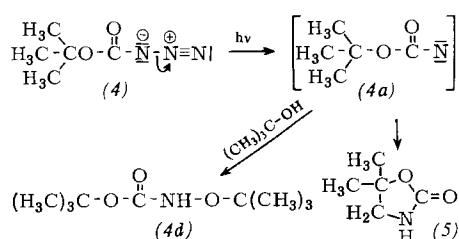


Bei der Photolyse des t-Butylesters (**4**) in t-Butanol reagiert das intermediär entstehende t-Butyloxycarbonylaznen (**4a**) nicht nur mit dem tertiären Alkohol zum N-t-Butyloxycarbonylsäure-t-butylester (**4d**), $F_p = 70\text{--}71^\circ\text{C}$, 29 % Ausbeute,



sondern bevorzugt intramolekular zum 5,5-Dimethyl-2-oxazolidon (5), $F_p = 80-82^\circ\text{C}$, 60 % Ausbeute [4], wobei sich der Azenrest offenbar in eine CH-Bindung der t-Butylgruppe einschiebt.

Eingegangen am 3. Juli 1964 [Z 770]

[1] Alkoholische Lösungen von (1) wurden mit einer UV-Hochdrucklampe (Typ S 81, Hanauer Quarzlampengesellschaft) bei Rückflußtemperatur bestrahlt; ähnliche Ergebnisse wurden bei der Bestrahlung mit einer UV-Niederdrucklampe (Typ NK 6/20, Hanauer Quarzlampengesellschaft) bei Raumtemperatur erhalten.

[2] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963); W. Lwowski u. T. W. Mattingly, Tetrahedron Letters 1962, 277; G. Jäger, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1962.

[3] Vgl. die photochemisch induzierte Reduktion von Benzophenon zu Benzhydrol durch Isopropanol: A. Schönberg: Präparative Organische Photochemie. Springer, Heidelberg 1958, S. 115.

[4] Bei der Photolyse von (4) in Acetonitril erhält man (5) in Ausbeuten bis zu 80 %.

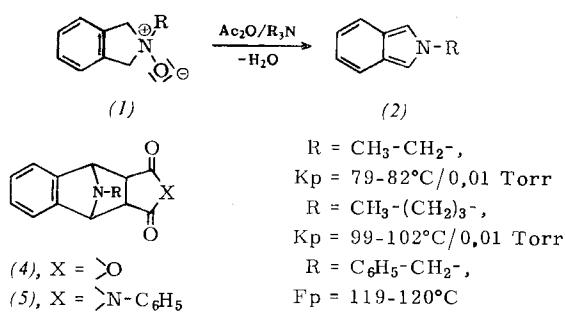
N-Alkylisoindole aus N-Alkylisoindolin-N-oxyden

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. J. Seubert

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Darmstadt

Herrn Prof. C. Schöpf zum 65. Geburtstag gewidmet

N-Alkylisoindolin-N-oxide (**1**), die man aus N-Alkylisoindolin mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung in guten Ausbeuten erhält [1], werden durch Essigsäureanhydrid/Triethylamin bereits bei 0 °C in N-Alkylisoindole (**2**) übergeführt, die wir durch Destillation oder Kristallisation in Ausbeuten



bis zu 75 % gewinnen konnten. Sie bilden mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid [2] oder N-Phenylmaleinsäureimid die Addukte (4) bzw. (5).

Die Bildung der N-Alkylisoindole (2), die auf diesem Wege leicht aus (1) zugänglich sind, verläuft analog der Darstellung

von N-Alkylpyrrolen aus N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyden [3]. Führt man die Zersetzung von (1) nicht in Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bei 0 °C durch, sondern bei 120 °C in der Schmelze, so erhält man ein Gemisch von N-Alkylisoindol und N-Alkylisoindolin, das sich nicht trennen lässt [1].

Eingegangen am 10. Juli 1964 [Z 779]

[1] J. Thesing, W. Schäfer u. D. Melchior, Liebigs Ann. Chem. 671, 119 (1964).

[2] Vgl. G. Wittig et al., Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951); 589, 55 (1954).

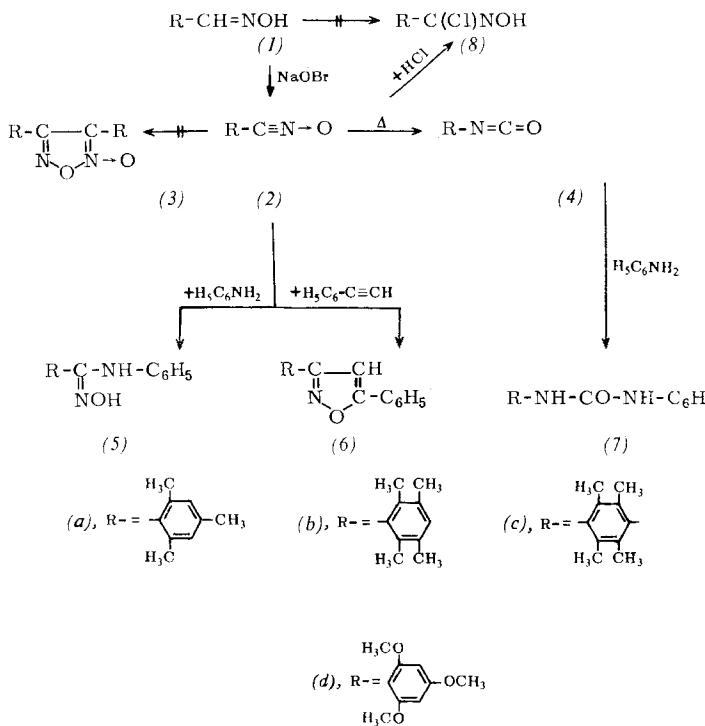
[3] R. Kreher u. H. Pawelczyk, Angew. Chem. 76, 536 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

