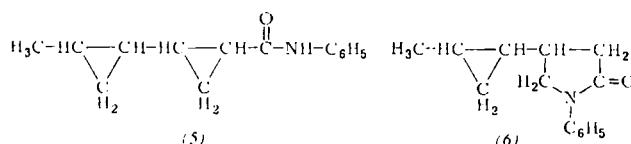


Tabelle 1 zeigt Beispiele. Die Ausbeute an Pyrrolidon-Derivaten ist am besten bei Acrylsäure-arylamiden. Zimtsäureanilid führt zu einem Gemisch von (3) und (4) im Verhältnis 3,5:1. Mit Zimtsäureamid dagegen wurde nur das Cyclopropan-Derivat gefunden. Sorbinsäureanilid gab mit 2 Mol (1) neben wenig (5)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



Die Substanzen wurden in Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid bei maximal 60 °C umgesetzt. In Cyclohexan oder Benzol erhielten wir aus (1) und Acrylsäure-p-toluidid als Nebenprodukt eine Verbindung vom $F_p = 218$ °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) + $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NHR}^3 \rightarrow (3) + (4)$.
(2)

| R^1 | R^2 | R^3 | Ausb. (3) [%] | K_p [°C/ Torr] oder F_p [°C] | Ausb. (4) [%] | K_p [°C/ Torr] oder F_p [°C] |
|--|---------------|--|------------------|---|------------------|---|
| H | H | H | ≈ 50 | 130/12 | 0 | |
| H | H | CH_3 | ≈ 50 | 85/10 | 0 | |
| H | H | C_6H_5 | 70 | 69 | 0 | |
| H | H | $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$ | 88 | 88 | 0 | |
| H | H | $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(p)\text{Cl}(m)$ | 95 | 80 | 0 | |
| CH_3 | H | H | 61 | 116/12 | 0 | |
| CH_3 | H | C_6H_5 | 80 | 45 | 11 | 109 |
| CH_3 | CH_3 | C_6H_5 | 45 | 112/0,4 | 30 | 119/0,4 |
| C_6H_5 | H | H | 0 | | 40 | 188 |
| C_6H_5 | H | C_6H_5 | 70 | 180/0,2 | 20 | 146 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ | H | C_6H_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

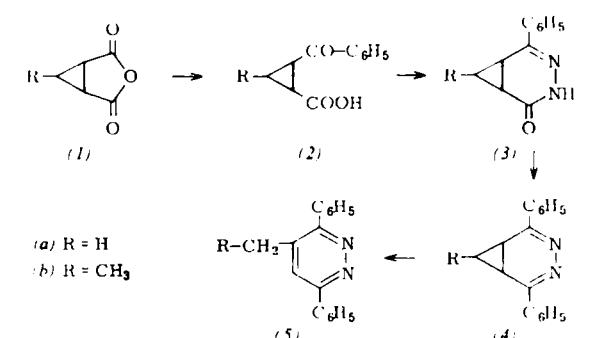
Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

Aus dem Anhydrid der Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (1a) sowie aus den cis- und trans-3-Methyl-Anhydriden (1b, cis) ($F_p = 91$ °C) und (1b, trans) wurden mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 die Benzoyl-carbonsäuren (2) (Benzoylgruppe cis-ständig zur Carboxylgruppe) dargestellt; (2a): $F_p = 146$ °C; (2b, cis): $F_p = 195$ °C; (2b, trans): $F_p = 135$ °C. Kondensation von (2) mit Hydrazin ergab die Pyridazinon-Derivate (3) [(3a): $F_p = 165$ °C; (3b, cis): $F_p = 191$ °C; (3b, trans): $F_p = 174$ °C].

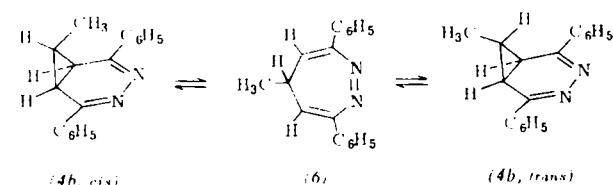
Reaktion von (3a) mit Lithiumphenyl lieferte (4a) ($F_p = 196$ °C, Zers.). Daß (4a) ein Derivat des Diaza-norcaradiens ist, folgt aus dem IR-Spektrum (keine NH-Bande, $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungsbande bei 1545 cm^{-1}), dem NMR-Spektrum (10 aromatische und 4 aliphatische Protonen; letztere geben

ein AB_2X -Spektrum: $\tau_A = 7,91$; $\tau_B = 7,38$; $\tau_X = 9,77$; $J_{\text{AB}} = 9,0$ Hz; $J_{\text{AX}} = 3,5$ Hz; $J_{\text{BX}} = 4,8$ Hz) und aus der Tatsache, daß sich (4a) mit Säure zu (5a) ($F_p = 135$ °C) isomerisiert.

