

Wir haben die HCl-Eliminierung aus gasförmigem cis- und trans-Chlorstilben (1,2-Diphenylchloräthylen) an mehreren Salz- und Oxyd-Katalysatoren untersucht. Welcher Eliminierungsweg vorliegt oder bevorzugt wird, ist jeweils aus dem Reaktivitäts-Unterschied der Isomeren zu erschen. Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen Tolan (Diphenylacetylen).

Wie Tabelle 1 zeigt, reagiert das cis-Isomer leichter und seine Aktivierungsenergien sind mit wenigen Ausnahmen niedriger. Das bedeutet, daß sowohl cis- als auch trans-Eliminierung auftreten können, die cis-Eliminierung jedoch bevorzugt wird. Im Falle der Oxyde spielen Isomerisationsvorgänge keine bedeutende Rolle, wahrscheinlich weil das entstehende HCl – ohne das die Isomerisierung nicht zustandekommt – an der Katalysatoroberfläche gebunden wird. An den Chloriden tritt Isomerisierung auf. Trotzdem ist zu erkennen, daß das cis-Isomer leichter und auch direkt reagiert.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Pulstechnik (Reaktionsgefäß im Trägergasstrom eines Gaschromatographen vor der Trennsäule) zwischen 230 und 430 °C ausgeführt. Die Verweilzeit des Chlorstilbens am Katalysator war ca. 0,1 sec. Die eingespritzte Menge des cis-Isomeren betrug 1 bis 1,5 µl, die des trans-Isomeren 3 µl einer gesättigten Lösung in Aceton. Die Katalysatormenge: etwa 2,5 g.

Eingegangen am 19. Dezember 1963 [Z 631]

[1] III. Mitteilung zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. – II. Mitteilung: H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Naturwissenschaften, im Druck.

[2] Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab danken wir für sein stets großes Interesse an diesen Untersuchungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

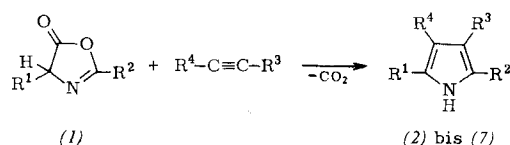
Azactone als 1.3-Dipole.

Eine neue Synthese von Pyrrolen

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Gotthardt und Dr. H. O. Bayer

Institut für Organische Chemie der Universität München

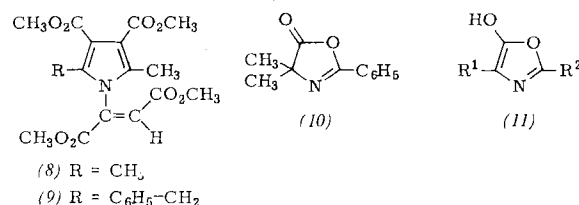
Erwärmt man das Azlacton (1), $R^1 = R^2 = C_6H_5$, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Xylol auf 100 °C, so bildet sich innerhalb 2 Std. 2.5-Diphenylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (2) zu 83 %. Alkalische Hydrolyse und Decarboxylierung führen zu 2.5-Diphenylpyrrol.



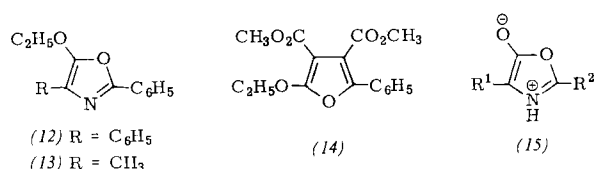
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	Fp [°C]
(2):	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	83	149–150
(3):	oNO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	60	158–160
(4):	C ₆ H ₅	pCH ₃ OC ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	98	flüssig
(5):	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	72	127–128
(6):	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	78	127–128
(6):	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	55	172–173
(7):	CH ₃	C ₆ H ₅	(CO ₂ CH ₃ , H)		98	flüssig

Der Umsetzung sind beliebige aromatisch oder aliphatisch substituierte Oxazolone (5) (1) zugänglich. Neben Acetylendicarbonsäureester wurde Methylpropiolat eingesetzt. Die Azlactone aus N-Benzoyl-alanin und N-Acetyl-phenylglycin liefern das gleiche Pyrrolderivat (5). Präparativ wird die neue Pyrrolsynthese dadurch besonders einfach, daß man die schwer zu reinigenden und empfindlichen Alkyl-oxazolone [1] in situ umsetzen kann. So gelangt man auch zu (5), wenn man N-Acetyl-phenylglycin oder Phenylglycin in Essigsäureanhydrid mit Acetylendicarbonsäureester umsetzt [2].

Die analog in situ aus 2.4-Dimethyl- oder 2-Methyl-4-benzyl-oxazolone und Acetylendicarbonsäure-dimethylester gebildeten Pyrrol-derivate addieren sich nucleophil an eine zweite Molekel des Acetylendicarbonesters zu (8) bzw. (9).



