollständig in das jeweilige Thioketon (IIa-b) und in das entsprechende Thio-säureamid (IIIa-b).



Die relativ unbeständigen, monomeren, tiefroten und unangenehm riechenden Thioketone werden abdestilliert, wobei sie sofort in hoher Reinheit mit 70–90-proz. Ausbeute anfallen. Das bei 56 °C/11 Torr siedende Cyclopentanthion (IIa) wird aus Ia (Fp 105–107 °C) bei 130 °C, das bei 74 °C/11 Torr destillierende Cyclohexanthion (IIb) aus Ib (Fp 118 °C) bei 135 °C erhalten.

Durch Analyse, Derivate, Spektren und Folgereaktionen wurden die Thioketone und die Thioamide charakterisiert. Das IR-Spektrum von IIa stimmt mit einem von uns auf anderem Wege [3] erhaltenen Cyclopentanthion überein.

Die hier im Prinzip geschilderte Spaltung ist in weiten Grenzen variabel und von uns bearbeitet. Die spektralen Daten der nunmehr zugänglichen monomeren Thioketone und deren Eigenschaften werden ausführlich anderenorts beschrieben.

Eingegangen am 9. März 1962 [Z 234]

[1] IX. Mitteil.: J. Jentzsch u. R. Mayer, J. prakt. Chem., im Druck.

[2] J. Jentzsch, J. Fabian u. R. Mayer, Chem. Ber., im Druck.

[3] R. Mayer u. P. Barthel, Chem. Ber. 93, 428 (1960); nachgearbeitet und strukturell gesichert: G. Wenschuh, Dissertation T. U. Dresden, noch nicht abgeschlossen.

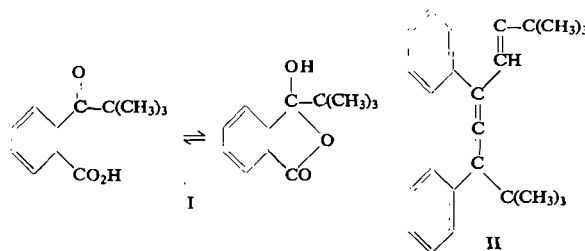
Zur Struktur optisch-aktiver Kumulene [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Bernhard Schulz

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Aus dem in der Literatur als 1,5-Di-tert.-butyl-1,5-diphenylpentatetraen [2] beschriebenen Kohlenwasserstoff (Fp 100 bis 101 °C) haben wir durch oxydativen Abbau o-Trimethylacetyl-benzoesäure (I) erhalten. Diese Ketosäure vom Fp

119 °C (Mischprobe, IR-Spektren) ließ sich auch aus Phthalsäureanhydrid und tert.-Butyl-magnesiumbromid in guter Ausbeute gewinnen.



Der genannte Kohlenwasserstoff ist demnach ein unter Cyclisierung entstandenes Isomeres des erwarteten Kumulens; sehr wahrscheinlich [3] das Indenderivat II.

Mit Formel II vereinbar sind die Aufnahme von 3 Mol H₂ bei der katalytischen Hydrierung [2] und die starke IR-Bande bei 1940 cm⁻¹. Die Existenz optischer Antipoden [2] von Kumulenen des Typs II, deren Stabilität für Pentatetraene überraschend war [4], entspricht den Verhältnissen bei bekannten Allenen; sie bedeutet nicht eine experimentelle Verwirklichung der Voraussage von J. H. van't Hoff, wonach geeignet substituierte Pentatetraene in einer D- und L-Form existieren sollten.

Eingegangen am 20. März 1962 [Z 243]

[1] Über Kumulene, XIV.–XIII. Mitt.: R. Kuhn u. H. Fischer, Chem. Ber. 94, 3060 [1961].

[2] M. Nakagawa, K. Shingu u. K. Naemura, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 22, 802.

[3] Vgl. dazu K. Brand et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1987 (1921); 54, 2007 (1921); 57, 846 (1924); J. prakt. Chem. 115, 335 (1927); 115, 351 (1927).

