An Hand der IR- und Protonenresonanzspektren der genannten neuen Verbindungen wird der Einfluß der verschiedenartigen Donatoren auf die Bindung zwischen Nickel und den C=C-Mehrfachbindungen untersucht.

Eingegangen am 27. Juli 1962 [Z 316]

[1] Diese Verbindung wurde zunächst irrtümlich als $((C_6H_5)_3P)_2Ni^0$ angesprochen; *G. Wilke, E. W. Müller* u. *M. Kröner*, Angew. Chem. *73*, 33–34 (1961).

[2] *G. Wilke*, Angew. Chem. *72*, 581 (1960).

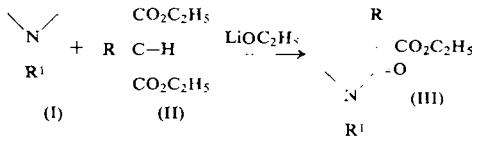
β-Aminoäthylierung von Malonester mit Aziridinen

Von Dr. H. Stamm

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Vielen Aminoäthylierungen mit Aziridinen an Heteroatomen stehen nur wenige Beispiele einer Aminoäthylierung am Kohlenstoff gegenüber [1,2].

Durch Erhitzen von 1-Phenyläthylaziridin (I, $R^1 = H_5C_6-C_2H_4$) und $LiOC_2H_5$ mit einem großen Überschuß von Malonsäurediäthylester (II, R = H) auf 100 bis 130 °C entsteht 1-Phenyläthyl-3-äthoxycarbonyl-pyrrolidon-(2) (IIIa),



IIIa	R = H	R^1 = C_6H_5	CH_2 CH_2 –
IIIb	CH_3	C_6H_5	CH_2–CH_2 –
IIIc	H	C_6H_5 –	

IR-Banden bei 1689 1691 cm^{-1} (Lactamcarbonyl, schwach gespalten) und bei 1735 cm^{-1} (Estercarbonyl); Ausbeute: 20 bis 25 %.

Ebenso ließ sich mit geringerer Ausbeute IIIb aus Methylmalonsäurediäthylester (II, R = CH_3) gewinnen und 1-Phenyl-3-äthoxycarbonyl-pyrrolidon-(2) (IIIc) aus Malonsäurediäthylester und 1-Phenylaziridin. IIIc kristallisierte nach etwa 3 Monaten, Fp = 57,5 °C. Die Carbonylbanden lagen im festen Zustand bei 1686 cm^{-1} und 1727 cm^{-1}, vor der Kristallisation (als Film gemessen) bei 1703 cm^{-1} und 1735 cm^{-1}.

IIIa, b und c wurden durch Freiwegdestillation bei Badtemperaturen von 70 bis 120 °C und etwa 10^{-3} Torr isoliert.

Eingegangen am 30. Juli 1962 [Z 318]

[1] Umsetzung von Benzol mit Aziridinen in Gegenwart von $AlCl_3$: *G. J. Bras*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR *87*, 599, 747 (1952); vgl. Chem. Zbl. *1953*, 7278, 9136.

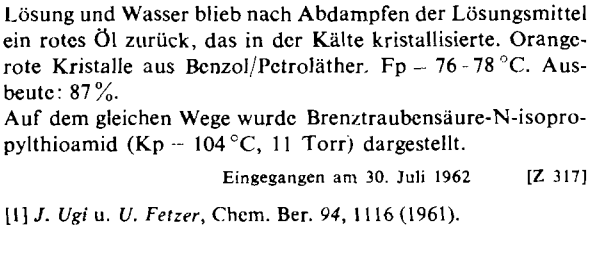
[2] Umsetzung von Indol mit Äthylenimin mit Hilfe der Grignard-Verbindung des Indols: *R. Bucourt* u. *M. Vignau*, Bull. Soc. chim. France *1961*, 1190.