Die überraschende Pyrrolsynthese erinnert an die 1.3-Dipolaren Additionen der Sydnone, die unter CO₂-Eliminierung Pyrazole liefern [3]. Die Oxazolone (1) können keine 1.3-Dipole sein, solange die 4-Stellung sp³-Charakter hat. Die Resistenz des 4.4-disubstituierten Oxazolons (10) gegenüber Acetylendicarbonester bei 180 °C legte nahe, daß eine Tautomerisierung des Oxazolons den einleitenden Schritt bildet. 5-Hydroxy-oxazol (11) kann nicht die Zwischenstufe sein, denn die 5-Äthoxy-oxazole (12) und (13) reagieren mit Acetylendicarbonester unter Diels-Alder-Addition und nachfolgender Spaltung zu 2-Äthoxy-5-phenyl-furan-3.4-dicarbonsäureester (14) neben Benzo- bzw. Acetonitril.



Für die zu Pyrrolen führende 1.3-Dipolare Cycloaddition ist eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration des mesoionischen Tautomeren (15) maßgebend [4].

Eingegangen am 20. Dezember 1963 [Z 641]

[1] Übersicht: H. E. Carter, Org. Reactions 3, 198 (1947).

[2] Auch H. Plieninger und M. Engelhardt, Heidelberg, haben die Bildung von (5) aus 2-Phenyl-4-methyl-oxazolone und Acetylendicarbonester beobachtet (persönliche Mitteilung).

[3] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 29 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 48 (1962); R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 30 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 49 (1962).

[4] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schaefer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

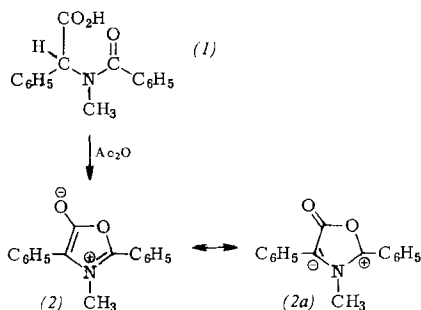
Eine neue Klasse mesoionischer Aromaten und ihre 1.3-Dipolaren Cycloadditionen mit Acetylderivaten

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Gotthardt, Dr. H. O. Bayer und Dr. F. C. Schaefer

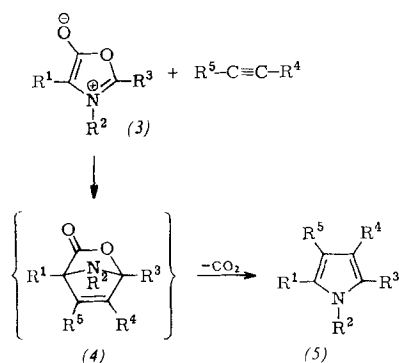
Institut für Organische Chemie der Universität München

Behandelt man N-Benzoyl-N-methyl-phenylglycin (1) einige Minuten mit Acetanhydrid bei 55 °C, so gelangt man zu den leuchtendgelben Kristallen der mesoionischen Verbindung (2), Ausbeute 90 %. Die Synthese solcher nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbaren Oxazol-Abkömmlinge entspricht derjenigen der Sydnone aus N-Nitroso-N-alkyl-aminosäuren [1].

Die mesoionischen [2] Derivate (3) der Azlactone hydrolysieren leicht und treten mit Acetanhydrid bei höherer Temperatur in die Dakin-West-Reaktion ein; wohl deshalb entgingen sie bisher der Aufmerksamkeit. Die Anhydro-5-hydroxy-oxazolium-hydroxyde (3) bieten den Schlüssel zum Verständnis der Dakin-West-Reaktion [3].



Schon bei 0 bis 70 °C gehen die mesoionischen Oxazolone (3) mit Carbonestern der Acetylenreihe Cycloadditionen ein, die unter Freisetzung von Kohlendioxyd zu N-substituierten Pyrrolen (5) führen. Bei 70 bis 100 °C treten auch phenylierte und alkylierte Acetylene in Reaktion.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%]	Fp [°C]
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	92	147–148
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	95	99–100
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	93	178–179
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	21	210–211
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	87	170–171
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	nC ₄ H ₉	H	81	Öl
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	80	87–88
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	80	82–84
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	83	94–95
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	90	94–95
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	(C ₆ H ₅ , CO ₂ C ₂ H ₅)		75	117–119
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	(C ₆ H ₅ , H)		77	144–145
H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	37	88–89
H	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	92	117–118
–(CH ₂) ₃ –		CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	76	102–103

(3) braucht nicht isoliert zu werden. Da die Cycloaddition rascher ist als die Dakin-West-Reaktion, setzt man die N-Acyl-N-alkyl- oder N-Acyl-N-aryl-aminosäure in Acetanhydrid mit dem Alkin um. Beispielsweise genügt es, Prolin in Acetanhydrid mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester eine Std. auf 130 °C zu erwärmen, um 76 % 1.2-Trimethylen-5-methyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-dimethylester zu erhalten.

