

gemessenen magnetischen Momente $\mu_{\text{eff.}} = 2,86$ B.M., entsprechend zwei ungepaarten Elektronen, bzw. $\mu_{\text{eff.}} = 4,13$ B.M., entsprechend drei ungepaarten Elektronen, bestätigen die für eine ein- bzw. zweistufige Reduktion des MnPc zu erwartende gerade bzw. ungerade Gesamtelektronenzahl. Formal kann man dem zentralen Mangan die Oxydationsstufe +1 bzw. 0 zuschreiben.

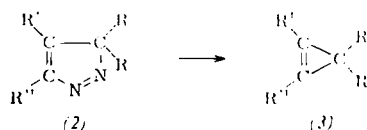
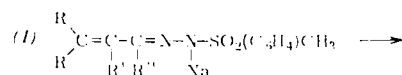
Eingegangen am 14. Mai 1963 [Z 507]

Darstellung von Pyrazoleninen und ihre Photolyse zu Cyclopropenen

Von Prof. Dr. G. L. Closs und Dr. W. Böhl

George Herbert Jones Laboratory, The University of Chicago, Chicago (USA)

Wir fanden, daß Natrium-Salze von Toluolsulfonylhydrazonen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen (1) [1] beim vorsichtigen Erhitzen unter Ringschluß und Eliminierung von Natriumtoluolsulfonat Pyrazolenine (2) bilden können. Erhitze man (1a) in Triäthylenglykol-dimethyläther im Hochvakuum langsam auf 110 °C, so destillierte in 36-proz. Ausbeute (2a) über. Der Strukturbeweis von (2a) ($K_{p51} = 75$ °C) [2] gründet sich auf das IR-Spektrum (starke Bande bei 1640 cm^{-1} , $\text{C}=\text{H}$ bei 3095 cm^{-1}), das UV-Spektrum mit Absorptionsbanden bei 257 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 2250$) und 350 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 270$) und das NMR-Spektrum, das ein Singulett bei 8,67 τ , ein Dublett bei 7,63 τ und ein Quadruplett bei 3,70 τ ($J = 1,6$ Hertz) zeigt. Beim Erhitzen von festem (1b) im Hochvakuum auf 130 °C erhielt man (2b) in 68-proz. Ausbeute ($K_{p0,025} = 63$ °C) [2], charakterisiert durch sein IR-Spektrum (starke Bande bei 1652 cm^{-1}), sein UV-Spektrum mit Absorptionsbanden bei 272 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3530$) und 347 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 300$) und sein NMR-Spektrum (Singulett bei 8,78 τ und Multipletts bei 8,28 τ , 7,72 τ und 7,03 τ).



a: $\text{R} = \text{R}'' = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{H}$
b: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{R}'' = -(\text{CH}_2)_5-$

Unter Bedingungen, die zur thermischen Umlagerung phenyl-substituierter Pyrazolenine in die Pyrazol-Derivate führen [3], sind (2a) und (2b) stabil: (2a) siedete unzersetzt bei $K_{p760} = 147-148$ °C und (2b) ließ sich ohne Veränderung durch eine auf 225 °C erhitzte Glasspirale im Vakuum destillieren.

Dagegen führte die Bestrahlung mit einer Hanovia UV-Lampe bei 13 °C zur Abspaltung von Stickstoff unter Bildung der Cyclopropene (3). Aus (2a) erhielt man in 65-proz. Ausbeute das bekannte 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen (3a) [4]. (2b) lieferte fast quantitativ die neue bicyclische Verbindung (3b) ($K_{p12} = 56$ °C). Die Struktur von (3b) [2] ergab sich eindeutig aus dem IR-Spektrum (Bande bei 1840 cm^{-1} , ein für Cyclopropene charakteristischer Absorptionsbereich der Doppelbindung [4]) und dem NMR-Spektrum (Singulett bei 8,85 τ und Multipletts bei 8,25 und 7,70 τ).

Eingegangen am 15. Mai 1963 [Z 505]

[1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 2015 (1961).

