

Tabelle 1. Umsetzungen von Carbonsäuren und Phenolen mit dem Diäthyl- (2) oder Dibenzylacetal (3) des Dimethylformamids

Carbonsäure oder Phenol	Acetal, Lösungsm.	Reaktions-		Produkt, Fp [°C]	Ausb. [%]
		Temp. [°C]	Dauer [Std.]		
Pyridin-3-carbonsäure	(2) CH ₂ Cl ₂	22	16	Ester	81
Adipinsäure	(2) CH ₂ Cl ₂	22	24	Diester	75
o-Hydroxybenzoesäure	(2) CH ₂ Cl ₂	22	36	Ester	93
Fumarsäure	(3) CH ₂ Cl ₂	22	35	Diester 62–63	81
β-Naphthoesäure	(3) (CH ₂ Cl) ₂	84	3	Ester [3] 63–63,5	92
Phenol	(3) (CH ₂ Cl) ₂	84	46	Äther	64
2,4,6-Trichlorphenol	(2) CH ₂ Cl ₂	22	37	Äther 43–44	87

Amidacetale reagieren also mit Säuren und Phenolen ähnlich wie aliphatische Diazoverbindungen, aber langsamer. Die flüssigen Amidacetale sind stabile Verbindungen und lassen sich bei Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt aufbewahren. Sie erlauben eine Reaktion unter schwach basischen Bedingungen, kondensieren aber leicht mit aktiven Methylengruppen [2]. Mit alkoholischen Hydroxylgruppen findet leicht eine Umacetalisierung statt. Versuche, die Amidacetale und die noch nicht beschriebenen Thioacetale des Dimethylformamids für die Darstellung von Estern der Phosphorsäure zu verwenden, sind im Gange.

Eingegangen am 4. Februar 1963 [Z 443]

[*] Ich danke Professor *Djerassi* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Professor *W. S. Johnson* für sein freundliches Interesse.

[1] II. Mitteilung über Reaktionen der Amidacetale. – I. Mitteilung: *H. Vorbrüggen*, *Steroids* 1, 45 (1963).

[2] *H. Meerwein*, *W. Florian*, *N. Schön* u. *G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).

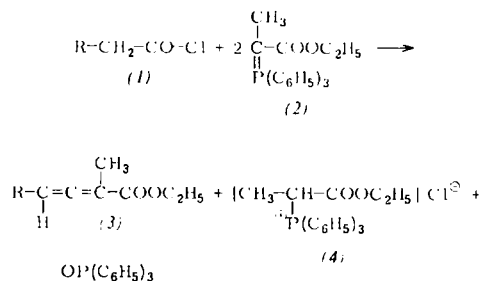
[3] Diese Substanz ist noch nicht beschrieben worden. Sie wurde durch Analyse und IR-Spektrum charakterisiert.

Neue Synthese von Allencarbonsäureestern

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann
und Dipl.-Chem. H. Hartung

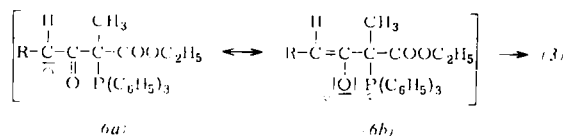
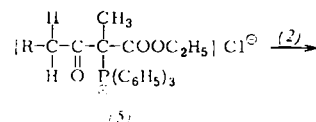
Institut für Organische Chemie der TH München

Triphenylphosphin-(2-methyl)-carboäthoxy-methylen (2) gibt mit Säurechloriden (1)



Allencarbonsäureester (3), Triphenyl-(1-methyl)-carboäthoxy-methyl-phosphoniumchlorid (4) und Triphenylphosphinoxid.

Aus (1) und (2) entsteht zunächst ein acyliertes Phosphoniumsalz (5), aus dem (2) in γ-Stellung zum P-Atom ein



Proton eliminiert. Das mesomere Carbanion (6) geht in (3) über. Die Ausbeute zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Reaktion (1) + (2) → RCH=C=CCH₃-COOC₂H₅ (3)

Nr.	(1) = Chlorid der	R	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
1	Essigsäure	H	52/11	59
2	Buttersäure	C ₂ H ₅	70/11	55
3	n-Caprinsäure	C ₈ H ₉	97/11	66
4	Önanthsäure	C ₉ H ₁₁	109/11	80
5	Hydrozimtsäure	C ₆ H ₅ -CH ₂	114/1	51

Das IR-Spektrum aller angegebenen Ester (3) zeigt bei 1950 cm eine ausgeprägte Allenbande. Die aus Hydrozimtsäure entstehende Verbindung (Nr. 5 der Tabelle) polymerisiert zum Teil beim Destillieren. Aus Phenylessigsäure erhält man einen Allencarbonsäureester mit R=C₆H₅, der nur in Lösung beständig ist und beim Eindampfen vollständig polymerisiert.