Die Kinetik der Kohlendioxyd-Entbindung lehrt, daß sich der acetylenische Dipolarophil zunächst mit (3) vereinigt, vermutlich zum bicyclischen Addukt (4); die CO₂-Abgabe ist rasche Folgereaktion. Als 1.3-Dipol [4] gehört (3) in die Klasse der Azomethin-ylide, vgl. die Sextettgrenzformel (2a); das 1.3-dipolare System ist hier Teilstück eines aromatischen Ringes. Für die Azomethin-ylide hat H. Staudinger [5] die Bezeichnung „Nitrene“ vorgesehen. Die ersten Vertreter wurden jüngst beschrieben [6].

Eingegangen am 20. Dezember 1963 [Z 642]

[1] J. C. Earl u. A. W. Mackney, J. chem. Soc. (London) 1935, 899.

[2] Mesoionische Aromaten: W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Reviews (Chem. Soc. London) 11, 15 (1957).

[3] H. D. Dakin u. R. West, J. biol. Chemistry 78, 91, 757 (1928); R. H. Wiley u. O. H. Borum, J. Amer. chem. Soc. 72, 1626 (1950); A. Lawson u. C. E. Searle, J. chem. Soc. (London) 1957, 1556.

[4] Zur Klassifizierung: R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[5] H. Staudinger u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 2, 554 (1919).

[6] R. Huisgen, R. Grashey u. E. Steingruber, Tetrahedron Letters 1963, 1441.

Inversion des Triphenylamin-Moleküls

Von Dipl.-Phys. P. Knobloch
und Dipl.-Phys. M. Stockhausen

Physikalisches Institut der Universität Mainz

Aus der Relaxationszeit der Dipol-Orientierung in verdünnter Lösung lassen sich Schlüsse auf den Mechanismus ziehen, nach dem sich das elektrische Moment eines polaren Moleküls im elektrischen Feld einstellt. Starr mit dem Molekül verbundene Momente können sich nur durch Drehung des ganzen Moleküls, mit einer relativ langen Relaxationszeit, orientieren. Sind dagegen innere Bewegungen möglich, die eine schnellere Dipol-Orientierung ohne Mitbewegen des ganzen Moleküls erlauben, so ist die Relaxationszeit kleiner. Unsere Relaxationsmessungen [1] erlauben, direkte Aussagen über das unterschiedliche Verhalten des Triphenylamins und der Triaryl-Derivate der höheren Elemente der 5. Gruppe zu gewinnen. Für benzolische Lösungen erhielten wir die Ergebnisse in Tabelle 1:

Tabelle 1. Relaxationszeiten τ der Dipol-Orientierung und Dipolmomente μ von Triaryl-Derivaten der Elemente der 5. Hauptgruppe.

	τ [sec]	μ [Debye]
Triphenylarsin	$77 \cdot 10^{-12}$	1,18
Triphenylphosphin	$60 \cdot 10^{-12}$	1,52
Triphenylamin	$\approx 0,7 \cdot 10^{-12}$	0,66
Tribenzylamin	$70 \cdot 10^{-12}$	0,7

Die Relaxationszeiten der beiden ersten Substanzen in Tabelle 1 sind bei einer Orientierung durch Drehung des gesamten Moleküls in dieser Größe zu erwarten; dies konnte aus den Molekülvolumen an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial abgeschätzt werden [2]. Dagegen ist die wesentlich kürzere Relaxationszeit des Triphenylamins nur durch eine innere Beweglichkeit zu deuten. Es muß sich dabei um eine Inversion handeln, die durch Anordnung der N-Bindungen in einer, im Vergleich zu den beiden anderen Molekülen, flacheren Pyramide erleichtert wird. Auch das kleine Dipolmoment des Triphenylamins spricht für eine sehr starke Annäherung an die ebene Struktur, mit einem Valenzwinkel, der größer als der Tetraederwinkel ist. Diese Messungen stellen sicher, daß eine etwa mögliche Inversion im Arsin und Phosphin mindestens um den Faktor 100 unwahrscheinlicher als beim Amin sein müßte. Im übrigen zeigt sich am Tribenzylamin, daß die Inversion offenbar nur bei Bindung des Stickstoffs an ein aromatisches C-Atom auftritt [*].

Die Relaxationszeiten wurden aus der Mikrowellen-Absorption bestimmt. Dazu sind die verdünnten Lösungen (ca. 1 Mol%) in Benzol bei 20 °C bei verschiedenen Frequenzen zwischen 500 MHz ($\lambda = 60$ cm) und 115 GHz ($\lambda = 2,6$ mm) untersucht worden. Eingegangen am 8. Januar 1964 [Z 651]

[1] Meßapparaturen und Methode sind z.T. beschrieben in H. Kramer, Z. Physik 157, 134 (1959); F. Hufnagel u. G. Klages, Z. angew. Physik 12, 202 (1960).

[2] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. 15a, 723 (1960); F. Hufnagel, G. Klages u. P. Knobloch, Z. Naturforsch. 17a, 96 (1962); dort weitere Literatur.

[*] Dies ist folgendermaßen zu erklären: Dem Bindungszustand des Stickstoffs könnte eine sp²-Bastardisierung beigemischt sein, die durch mesomere Wechselwirkung der Phenylringe mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs energetisch begünstigt wird. Da die mesomere Zusatzenergie der Grenzstrukturen für die ebene Molekülform ein Maximum hat, erleichtert sie die Inversion.