[2] Die Elementaranalyse ergab zutreffende Werte.

[3] J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 485 (1943); R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin u. K. Franke, Chem. Ber. 93, 1425, 1433 (1960).

[4] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 1003 (1961).

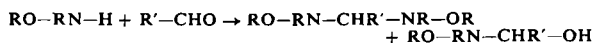
Destillierbare N-Halbacetale:

N- α -Hydroxyalkyl-N,O-dialkylhydroxylamine [1]

Von Prof. Dr. G. Zinner und Apotheker W. Ritter

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L. [2]

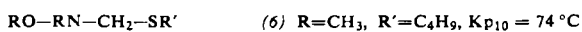
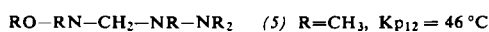
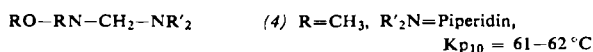
Bei der Umsetzung von N,O-Dimethylhydroxylamin (1) mit Aldehyden erhielten wir, auch bei einem Mol-Verhältnis 2:1, neben den zu erwartenden Vollacetalen (2) die entsprechenden Halbacetale (3) in Ausbeuten von 30–50 %.



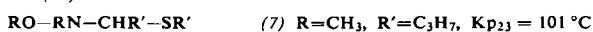
(1) $\text{R} = \text{CH}_3$ a) $\text{R}' = \text{H}$ (2) a) $K_{p30} = 40$ °C (3) a) $K_{p30} = 50$ °C
b) $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$ b) $K_{p12} = 62$ °C b) $K_{p12} = 28$ °C

Diese neuen Halbacetal-Typen sind im Gegensatz zu den gewöhnlichen N-Halbacetalen unzersetzt destillierbar und neigen nicht dazu, unter Aldehyd-Abspaltung in die symm. Vollacetale (2) überzugehen, auch dann nicht, wenn wie im Falle der Formaldehyd-Verbindung der Siedepunkt des Halbacetals (3a) höher liegt als der des Vollacetals (2a).

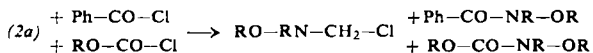
Mit Aminen, Hydrazinen und Mercaptanen bilden sich die entsprechenden gemischten Acetal-Typen (4)–(7), z. B. aus (3a):



aus (3b):



Die Vollacetale lassen sich mit Acylchloriden so aufspalten, wie es Böhme und Hartke [3] bei den Aminen fanden, z. B.:



Eingegangen am 16. Mai 1963 [Z 508]

[1] 15. Mitt. über Hydroxylamin-Derivate; 14. Mitt.: G. Zinner, Arch. Pharmaz. (im Druck); 13. Mitt.: G. Zinner, Arch. Pharmaz. 296, 57 (1963).

[2] Jetzt: Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster (Westf.).

[3] H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).

Isolierung des Diphenylphosphorradikals

Von Doz. Dr. Ulrich Schmidt, Dr. F. Geiger, Dipl.-Chem. Asmus Müller und Dipl.-Chem. K. Markau

Chemisches Laboratorium der Universität und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i.Br.

Einfache organische Phosphorradikale, die keine weiteren Heteroatome enthalten, sind bisher nicht aufgefunden worden [1]. Für ihr kurzzeitiges Auftreten gab es jedoch untrügliche Anzeichen [2].

Mit der gleichen Arbeitsmethodik, die zur Isolierung des Phenylschwefelradikals [3] geführt hatte, gelang es uns, das Diphenylphosphorradikal nachzuweisen. Bestrahlt man verdampfendes Tetraphenylphosphin bei 0,01 Torr mit kurzwelligem UV und kondensiert kurz hinter der Belichtungsstelle an einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Finger, so schlägt sich Diphenylphosphor als schwach rosa-farbener transparenter Belag nieder, der sich erst bei 170 °K innerhalb 30 min entfärbt. Das Phosphor-Radikal zeigt also thermisch die Stabilität der durch Phenyl oder Elektronendonatoren substituierten Arylschwefelradikale [4]. Auch durch photolytische Spaltung der P–H-Bindung des Diphenylphosphins

entsteht das Diphenylphosphorradikal. – Die ESR-Untersuchung bei 77 °K ergab ein starkes Signal mit schwach anisotropem g-Faktor ($g = 2,009$).