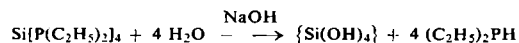
Eingegangen am 8. Februar 1963 [Z 446]

Silicium-tetrakis-diäthylphosphid

Von Prof. Dr. G. Fritz [1] und Dr. G. Poppenburg

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

In Fortführung der Untersuchungen über Derivate des SiH₃PH₂ [2] konnte durch Umsetzung von SiCl₄ mit LiP(C₂H₅)₂ (1:4) das Si[P(C₂H₅)₂]₄ (1) erhalten werden, Kp ~ 160°C, 1 mm. Neben (1) bilden sich beträchtliche Mengen [(C₂H₅)₂P]₂. (1) wird mit Alkali nach



abgebaut. Die Reaktion verläuft beim Erwärmen quantitativ. Das entstehende HP(C₂H₅)₂ (2) wird von HgCl₂-Lösung als schwer lösliches (C₂H₅)₂PHgCl gebunden, über das (2) durch anschließende jodometrische Titration quantitativ zu bestimmen ist. (1) ist an der Luft selbstentzündlich und äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Eingegangen am 10. Februar 1963 [Z 456]

[1] Neue Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Gießen.

[2] *G. Fritz*, *Z. anorg. allg. Chem.* 280, 332 (1955); *G. Fritz* u. *G. Poppenburg*, *Angew. Chem.* 72, 208 (1960); *G. Fritz*, *G. Poppenburg* u. *M. G. Rocholl*, *Naturwissenschaften* 49, 255 (1962); *G. Fritz* u. *G. Poppenburg*, *ibid.* 49, 449 (1962).

Explosion bei der Vernichtung von Dimethylsulfat mit Ammoniak

Von Dr. H. Lindlar

Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel

Wegen seiner Giftigkeit muß überschüssiges Dimethylsulfat nach Methylierungen vernichtet werden. Dafür wird in der Literatur vielfach Ammoniak empfohlen. Durch eine Fehlmanipulation wurden ca. 1 1/2 l Dimethylsulfat und 1 bis 2 l

konzentriertes wässriges Ammoniak zusammengebracht. Nach ca. 10 Sekunden trat eine äußerst heftige Reaktion ein, die den Kolben zertrümmerte. Durch die Scherben wurde ein Arbeiter verletzt, und mehrere Scheiben gingen in Trümmer. Glücklicherweise geschah der Unfall im Freien, so daß kein größerer Schaden angerichtet wurde und keine Vergiftungserscheinungen durch Einatmen von Dimethylsulfat auftraten. Versuche mit kleineren Mengen ergaben, daß reines Dimethylsulfat und konzentriertes wässriges Ammoniak äußerst heftig miteinander reagieren [1].

Bei der Vernichtung von Dimethylsulfat mit Ammoniak sollte dieses also stets verdünnt und nur in kleinen Portionen zugesetzt werden.

Eingegangen am 12. Februar 1963 [Z 447]

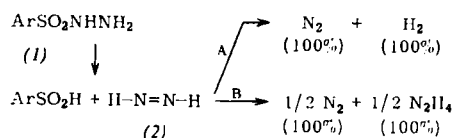
[1] Vgl. P. Claesson u. C. F. Lundvall, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1700 (1880).

Zerfall des Diimins

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dr. H. R. Müller [1]
und Dipl.-Chem. W. Thier [2]

Institut für Organische Chemie der Universität München
und Chemisches Institut der Universität Würzburg

Diimin (2) [3] zerfällt nach Raschig [4] bei der thermischen Spaltung von (1) mit starkem Alkali in die Elemente.



Wir fanden, daß die Spaltung von (1) in siedendem Glykolmonomethyläther vom Überschuß an Alkali abhängt (Tabelle 1). Nur im stark basischen Medium wird das Raschig-Schema erfüllt. Mit sinkender Alkalikonzentration

Tabelle 1. Ausbeuten an N₂, H₂ und N₂H₄ bei der Spaltung von 5,00 mmol Benzolsulfonylhydrazid in 50 cm³ Glykolmonomethyläther bei wechselnder KOH-Konzentration (t ~ 125 °C)

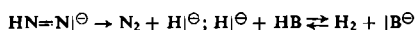
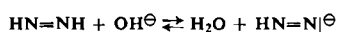
KOH Mol/l	% N ₂	% H ₂	% N ₂ H ₄	Weg A:B
2,50	98 ± 2	97 ± 2	2 ± 2	48,5:1
0,63	91	83	16	5,2:1
0,32	77	54	46	1,3:1
0,17	65	29	73	0,4:1

nimmt die entstehende Gesamtgasmenge und damit proportional die Bildung von Wasserstoff ab. Gleichzeitig entsteht entspr. Hydrazin. Ursache ist die wachsende Beteiligung des Weges B, da im gleichen Maß die Hydrierung zugesetzten Olefins zunimmt.