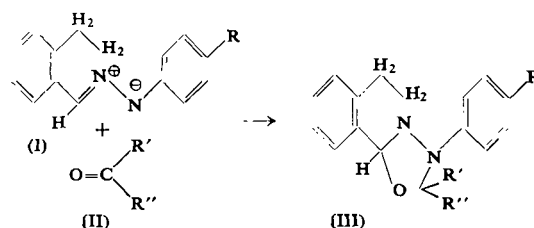
[4] Bis heute ist noch kein monomeres Pentatetraen erhalten worden; vgl. R. Kuhn u. H. Fischer, Chem. Ber. 92, 1849 (1959); R. Kuhn, H. Fischer u. F. A. Neugebauer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Synthese von 1,3,4-Ox Diazolidinen durch 1,3-Dipolare Addition von Azomethin-iminen an Carbonyl-Verbindungen

Von Dr. R. Grashey und cand. chem. K. Adelsberger

Institut für Organische Chemie der Universität München

Azomethin-imine der 3,4-Dihydro-isochinolin-Reihe (I) bilden mit Alkenen, Alkinen sowie CN- oder CS-Doppelbindungen 5-gliedrige Heterocyclen [1]. Mit Carbonyl-Verbindungen als Dipolarophilen erhält man in guten Ausbeuten 1,3,4-Ox Diazolidine (III) (Tabelle 1). Abkömmlinge dieses Ringsystems wurden bislang nicht beschrieben.



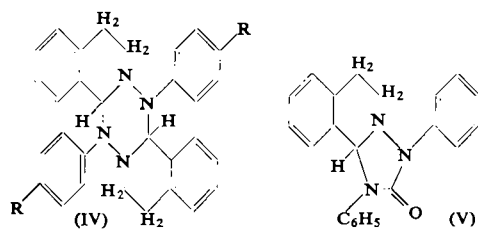
Zweckmäßig erzeugt man I in situ durch Dissoziation der Hexahydro-tetrazine IV bei 50–80 °C. Die Umsetzung gelingt mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden; unter den Ketonen reagierte Mesoxalester.

Saure Hydrolyse von III führt glatt zur Carbonyl-Verbindung II und dem I entspr. Hydrazoniumsalz. Die Addukte III sind thermolabil und zerfallen in Umkehrung ihrer Bildungsweise. So erhält man aus III (R = H; R' = C₆H₄p-NO₂; R'' = H) mit Phenylisocyanat bei 100 °C 94 % des Isocyanat-Addukts V. Die Einstellung eines Gleichgewichts III \rightleftharpoons I + II

R	R'	R''	% Ausb.
H	H	H	88
H	CH ₃	H	79
H	CCl ₃	H	84
NO ₂	CCl ₃	H	99
H	C ₆ H ₅	H	93
H	C ₆ H ₄ p-OCH ₃	H	92
H	C ₆ H ₄ o-Cl	H	90
H	C ₆ H ₄ p-Cl	H	92
H	C ₆ H ₄ p-NO ₂	H	84
H	2-Pyridyl	H	98
H	4-Pyridyl	H	87
H	2-Furyl	H	85
H	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	88
NO ₂	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	98
H	COOC ₂ H ₅	H	93
NO ₂	COOC ₂ H ₅	H	100

Tabelle 1. Dargestellte 1.3.4-Ox Diazolidine

gibt sich auch durch Thermochromie zu erkennen; beim Erwärmen in inerten Lösungsmitteln tritt die für I charakteristische rotbraune bis tiefrote Farbe auf. Vor allem die Addukte mit R = NO₂ sind so labil, daß ihre Reindarstellung nur in Ausnahmefällen gelang. Diese Befunde lehren, daß 1.3-Dipolare Additionen grundsätzlich reversibel sind.



Soweit nicht R' und R'' zusätzliche Carbonyl-Funktionen enthalten, sind die IR-Spektren von III frei von Carbonyl-Banden. Das Ox Diazolidin III (R = R' = R'' = H) wurde mit LiAlH₄ zum 2-(Phenyl-methyl-amino)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (95 %) reduziert, das unabhängig synthetisiert wurde.