Eingegangen am 17. Mai 1963 [Z 506]

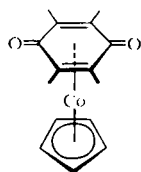
- [1] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).
 [2] Literaturangaben bei E. Müller, H. Eggensperger u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962).
 [3] U. Schmidt u. A. Müller, Angew. Chem. 75, 299 (1963).
 [4] U. Schmidt, A. Müller u. K. Markau, Tetrahedron Letters, im Druck.

Durochinon-cyclopentadienyl-kobalt [1]

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dr. H. Thyret

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei mehrstündigem Erhitzen von Durochinon mit Cyclopentadienylcarbonyl-kobalt in einem hochsiedenden Lösungsmittel auf 120 °C bildet sich diamagnetisches, rotbraunes, im Vakuum sublimierbares Durochinon-cyclopentadienylkobalt (1) (Zers.-P. = 275 °C), der erste Chinon- π -Komplex dieses Übergangsmetalls [2]. Die stark polare und hygroskopische Verbindung ist in den üblichen organischen Medien nur mäßig, in Wasser ausgezeichnet löslich. ^1H -NMR-Spektren ergaben jeweils nur zwei scharfe Signale,



in CHCl_3 z. B. bei 4,86 und 2,20 ppm, in H_2O bei 5,10 und 2,12 ppm (bei 60 MHz mit TMS als äußeren Standard), im Intensitätsverhältnis 5:12. (1) wird in konz. Säuren an den Carbonylgruppen protoniert; in konz. H_2SO_4 erscheinen die beiden Protonenresonanzen bei 6,02 und 2,72 ppm. Im IR-Spektrum (KBr) liegt die Carbonylfrequenz des komplexgebundenen Durochinons in zwei Banden aufgespalten bei 1563 und 1536 cm^{-1} (zum Vergleich: Durochinon: 1629 cm^{-1} ; Bisdurochinon-nickel(0): 1577 cm^{-1} ; Cyclooctadien(1,5)-durechinon-nickel: 1553 cm^{-1} [3]). Die besonders starke langwellige Verschiebung zeigt somit eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem $2b_{2g}$ -MO des Durochinons und einem $3d_{xz}$ $4P_x$ -Orbital des Kobaltatoms an. Außer weiteren Durochinonfrequenzen beobachtet man die charakteristischen Banden des symmetrischen C_5H_5 -Gerüsts bei 3086, 1433, 1124, 1026, 836/830 (Dublett) cm^{-1} (KBr). Das Absorptionsspektrum im sichtbaren und UV-Bereich zeigt z. B. in CHCl_3 folgende Banden: 460 (700); 388 (5000); 312 (8500); 250 (12000) $\text{m}\mu$ (mol. Extinktionskoeffizient in Klammern). Die Zuordnung erfolgte im Rahmen einer MO-Betrachtung und ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die durch die Bindungswechselwirkung mit dem Kobaltatom hervorgerufene Stabilisierung der Chinonzustände $2b_{1u}$ und b_{3g} läßt sich aus Abb. 1 er-

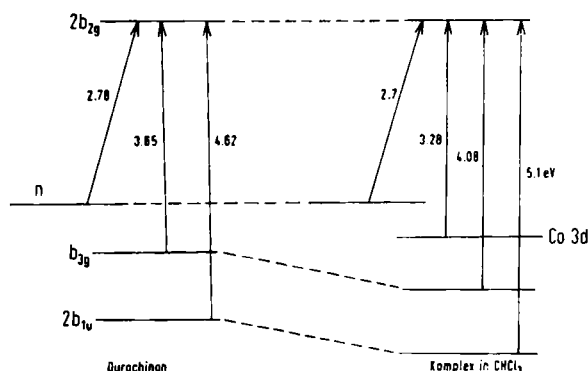


Abb. 1. Übergänge in Durochinon und Durochinon-cyclopentadienylkobalt (in CHCl_3).

