

gemessenen magnetischen Momente $\mu_{eff.} = 2,86$ B.M., entsprechend zwei ungepaarten Elektronen, bzw. $\mu_{eff.} = 4,13$ 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.

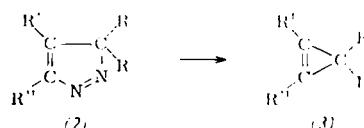
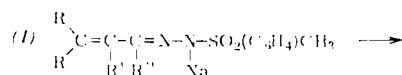
Eingegangen am 14. Mai 1963 [Z 507]

Darstellung von Pyrazoleninen und ihre Photolyse zu Cyclopropenen

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

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

Wir fanden, daß Natrium-Salze von Toluolsulfonylhydrazenen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen (1) [1] beim vorsichtigen Erhitzen unter Ringschluß und Eliminierung von Natriumtoluolsulfat Pyrazolenine (2) bilden können. Erhitzte man (1a) in Triäthylenglykol-dimethyläther im Hochvakuum langsam auf 110°C , so destillierte in 36-proz. Ausbeute (2a) über. Der Strukturbeweis von (2a) ($K_{p51} = 75^{\circ}\text{C}$) [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 $8,67\tau$, ein Dublett bei $7,63\tau$ und ein Quadruplett bei $3,70\tau$ ($J = 1,6$ Hertz) zeigt. Beim Erhitzen von festem (1b) im Hochvakuum auf 130°C erhielt man (2b) in 68-proz. Ausbeute ($K_{p0,025} = 63^{\circ}\text{C}$) [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 $8,78\tau$ und Multipletts bei $8,28\tau$, $7,72\tau$ und $7,03\tau$).



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

Unter Bedingungen, die zur thermischen Umlagerung phenyl-substituierter Pyrazolenine in die Pyrazol-Derivate führen [3], sind (2a) und (2b) stabil: (2a) siedete unzersetzt bei $K_{p760} = 147-148^{\circ}\text{C}$ 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) ($K_{p12} = 56^{\circ}\text{C}$). 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 $8,85\tau$ und Multipletts bei $8,25$ und $7,70\tau$).

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]

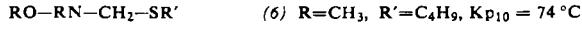
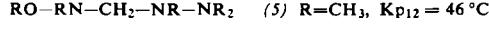
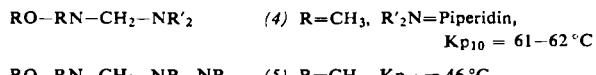
Bei der Umsetzung von N.O-Dimethylhydroxylamin (1) mit Aldehyden erhielten wir, auch bei einem Mol-Verhältnis 2:1, neben den zu erwartenden Vollacetalen (2) die entsprechenden Halbacetale (3) in Ausbeuten von 30–50 %.



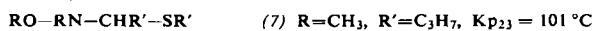
(1) $\text{R}=\text{CH}_3$ a) $\text{R}'=\text{H}$ (2) a) $K_{p30} = 40^{\circ}\text{C}$ (3) a) $K_{p30} = 50^{\circ}\text{C}$
 b) $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7$ b) $K_{p12} = 62^{\circ}\text{C}$ b) $K_{p12} = 28^{\circ}\text{C}$

Diese neuen Halbacetale-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).

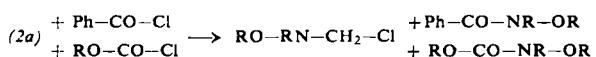
Mit Aminen, Hydrazinen und Mercaptanen bilden sich die entsprechenden gemischten Acetal-Typen (4)–(7), z. B. aus (3a):



aus (3b):



Die Vollacetale lassen sich mit Acylchloriden so aufspalten, wie es Böhme und Hartke [3] bei den Aminalen 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 Tetraphenyldiphosphin 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