Eingegangen am 24. März 1962 [Z 245]

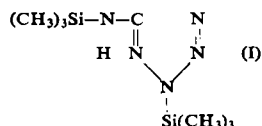
[1] R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leittermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960); R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

Darstellung von Trimethyl-silylazid

Von Prof. Dr. L. Birkofer, Dr. A. Ritter und Dipl.-Chem. P. Richter [1]

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

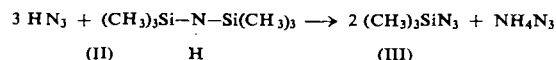
Durch Thermolyse des 1 N-Trimethylsilyl-amino-N-trimethylsilyl-tetrazols (I)



welches wir aus 1-Amino-tetrazol durch Kochen mit Hexamethyldisilazan, (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ (II), in 60 % Ausbeute als weiße, in Prismen kristallisierende Verbindung erhalten konnten (Fp 69–70 °C), gelang es erstmals, ein Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure mit einem siliciumorganischen Rest, das Trimethylsilylazid (CH₃)₃SiN₃ (III), zu synthetisieren. III ist eine wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp₇₆₀ 92–93 °C).

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist das Produkt thermisch bemerkenswert stabil, was uns ein Hinweis auf eine rein organischen Aziden gegenüber erhöhte Mesomerie-stabilisierung zu sein scheint.

Ein Versuch, III aus wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure und II zu synthetisieren



führte in 62 % Ausbeute zu dem gewünschten Produkt, welches mit dem durch Thermolyse von I entstandenen völlig identisch war.

Die Thermolyse von I liefert neben III das von J. Pump und U. Wannagat [2] als auch von uns [3] beschriebene Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid (CH₃)₃Si-N=C=N-Si(CH₃)₃.

Eingegangen am 23. März 1962 [Z 244]

[1] 14. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; 13. Mitteil.: L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] Angew. Chem. 74, 117 (1962).

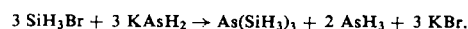
[3] L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters, im Druck.

Darstellung und Eigenschaften von Trisilylarsin

Von Dr. E. Amberger und H. Boeters

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Monobromsilan mit Kaliumarsenidhydrid im Molverhältnis 1:1 bildet sich in 48-proz. Ausbeute Trisilylarsin:



Dazu werden die Reaktionspartner zusammen mit dem zunächst eingefrorenen Reaktionsmedium Dimethyläther langsam erwärmt. Die Reaktion beginnt bei –122 °C; sie ist bei –38 °C (nach 2 h) beendet. Arsin, Äther und nicht umgesetztes Silylbromid werden durch Hochvakuumdestillation vom Trisilylarsin abgetrennt.

Trisilylarsin ist bei Raumtemperatur eine farblose, an der Luft brennende Flüssigkeit. Im Bereich von –15 °C bis +14 °C gilt die Dampfdruckgleichung:

$$\log p [\text{Torr}] = -(2142,6/T) + 8,333.$$

Die molekulare Verdampfungsenthalpie beträgt 9798 [cal/Mol], der extrapolierte Siedepunkt 120 °C. As(SiH₃)₃ zeigt ein dem P(SiH₃)₃ [1] analoges IR-Absorptionsspektrum mit Banden bei 2165, 930, 874, 598, 546 und 456 [cm⁻¹].

Eingegangen am 24. März 1962 [Z 246]

[1] E. Amberger u. H. Boeters, Angew. Chem. 74, 32 (1962). Berichtigung einer IR-Bande des P(SiH₃)₃: 941 statt 1159 cm⁻¹.

C-Acylierung von Phosphin-alkylenen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann

Organisch-chemisches Institut der T.H. München

sowie

Dipl.-Chem. N. Sommer und Prof. Dr. Dr. H. A. Staab

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Unabhängig voneinander wurde in München und Heidelberg gefunden, daß sich Triphenylphosphin-alkylene (I, R = H oder Alkyl) mit Imidazoliden bei Raumtemperatur in Benzol oder Benzol/Tetrahydrofuran in sehr guten Ausbeuten C-acylieren lassen. Die Umsetzung von I mit Imidazoliden erfordert das Molverhältnis 2:1; das zweite Mol I dient bei der „Umylidierung“ (2) als Protonacceptor [1] und bildet das entspr. Phosphoniumbromid, wenn die Umsetzung wie üblich in Gegenwart von LiBr erfolgt (gleichzeitig entsteht dabei Imidazol-lithium, das sich durch Reaktion mit Äthylbromid zu N-Äthylimidazol nachweisen ließ).