kennen (vgl. [1b]). In H_2O wird eine weitere Bande bei 226 $\text{m}\mu$ (13000) beobachtet, die von uns mit Vorbehalt einem $3d-\pi^*(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Übergang zugeordnet wird. Die Eigenfarbe von (1) wird hauptsächlich durch die Bande bei 460 $\text{m}\mu$ (entspr. dem $n-2b_{2g}$ -Übergang im freien Durochinon) und der im sichtbaren Bereich liegenden Bande bei 388 $\text{m}\mu$ (Charge-Transfer-Übergang) verursacht. Die höhere Stabilität von (1) im Vergleich zu den Komplexen vom Typ Olefin-Durochinon-Nickel ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß in den letzteren jeweils zwei Elektronen einen antibindenden Molekülzustand besetzen, während in (1) alle an der Bindung beteiligten Elektronen in bindenden bzw. praktisch nichtbindenden Zuständen untergebracht werden können.

Eingegangen am 20. Mai 1963 [Z 511]

- [1] a) VII. Mitteilung über Chinon- π -Komplexe von Metallen; Originalarbeit, die anderenorts nicht mehr erscheint. b) VI. Mitt. G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Theoret. chim. Acta (Berl.) 1, 172 (1963).

[2] Die Darstellung analoger Komplexe des Rhodiums und Iridiums gelang inzwischen auf anderem Wege (Untersuchungen mit K. C. Dewhirst), über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird.

- [3] G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Z. Naturforschung 17b, 73 (1962).

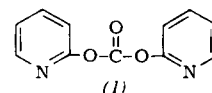
Reaktionen von O,O'-Carbonyl-di- α -hydroxypyridin

Reaktive Ester heterocyclischer Alkohole I

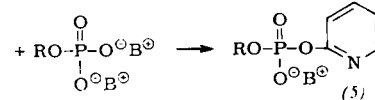
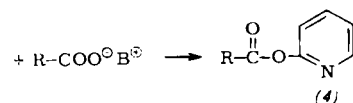
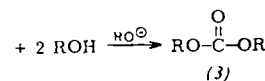
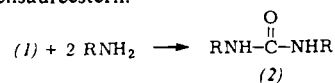
Von Dr. W. Kampe

Institut für organische Chemie der T. H. Darmstadt

α -Hydroxypyridin reagiert mit Phosgen im Molverhältnis 4:1 (als HCl -Abfänger kann auch Pyridin verwendet werden) bei Raumtemperatur in trockenem Tetrahydrofuran oder Benzol fast quantitativ zu O,O'-Carbonyl-di- α -hydroxypyridin (1).



(1) ist eine kristallisierte Substanz vom Fp = 111–112 °C, die in Wasser bei Raumtemperatur langsam unter CO_2 -Entwicklung hydrolysiert. Das IR-Spektrum zeigt eine nach 1796 cm^{-1} verschobene Carbonyl-Bande gegenüber 1760–1780 cm^{-1} bei gewöhnlichen Kohlensäureestern.



Die Reaktionen von (1) verlaufen im allgem. mit guten bis sehr guten Ausbeuten. [(2), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, in 92 % Ausb., (3), $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_7$, in 91 % Ausb., (4), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, in 85 % Ausb. und (5), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, in 95 % Ausb.]

(4) und (5) ermöglichen weitere Acylierungen unter teilweise recht milden Bedingungen. Darüberhinaus sind (5) unseres Wissens die ersten stabilen Vertreter der sog. Imidoylphosphate, die als Zwischenstufen bei Phosphorylierungen mit Carbodiimiden, Trichloracetonitril, Cyanurchlorid u. a. angenommen werden.

Eingegangen am 24. Mai 1963 [Z 515]