Stabile aromatische Nitriloxyde [1]

Von Prof. Dr. Ch. Grundmann und Judith M. Dean

Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (USA)

Alle bisher bekannten aromatischen Nitriloxyde (2) sind unbeständig; sie dimerisieren in Stunden oder höchstens Tagen zu Furoxanen (3) [2]. Studien an Stuart-Briegleb-Modellen ließen es jedoch möglich erscheinen, in aromatischen Nitriloxyden die α,α' -Stellungen mit sperrigen Substituenten zu besetzen, so daß die Dimerisierung sterisch verhindert wird,



während die Additionsfähigkeit der Nitriloxydgruppe erhalten bleibt. Die Darstellung der Nitriloxyde (*2a*–*d*) hat diese Vorstellungen bestätigt. (*2c*) ist das erste rein dargestellte difunktionelle Nitriloxyd [3]. (*2a*–*d*) sind gut kristallisierte Verbindungen, die bei Raumtemperatur in festem Zustand und in Lösung unbegrenzt haltbar sind. Ihre Dimerisation zu Furoxanen konnte bisher nicht erzwungen werden. (*2a*) und (*2b*) lagern sich oberhalb 120 °C langsam in die Isocyanate (*4*) um, die durch Umsatz mit Anilin als substituierte Harnstoffe (*7*) charakterisiert wurden. Mit Anilin oder Phenylacetylen reagieren (*2a*–*d*) sehr leicht zu den Hydroxamsäureaniliden (*5*) bzw. den 5-Phenylisoxazolen (*6*). Chlorwasserstoff wird unter Bildung der Hydroxamsäurechloride (*8*) angelagert. Zur Synthese der Nitriloxyde (*2a*–*d*) erwies sich das übliche Verfahren (Chlorierung der Oxime (*1*) zu

(8) und Abspaltung von HCl mit Basen) als ungeeignet, da stets Chlor in den Rest R eintrat; doch konnten die Oxime (1a–1d) in Form ihrer Alkalialsalze durch Alkalihypobromit bei 0–10 °C mit vorzüglichen Ausbeuten direkt zu den Nitriloxyden (2a–2d) dehydriert werden. Tabelle 1 zeigt Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen (2) und (5)–(8).

Tabelle 1. Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen (2) und (5)–(8).

	Verbindung			
	(a)	(b)	(c)	(d)
Fp [°C]	(2)	114	120	169–170 [*]
Ausb. [%]		97 [5]	98 [5]	65
				79
Fp [°C]	(5)	160	247	300 [*]
Ausb. [%]		91	94	79
				85
Fp [°C]	(6)	94	175	312
Ausb. [%]		98	88	95
				86
Fp [°C]	(7)	245	306	—
Ausb. [%]		[4]	[4]	—
Fp [°C]	(8)	72	124–126[*]	—
Ausb. [%]		88	91	—

[*] Schmilzt unter Zersetzung.

Aliphatische Nitriloxyde sind noch weit kurzlebiger als aromatische; das tert. Butylnitriloxyd [6] scheint eines der beständigen zu sein; es dimerisiert in 2–3 Tagen vollständig zum Furoxan [2]. Um wirklich stabile aliphatische Nitriloxyde zu erhalten, wird man wohl noch sperrigere Gruppen in Nachbarschaft zum C≡N→O-Rest einbauen müssen. Mit der Darstellung solcher Verbindungen sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 759]

[1] Nitriloxyde, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: Ch. Grundmann, Angew. Chem. 75, 450 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 260 (1963). – Die Arbeit wurde unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272–01 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland (USA).

[2] Zur Dimerisierungsgeschwindigkeit von aromatischen Nitriloxyden vgl. A. Quilico: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Interscience, New York 1962, Bd. 17, S. 21, Tab. II.

[3] Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Terephthalodinitroxyd s. R. H. Wiley u. B. J. Wakefield, J. org. Chemistry 25, 546 (1960). Oxaldinitroxyd ist bisher nur in Lösung erhalten worden [1].

[4] Nicht bestimmt.

[5] IR-Spektrum s. S. Califano, R. Moccia, R. Scarpati u. G. Speroni, J. chem. Physics 26, 1777 (1957).