Eine neue Synthese von α-Ketothiocarbonsäureamiden

Von Priv.-Doz. Dr. W. Walter und Dipl.-Chem. K.-D. Bode

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

N-Substituierte α-Ketothiocarbonsäureamide (II) sind nach den üblichen Thioamidsynthesen nur schlecht zugänglich. Durch Umsetzung der nach [1] aus Säurechloriden und Isonitrilen leicht zugänglichen substituierten Glyoxylsäureimidchloride, z. B. (I), mit H_2S konnten wir N-substituierte α-Ketothiocarbonsäureamide, z. B. das p-Nitrophenylthioglyoxylsäure-N-isopropylamid (II), in guter Ausbeute darstellen:



10 g p-Nitrophenylglyoxylsäure-N-isopropylimidchlorid (I), Fp = 56–62 °C, wurden in 50 ml Benzol und 50 ml Chloroform gelöst und die Lösung mit H_2S gesättigt. Nach Eingießen in Wasser, Waschen der organischen Phase mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser blieb nach Abdampfen der Lösungsmittel ein rotes Öl zurück, das in der Kälte kristallisierte. Orangerote Kristalle aus Benzol/Petroläther. Fp = 76–78 °C. Ausbeute: 87 %.

Auf dem gleichen Wege wurde Brenztraubensäure-N-isopropylthioamid (Kp = 104 °C, 11 Torr) dargestellt.

Eingegangen am 30. Juli 1962 [Z 317]

[1] *J. Ugi* u. *U. Fetzer*, Chem. Ber. *94*, 1116 (1961).

Vernetztes Poly-p-lithiumstyrol als Reagens zur Herstellung lithium-organischer Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. Dietrich Braun und Dipl.-Ing. E. Seelig

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

Aus linearem Poly-p-jodstyrol erhält man mit Butyllithium Poly-p-lithiumstyrol [1], das eine makromolekulare metallorganische Verbindung mit ähnlicher Reaktionsfähigkeit wie Phenyllithium ist [2].

Vernetzte Homopolymere und Copolymere mit p-Jodstyrol-Grundbausteinen sind durch Perlpolymerisation von p-Jodstyrol, Styrol und Divinylbenzol im Molverhältnis 1:1:0,02 zugänglich (Start der Polymerisation mit Benzoylperoxyd). Die Polymerisate können bei Raumtemperatur durch mehrstündiges Rühren mit einer benzolischen Lösung von Butyllithium (in 3- bis 4-fachem molaren Überschuß) praktisch quantitativ in vernetztes Poly-p-lithiumstyrol übergeführt werden. Nach Zusatz von Äther läßt sich das in Benzol etwas gequollene Polymere gut filtrieren; durch mehrfaches Auswaschen und Filtrieren in Stickstoffatmosphäre kann es rein und frei von löslichen niedermolekularen lithiumorganischen Verbindungen erhalten werden.

Auch das vernetzte Poly-p-lithiumstyrol entspricht in seiner Reaktionsfähigkeit weitgehend dem Phenyllithium. Es kann als Ausgangsmaterial zur Synthese von Austauscherharzen mit speziellen funktionellen Gruppen dienen [3] oder an Stelle von Butyllithium für Metallierungen und Halogen-Lithium-Austauschreaktionen verwendet werden. Als Reaktionsmedium eignen sich Benzol, besser Äther oder Tetrahydrofuran. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen reagiert vernetztes Poly-p-lithiumstyrol nicht. Mit dem neuen Reagens konnten z. B. Fluoren in Fluoren-9-carbonsäure, Phenylacetylen, p-Bromphenylacetylen und p-Vinylphenylacetylen in die entsprechenden Phenylpropiolsäuren und Diphenylenoxyd in Diphenylenoxyd-4-carbonsäure übergeführt werden. Halogen-Lithium-Austauschreaktionen wurden z. B. durch Überführung von 1-Jodnaphthalin in 1-Naphthoesäure und von p-Joddiphenyläther in p-Phenoxybenzoesäure nachgewiesen.

Der präparative Wert des vernetzten Poly-p-lithiumstyrols dürfte in seiner Unlöslichkeit bestehen, was die Trennung der Reaktionsprodukte von überschüssigem Reagens vereinfacht.

Eingegangen am 30. Juli 1962 [Z 319]

[1] *D. Braun*, Makromolekulare Chem. *30*, 85 (1959).

[2] Vgl. *D. Braun*, Angew. Chem. *73*, 197 (1961).

[3] *D. Braun*, Vortrag beim Symposium über anomale Vorgänge an Austauschadsorbentien, Weimar, April 1961.