Aus (3b, cis) und (3b, trans) entsteht mit Lithiumphenyl nur eine Verbindung (4b) ($F_p = 190$ °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 AB_2 -Spektrum bei $7,2$ bis $7,8$ τ) und im leichten



Übergang in (5b) ($F_p = 80$ °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 Mangantetrafluorid

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 Mangantetrafluorid aus Mangan(II)- und Mangan(III)-Verbindungen sowie aus LiMnF_5 und Li_2MnF_6 mit elementarem Fluor. Beispielsweise erhielten die Autoren aus MnF_2 bei 550 °C im Fluorstrom etwa 20 mg MnF_4 /Std.

Wir haben nun gefunden, daß die direkte Fluorierung von Manganmetallpulver in einer Wirbelschicht es ermöglicht, relativ schnell größere Mengen von MnF_4 zu gewinnen. Die Wirbelschicht wird in einem Rohr aus Reinnickel (10 mm Durchmesser) erzeugt, an dessen unterem Ende sich ein feinmaschiges 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 MnF_4 umgesetzt, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle niedergeschlagen wird.

Die von den obengenannten Autoren beschriebenen Eigenchaften des MnF_4 können wir bestätigen [3].

Cand. chem. K. H. Hellberg danken wir für seine Mitarbeit.

Eingegangen am 26. August 1963 [Z 571]

[1] R. Hoppe, W. Dähne u. W. Klemm, Naturwissenschaften 48, 429 (1961); Liebigs Ann. Chem. 658, 1 (1962).

[2] Durch Vorversuche ermittelt.

[3] Die Bildung violettröter Nebel ($HMnO_4$) bei der Reaktion mit Wasser haben wir nicht beobachtet.

Reduktive Zerlegung der π -Allyl-palladiumchlorid-Komplexe [1]

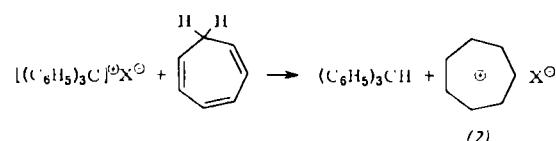
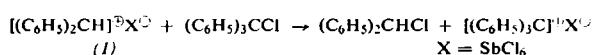
Von Dipl.-Chem. H. Christ und Prof. Dr. R. Hüttel

Institut für Organische Chemie der Universität München

Wir fanden, daß sich die gelben Bis- π -allyl-palladiumchlorid-Komplexverbindungen $(C_nH_{2n-1}PdCl_2)$ [2] sehr bequem mit methanolischer Kalilauge zerlegen lassen. Man löst die Substanzen in Methanol und fügt 1 N methanolische Lauge zu. Die bereits bei Raumtemperatur einsetzende Reaktion wird durch 5 min langes Erwärmen vollendet und führt zu Palladiummetall und Olefin, das sich durch Verdünnen mit Wasser leicht abscheidet. Das Methanolat-Ion wirkt als Reduktionsmittel. Die Umsetzung ist für die Strukturaufklärung

das gelbe Diphenylmethyl-hexachloroantimonat (1) isoliert. (1) ist sehr hygroskopisch, hält sich jedoch bei Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur kurze Zeit.

Mit Tropiliden bildet (1) Diphenylmethan und Tropylium-hexachloroantimonat (2). Triphenylchlormethan überträgt auf (1) ein Chlorid-Ion unter Bildung von Diphenylchlor-methan und Triphenylmethyl-hexachloroantimonat. Letzteres konnte anschließend mit Tropiliden zu Triphenylmethan und (2) umgesetzt werden [2].



Umsatz des Diphenylmethylcarbonium-Ions mit Diphenyl-diazomethan liefert als Hauptprodukt Tetraphenyläthylen.

Eingegangen am 5. August 1963 [Z 556]

[1] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961), erhielten aus Benzhydrol und ätherischem HBF_4 ein orangefarbenes Öl.

[2] H. J. Dauben jr., L. R. Honnen u. K. U. Harmon, J. org. Chemistry 25, 1442 (1960).