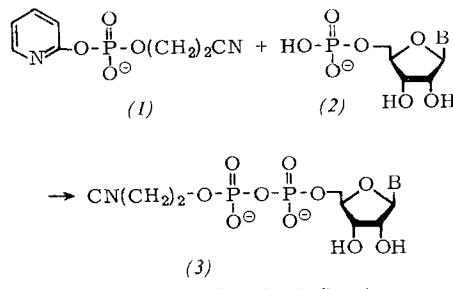
[6] S. Califano, R. Scarpati u. G. Speroni, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 23, 263 (1958); Chem. Zbl. 1960, 1113.

Eine einfache Methode zur Darstellung von Nucleosid-diphosphaten [1]

Von Dr. K. H. Scheit und Dr. W. Kampe

Chemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Die bisher bekannten Synthesen von Nucleosid-diphosphaten gehen aus von aktivierten Nucleosid-monophosphaten (z.B. Nucleosid-5'-phosphorsäure-imidazoliden [2], Nucleosid-5'-phosphorsäure-morpholidaten [3]). Die von uns gefundene Methode vermeidet diese meistens mit Komplikationen verbundene Aktivierung der Nucleosid-5'-phosphate. Das leicht zugängliche 2-Cyanäthyl-α-hydroxypyridylphosphat (1) [4] reagiert bei Raumtemperatur in Pyridin mit Mono-triäthylammoniumsalzen von Nucleosid-5'-phosphaten (2) zu den unsymmetrischen Diester-pyrophosphaten (3).



B = Uracil, Cytosin, Adenin

Milde alkalische Hydrolyse von (3) bei 0 °C führt zu Nucleosid-diphosphaten. Die Reaktionen wurden papierchromatographisch verfolgt. Die Ausbeuten betragen im allgemeinen 60 % bezogen auf eingesetztes Nucleosid-5'-phosphat.

Eingegangen am 24. Juni 1964 [Z 764]

[1] III. Mitteilung über reaktive Ester heterocyclischer Alkohole. – II. Mitteilung: W. Kampe, Tetrahedron Letters 1963, 2133.

[2] F. Cramer, H. Schaller u. H. A. Staab, Chem. Ber. 94, 1612 (1961).

[3] J. G. Moffat u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 83, 649 (1961).

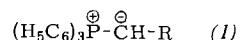
[4] W. Kampe, Chem. Ber., im Druck.

Zwischenstufen der Wittig-Reaktion mit nicht stabilisierten Phosphoryliiden

Von Dr. M. Schlosser und cand. chem. K. F. Christmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Nicht mesomerie-stabilisierte Phosphorylide (1) [$R = H$, Alkyl, OR] lagern sich, wenn aus lithiumorganischen Verbindungen hergestellt, momentan an Carbonylverbindungen an; jedoch reagiert das Addukt in der Kälte normalerweise nicht zum Olefin weiter. Die Umsetzung von (1), $R = H$, mit Benzaldehyd in Äther liefert bei 0 °C überhaupt kein Styrol und bei mehrfachem Erhitzen auf 70 °C nur eine 30-proz. Ausbeute.



Es ließ sich nun zeigen, daß ein Zusatz von mindestens 1,1 Äquivalenten Kalium-t-butanolat (als 1:1-Komplex mit t-Butanol) die Wittig-Reaktion stark beschleunigt. Nach 0,5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (22 °C) erhält man die Olefine in hohen Ausbeuten (Tabelle). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Durchmischung abhängig. Im Falle des ω -Methylstyrols wurden bei 0 °C nach 20 Minuten gaschromatographisch Ausbeuten zwischen 67 und 99 % ermittelt. Bei Abwesenheit von K-t-Butanolat oder in Gegenwart unsteröchiometrischer Mengen, z. B. von 0,1 Äquivalent, werden unter den gleichen Bedingungen nur 0–5 % Olefin gebildet. Das solvensfreie, sublimierte Kalium-t-butanolat ist weniger wirksam als der 1:1-Komplex mit t-Butanol.

Wir vermuten, daß das Addukt aus Phosphorylid (1) und Carbonyl-Komponente nicht als „freies“ Betain (3), sondern

Phosphoniumsalz	Carbonyl-Komponente	Olefin	Ausbeute [%]
$[(H_5C_6)_3P-CH_3]Br$	Cyclohexanon	Methylenecyclohexan	91 [b,c]
$[(H_5C_6)_3P-CH_3]Br$	Benzaldehyd	Styrol	68 [a]
$[(H_5C_6)_3P-CH_2CH_3]Br$	Benzaldehyd	ω -Methylstyrol	75 [a], 100 [b]
$[(H_5C_6)_3P-CH(CH_3)_2]Br$	Benzaldehyd	ω , ω -Dimethylstyrol	63 [a]
$[(H_5C_6)_3P-(CH_2)_3CH_3]Br$	Butyraldehyd	4-Octen	85 [b,c]
$[(H_5C_6)_3P-(CH_3)_4CH_3]Br$	Benzaldehyd	1-Phenyl-1-hexen	61 [a]
$[(H_5C_6)_3P]J$	Benzophenon	1,1-Diphenyläthylen	60 [a]

[a] Präparativ; [b] gaschromatographisch; [c] durch Destillation nicht vom begleitenden Benzol (aus dem ylid-erzeugenden Phenyllithium) zu trennen.