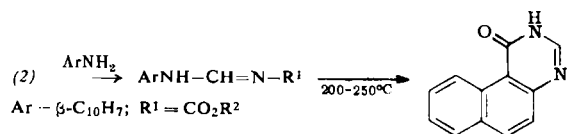


in fast quantitativer Ausbeute erhältliche N- α -Pyridyl-N'-carbäthoxy-formamidin geht beim Eintragen in siedenden Diphenyläther in Pyrido[1,2-a]-s-triazin-4-on über (Ausb. 41 %).

Im Gegensatz zu tautomeriefähigen Enaminen wie β -Aminocrotonsäureester (5) oder 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil (6), die mit (2) bei 100–120 °C direkt 4-Pyrimidone liefern, [(7), Ausb. 40 %, (8), Ausb. 86 %], reagieren aromatische prim. Amine beim Erwärmen mit (2) zu Formamidinen, deren



Ringschluß zu 4-Chinazolonen das Erhitzen in Diphenyläther erfordert. Die Ausbeuten dabei sind in einigen Fällen gut (Ar = α -Naphthyl, 51 %; β -Naphthyl 98 %; 2-Anthryl, 94 %), in anderen jedoch schlecht (Ar = C_6H_5 , 10 %); z.T. beobachtet man sogar lediglich Zersetzung der Formamidine.

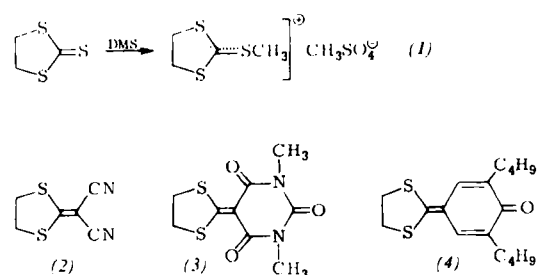
Eingegangen am 15. August 1963 [Z 562]

Synthesen mit Tris-(alkyl-aryl-mercapto)-carbeniumsalzen

Von Doz. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. E. Kutter

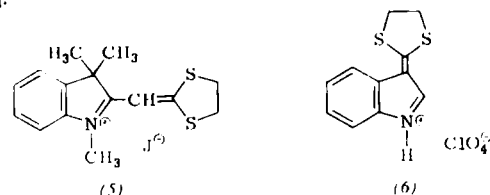
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Ein neuer Weg zu Keten-mercaptalen [1, 2] führt über die aus Trithiokohlensäureestern durch Erwärmen mit Alkylierungsmitteln (Dimethylsulfat, Äthyltosylat usw.) leicht zugänglichen Tris-(alkyl-aryl-mercapto)-carbeniumsalze. Diese reagieren beim Erhitzen in Pyridin/Triäthylamin oder Eisessig/Pyridin glatt sowohl mit hinreichend aciden methylenaktiven Verbindungen als auch mit Phenolen, z. B. (1) mit Malodinitril zu (2) (90 % Ausb.), mit 1,3-Dimethyl-barbitursäure zu (3)



(84 % Ausb.), mit 2,6-Di-tert.butyl-phenol zu (4) (47 % Ausb.) sowie mit Dimedon, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Anthron und β -Naphthol.

Die große Reaktionsfähigkeit von (1) erhellt aus der Tatsache, daß mehrwertige Phenole – im Gegensatz zur Umsetzung ihrer Alkalimetallsalze mit Schwefelkohlenstoff [2] – entsprechend der Zahl ihrer Hydroxylgruppen mehrfach reagieren, z. B. 3 Mol (1) mit Phloroglucin in 83 % Ausbeute. (1) läßt sich unter den gleichen Bedingungen auch mit Enaminen, z. B. mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin in 30 % Ausbeute zu (5), mit Indol in 41 % Ausbeute zu (6) und mit tert. aromatischen Aminen, z. B. N,N-Dimethylanilin, umsetzen [3].



2-Methylmercapto-1,3-benzdithiolium-methylsulfat (7) reagiert noch leichter als (1) mit Phenolen. Aus (7) und Phenol entsteht z. B. in 75 % Ausbeute S,S'-Phenylen- ω,ω -dimercapto-p-benzochinonmethid [4]. (Die Kondensation von Trithioniumsalzen mit Dimethylanilin konnte nicht auf Phenole ausgedehnt werden [5]).

Tris-(methylmercapto)- und Methylmercapto-bis-thiophenoxy-carbenium-methylsulfat (aus Trithiokohlensäure-dimethyl- bzw. -diphenylester und Dimethylsulfat) liefern mit Dimethylanilin Kristallviolett und reagieren, wenngleich langsamer als (7) und (1), auch mit methylenaktiven Verbindungen und Phenolen.

Eingegangen am 15. August 1963 [Z 567]

[1] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[2] R. Gompper u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 780 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 596 (1962).