Tabelle 1. Ausgangsolenine, π -Allylkomplexe und Spaltolefine.

| Nr. | Ausgangsolenin | π -Allylkomplex | | Ausbeuten an Spaltolefinen |
|-----|------------------------------|--------------------------------------|------------|--|
| | | Struktur des organ. Anteils | F_p [°C] | |
| 1a | 2-Methylpent-1-en (1) | 1-Äthyl-2-methyl- π -allyl | 104 | 19 % (1) und 55 % (2) |
| 1b | 2-Methylpent-2-en (2) | 1-Äthyl-2-methyl- π -allyl | 104 | 19 % (1) und 55 % (2) |
| 2 | 3-Äthylpent-2-en (3) | 1,3-Dimethyl-2-äthyl- π -allyl | 130 | 75 % (3) |
| 3a | 2,3-Dimethylbut-1-en (4) | 1,1,2-Trimethyl- π -allyl | 125 | 23 % (4) und 55 % (5) |
| 3b | 2,3-Dimethylbut-2-en (5) | 1,1,2-Trimethyl- π -allyl | 125 | 23 % (4) und 55 % (5) |
| 4 | 2,4-Dimethylpent-2-en (6) | 1-Isopropyl-2-methyl- π -allyl | 162 | 82 % 2,4-Dimethylpent-1-en und/oder (6) [a] |
| 5 | 2,4,4-Trimethylpent-2-en (7) | 1-tert. Butyl-2-methyl- π -allyl | 132 | 88 % 2,4,4-Trimethylpent-1-en und/oder (7) [a] |
| 6 | 1-Methylcyclohepta-1-en (8) | 1,2-Pentamethylen- π -allyl | 180 | 76 % (8) |

[a] Nicht getrennt.

rung von π -Allylkomplexen des Palladiums von Bedeutung. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

In den Versuchen 1 und 3 konnte das entstandene Olefingemisch gaschromatographisch in je zwei Isomere getrennt und damit bewiesen werden, daß die Doppelbindung sich – unter Bevorzugung des stabileren 2-Isomeren – nach beiden endständigen Allylkohlenstoffatomen ausbilden kann; das ist zugleich ein Beweis für die Struktur der π -Allylkomplexe. Durch einen Kontrollversuch wurde ausgeschlossen, daß sich die isomeren Olefine nach ihrer Bildung unter den Reaktionsbedingungen umwandeln.

Eingegangen am 27. August 1963 [Z 574]

[1] Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, V. Mitt.; IV. Mitt.: R. Hüttel u. H. Christ, Chem. Ber. 96 (1963), im Druck.

[2] R. Hüttel, J. Kratzer u. M. Bechter, Chem. Ber. 94, 766 (1961).

Das Diphenylmethylcarbonium-Ion

Von Dr. H. Volz

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

Während mehrere feste Salze des Triphenylmethylcarbonium-Ions bekannt sind, war es bisher nicht gelungen, ein festes Salz des Diphenylmethylcarbonium-Ions darzustellen [1]. Durch Umsetzung von Diphenylchlormethan mit $SbCl_5$ in CCl_4 unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit wurde

Photochemische 1,2-Wasserstoff-Verschiebung im Cyclohepta-1,3,5-trien

Von Dr. W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Während die thermische Anregung des Cyclohepta-1,3,5-triens primär zu einer 1,5-Wasserstoff-Verschiebung führt [1], wurden als Produkte der photochemischen Anregung Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien [2] und Toluol [3] beschrieben. Durch Bestrahlen von 7-Deutero-cyclohepta-1,3,5-trien (95 % C_7D_7) in Methanol (Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Apparatur) konnten wir zeigen, daß der Valenzisomerisierung eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung vorausgeht.

Im NMR-Spektrum des 7-Deutero-cyclohepta-1,3,5-triens beobachtet man bei der Bestrahlung nach 30 min als erste Veränderung, daß sich dem 1:2:1-Triplett des aliphatischen Wasserstoffs (durch D_7 -H-7-Kopplung jeweils zu 1:1:1-Triplets aufgespalten) ein Dublett überlagert, dessen Linien Feinstruktur besitzen. Die Intensität dieses neuen Signals erreicht nach ca. 4 Std. Belichtungszeit ein Maximum und fällt dann auf einen konstanten Wert, der der statistischen Verteilung des Deuteriums entspricht, ab.

Das primäre Auftreten eines Dubletts ist charakteristisch für die nur durch einen α -Wasserstoff flankierte Methylengruppe und zeigt eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung an,