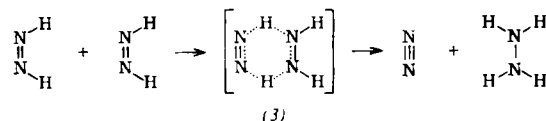
Tabelle 2. Reaktion von 5,48 mmol Styrol und 5,00 mmol Benzolsulfonylhydrazid in 16,5 cm³ Glykolmonomethyläther bei wechselnder KOH-Konzentration (t ~ 126 °C)

KOH Mol/l	2,00	1,00	0,25	0,125
Hydrierungsausbeute (Äthylbenzol)	77 ± 2	80	91	100

% N₂ und % N₂H₄ der Tabelle 1 geben also direkt das Verhältnis der Geschwindigkeit an, mit der Diimin nach A bzw. B weiterreagiert. Damit wird wahrscheinlich, daß der Weg A nach



verläuft, während die erstmals nachgewiesene Disproportionierung nach Weg B als Hydrierung einer Azodoppelbindung [4] zu verstehen ist. Als Übergangszustand ist (3) anzunehmen, zumal aus Benzolsulfonylhydrazid erzeugtes Diimin zugesetztes Tolan laut IR-Analyse mindestens zu 95 % stereospezifisch zu cis-Stilben hydriert.



Die Konsequenzen dieser Selbsthydrierung werden z. Zt. überprüft.

Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 449]

[1] H. R. Müller, Dissertation, Würzburg 1962.

[2] W. Thier, Diplomarbeit, München 1963.

[3] S. Hünig et al., Tetrahedron Letters 11, 353 (1961); E. J. Corey et al., ibid. 11, 347 (1961); E. E. van Tamelen et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725 (1961); F. Aylward u. M. Sawistowska, Chem. and Ind. 1961, 404, 433.

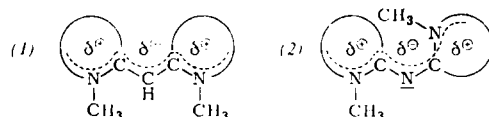
[4] F. Raschig, Angew. Chem. 23, 972 (1910).

Untersuchung von Cyanin-Farbstoffen durch PMR-Spektroskopie

Von Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Cyaninfarbstoffe des Typs (1) können in cis-trans-isomeren Formen auftreten und liegen meist aus sterischen Gründen bei Normalbedingungen in einer bestimmten Konfiguration vor [1].



Zur Bestimmung dieser Konfiguration und zur Untersuchung der cis-trans-Isomerie ist die Protonenresonanz der $\oplus \text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen besonders gut geeignet [2]. Symmetrische Methincyanine mit ebener Struktur und all-trans-Konfiguration [1], z. B. N,N'-Dimethyl-pseudoisocyanin oder N,N'-Dimethyl-dibenzoxazol-monomethincyanin geben ein einziges $\oplus \text{N}-\text{CH}_3$ -Protonenresonanzsignal. Bei den formal symmetrischen, aus sterischen Gründen jedoch unebenen Derivaten, z. B. bei mesosubstituierten N,N'-Dimethyl-dibenzthiazol-monomethincyaninen, beobachtet man zwei verschiedene $\oplus \text{N}-\text{CH}_3$ -Signale. Ebenso geben die formal symmetrischen ebenen Cyanine mit mono-cis-Konfiguration [1], z. B. N,N'-Dimethyl-dipyrido-monomethincyanin, zwei verschiedene $\oplus \text{N}-\text{CH}_3$ -Resonanzsignale.

Die PMR-Spektren zeigen, daß die bisher untersuchten Azacyanine (aus bisher nicht bekannten Gründen) alle in der mono-cis-Form (2) vorliegen, z. B. die N,N'-Dimethyl-monoazacyanine mit Pyridin-, Chinolin- und Benzthiazolringen. Dieses überraschende Ergebnis kann durch UV- und IR-spektroskopische Befunde noch weiter unterstützt werden.

Die Meßergebnisse bringen außer der sterischen Feinstrukturaufklärung der Cyanine vor allem auch neue wichtige Grundlagen für die theoretische Behandlung dieser Farbstoffe. Die Untersuchungen werden daher auf breiter Grundlage fortgeführt.

Eingegangen am 15. Februar 1963 [Z 454]

[1] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, Angew. Chem. 73, 383 (1961).

[2] Die Untersuchungen wurden mit einem Varian-A 60-NMR-Spektrometer durchgeführt.