[3] Zur Reaktion des 2-Methylmercapto-5-methyl-1,3-benzdithioliumperchlorats mit Dimethylanilin vgl. L. Soder u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 42, 1733, 1779 (1959).

[4] Andere Darstellung s. W. R. Hurtley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 1821; 1927, 534.

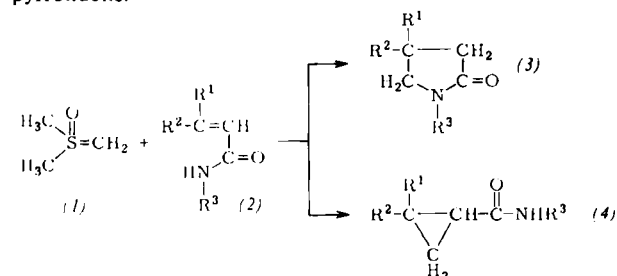
[5] U. Schmidt, R. Scheuring u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 630, 116 (1960).

Eine neuartige Synthese von Pyrrolidonen [1]

Von Dr. H. Metzger und Dr. K. Seelert

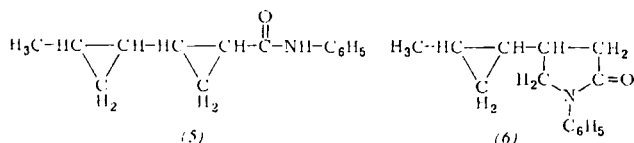
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Beim Versuch, aus Dimethyl-oxo-sulfonium-methylid (1) und Acrylsäureaniliden Cyclopropan-carbonsäureamide herzustellen [2], erhielten wir zu unserer Überraschung N-Arylpyrrolidone.

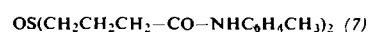


Die Untersuchung dieser neuartigen Reaktion zwischen (1) und Amidem α,β -ungesättigter Säuren (2) zeigte, daß je nach den Substituenten von (2) entweder Pyrrolidone (3) oder Cyclopropan-carbonsäureamide (4) oder Gemische beider entstehen.

Tabelle 1 zeigt Beispiele. Die Ausbeute an Pyrrolidon-Derivaten ist am besten bei Acrylsäure-arylamiden. Zimtsäure-anilid führt zu einem Gemisch von (3) und (4) im Verhältnis 3,5:1. Mit Zimtsäureamid dagegen wurde nur das Cyclopropan-Derivat gefunden. Sorbinsäureanilid gab mit 2 Mol (1) neben wenig (5) in guter Ausbeute (6).



Die Substanzen wurden in Dimethylsulfoxyd oder Dimethylformamid bei maximal 60 °C umgesetzt. In Cyclohexan oder Benzol erhielten wir aus (1) und Acrylsäure-p-toluidid als Nebenprodukt eine Verbindung vom Fp = 218 °C, der wir nach Analyse, IR- und NMR-Spektrum und auf Grund der reduktiven Entschwefelung zu Buttersäure-p-toluidid die Konstitution (7) zuordnen.



Amide gesättigter Säuren, z. B. Benzamid, reagieren unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit (1).

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion
(1) + R¹R²C=CH-CO-NHR³ → (3) + (4).

R ¹	R ²	R ³	Ausb. (3) [%]	Kp [°C/ Torr] oder Fp [°C]	Ausb. (4) [%]	Kp [°C/ Torr] oder Fp [°C]
H	H	H	≈ 50	130/12	0	
H	H	CH ₃	≈ 50	85/10	0	
H	H	C ₆ H ₅	70	69	0	
H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	88	88	0	
H	H	C ₆ H ₃ CH ₃ (p)Cl(m)	95	80	0	
CH ₃	H	H	61	116/12	0	
CH ₃	H	C ₆ H ₅	80	45	11	109
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	45	112/0,4	30	119/0,4
C ₆ H ₅	H	H	0		40	188
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	70	180/0,2	20	146
H ₃ C-CH=CH	H	C ₆ H ₅	76 [a]	48	13 [b]	155/0,3

[a] Es entsteht (5).

[b] Es entsteht (6).

Eingegangen am 16. August 1963 [Z 565]

[1] 3. Mitt. über S-Ylide; 1. und 2. Mitt.: Z. Naturforsch. 186, 335 (1963).

[2] Vgl. E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962); Tetrahedron Letters 1963, 169.

Über das Diaza-norcaradien-Ringsystem [1]

Von Dr. Günther Maier

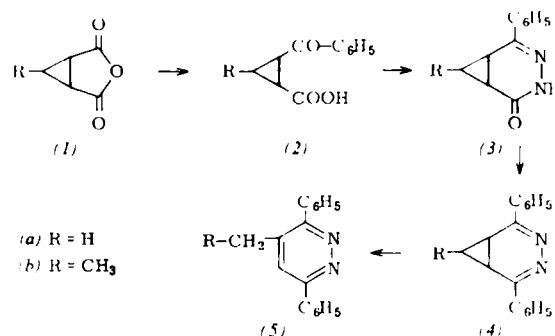
Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

Aus dem Anhydrid der Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (1a) sowie aus den cis- und trans-3-Methyl-Anhydriden (1b, cis) (Fp = 91 °C) und (1b, trans) wurden mit Benzol in Gegenwart von AlCl₃ die Benzoyl-carbonsäuren (2) (Benzoylgruppe cis-ständig zur Carboxylgruppe) dargestellt; (2a): Fp = 146 °C; (2b, cis): Fp = 195 °C; (2b, trans): Fp = 135 °C. Kondensation von (2) mit Hydrazin ergab die Pyridazinon-Derivate (3) [(3a): Fp = 165 °C; (3b, cis): Fp = 191 °C; (3b, trans): Fp = 174 °C].

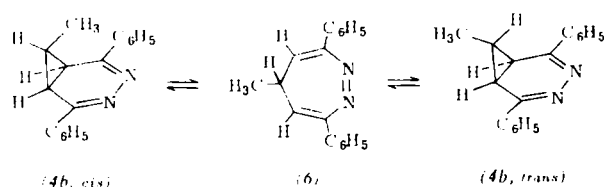
Reaktion von (3a) mit Lithiumphenyl lieferte (4a) (Fp = 196 °C, Zers.). Daß (4a) ein Derivat des Diaza-norcaradiens ist, folgt aus dem IR-Spektrum (keine NH-Bande, C=N-Doppelbindungsbande bei 1545 cm⁻¹), dem NMR-Spektrum (10 aromatische und 4 aliphatische Protonen; letztere geben

ein AB₂X-Spektrum: τ_A = 7,91; τ_B = 7,38; τ_X = 9,77; J_{AB} = 9,0 Hz; J_{AX} = 3,5 Hz; J_{BX} = 4,8 Hz) und aus der Tatsache, daß sich (4a) mit Säure zu (5a) (Fp = 135 °C) isomerisiert.

Aus (3b, cis) und (3b, trans) entsteht mit Lithiumphenyl nur eine Verbindung (4b) (Fp = 190 °C, Zers.). Dieser Befund spricht für ein sich sehr schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen (4b, cis), (4b, trans) und (6), das ganz auf der Seite eines der beiden Norcaradien-Derivate liegen muß. Aus dem NMR-Spektrum geht hervor, daß die isolierte Verbindung (4b) die Struktur (4b, cis) haben muß.



Das Methylderivat (4b) gleicht im IR-Spektrum (keine NH-Bande, Bande bei 1540 cm⁻¹), NMR-Spektrum (10 aromatische Protonen; Methylgruppe als Dublett bei 9,4 τ; 3 Protonen als AB₂-Spektrum bei 7,2 bis 7,8 τ) und im leichten



Übergang in (5b) (Fp = 80 °C) dem Derivat (4a). Die UV-Spektren von (4a) und (4b) unterscheiden sich sehr charakteristisch von den Spektren gesättigter cyclischer Azine.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 573]

[1] Ein Beitrag zum Norcaradien-Problem, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: G. Maier, Chem. Ber. 95, 611 (1962).

Neue Darstellung von Manganetrafluorid

Von Dipl.-Chem. H. Roesky und Prof. Dr. O. Glemser

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Kürzlich berichteten Hoppe, Dähne und Klemm [1] über die erstmalige Darstellung von Manganetrafluorid aus Mangan(II)- und Mangan(III)-Verbindungen sowie aus LiMnF₅ und Li₂MnF₆ mit elementarem Fluor. Beispielsweise erhielten die Autoren aus MnF₂ bei 550 °C im Fluorstrom etwa 20 mg MnF₄/Std.

Wir haben nun gefunden, daß die direkte Fluorierung von Manganmetallpulver in einer Wirbelschicht es ermöglicht, relativ schnell größere Mengen von MnF₄ zu gewinnen. Die Wirbelschicht wird in einem Rohr aus Reinnickel (10 mm Durchmesser) erzeugt, an dessen unterem Ende sich ein feinsmaschiges Nickelsieb zur Aufnahme des Metallpulvers befindet. Nachdem die Apparatur ausfluoriert ist, werden etwa 0,5–1 g Manganmetallpulver (Korngröße 0,062–0,075 mm) eingefüllt. Zuerst wird evakuiert, dann stellt man den Fluorstrom so ein, daß sich eine Wirbelschicht von etwa 10 cm Länge im Rohr bildet [2]. Gleichzeitig wird das Nickelrohr oberhalb dieser Schicht auf etwa 600 °C erhitzt. Innerhalb von Minuten hat sich das Manganpulver vollständig zu blauem MnF₄ umgesetzt, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle niedergeschlagen wird.