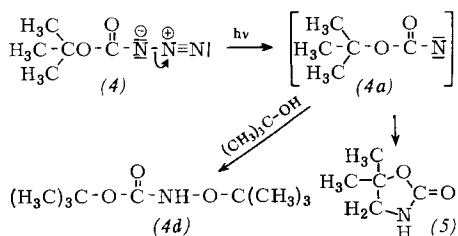


Bei der Photolyse des *t*-Butylesters (4) in *t*-Butanol reagiert das intermediär entstehende *t*-Butyloxycarbonylazen (4a) nicht nur mit dem tertiären Alkohol zum *N*-*t*-Butyloxycarbonylamin-*t*-butylester (4d), Fp = 70–71 °C, 29 % Ausbeute,



sondern bevorzugt intramolekular zum 5,5-Dimethyl-2-oxazolidon (5), Fp = 80–82 °C, 60 % Ausbeute [4], wobei sich der Azenrest offenbar in eine CH-Bindung der *t*-Butylgruppe einschleibt.

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 %.

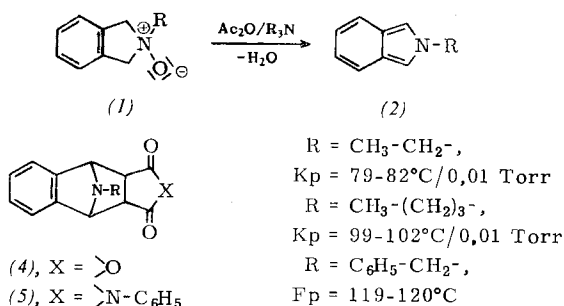
## N-Alkylisindole aus N-Alkylisindolin-N-oxyden

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-Alkylisindolin-N-oxyde (1), die man aus N-Alkylisindolin mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung in guten Ausbeuten erhält [1], werden durch Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bereits bei 0 °C in N-Alkylisindole (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-Alkylisindole (2), die auf diesem Weg leicht aus (1) zugänglich sind, verläuft analog der Darstellung

von N-Alkylpyrrolen aus N-Alkyl- $\Delta^3$ -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-Alkylisindol und N-Alkylisindolin, 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).

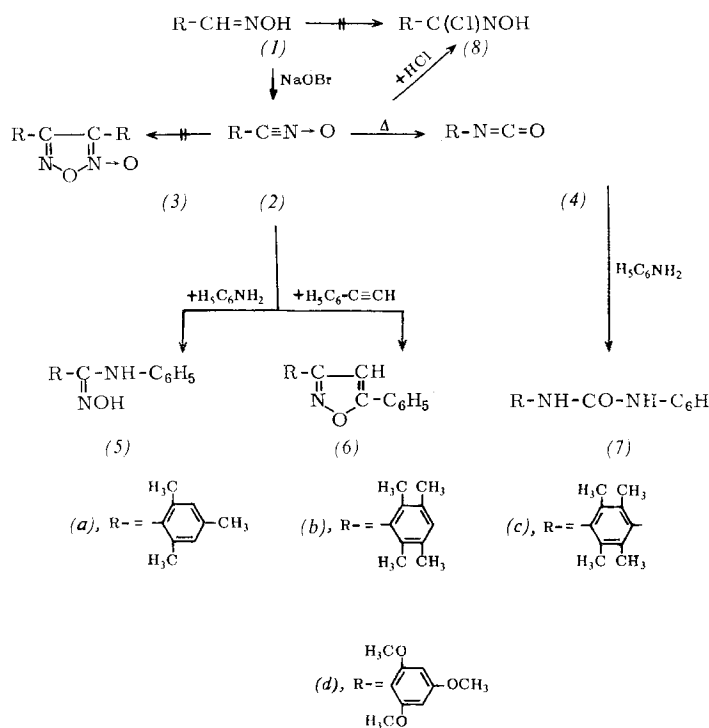
[3] R. Kreher u. H. Pawelczyk, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

## Stabile aromatische Nitriloxyside [1]

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

Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (USA)

Alle bisher bekannten aromatischen Nitriloxyside (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 Nitriloxysiden die *o,o'*-Stellungen mit sperrigen Substituenten zu besetzen, so daß die Dimerisierung sterisch verhindert wird,



während die Additionsfähigkeit der Nitriloxysidgruppe erhalten bleibt. Die Darstellung der Nitriloxyside (2a–2d) hat diese Vorstellungen bestätigt. (2c) ist das erste rein dargestellte difunktionelle Nitriloxysid [3]. (2a–2d) sind gut kristallisierte Verbindungen, die bei Raumtemperatur in festem Zustand und in Lösung unbegrenzt haltbar sind. Ihre Dimerisierung 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–2d) sehr leicht zu den Hydroxamsäureaniliden (5) bzw. den 5-Phenylisoxazolen (6). Chlorwasserstoff wird unter Bildung der Hydroxamsäurechloride (8) angelagert. Zur Synthese der Nitriloxyside (2a–2d) 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 Alkalisalze durch Alkalihypobromit bei 0–10 °C mit vorzüglichen Ausbeuten direkt zu den Nitriloxiden (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 [*]	160–170 [*]
Ausb. [%]		97 [5]	98 [5]	65	79
Fp [°C]	(5)	160	247	300 [*]	199 [*]
Ausb. [%]		91	94	79	85
Fp [°C]	(6)	94	175	312	98
Ausb. [%]		98	88	95	86
Fp [°C]	(7)	243	306	—	—
Ausb. [%]		[4]	[4]	—	—
Fp [°C]	(8)	72	124–126 [*]	—	—
Ausb. [%]		88	91	—	—

[\*] Schmilzt unter Zersetzung.

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

Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 759]

[1] Nitriloxyle, 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 Nitriloxiden 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 Terephthal-dinitriloxyl s. R. H. Wiley u. B. J. Wakefield, J. org. Chemistry 25, 546 (1960). Oxaldinitriloxyl 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).

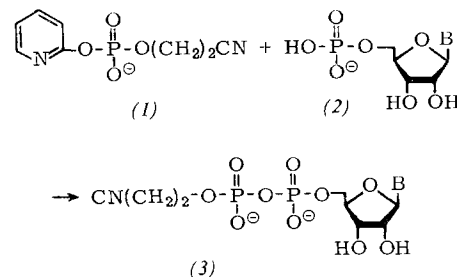
[6] S. Califano, R. Scarpati u. G. Speroni, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 23, 263 (1958); Chem. Zbl. 1960, 1113.

## 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- $\alpha$ -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).

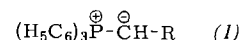
[4] W. Kampe, Chem. Ber., im Druck.

## Zwischenstufen der Wittig-Reaktion mit nicht stabilisierten Phosphoryliden

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 mehrtägigem 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  $\omega$ -Methylstyrols wurden bei 0 °C nach 20 Minuten gaschromatographisch Ausbeuten zwischen 67 und 99 % ermittelt. Bei Abwesenheit von K-t-Butanolat oder in Gegenwart unterstöchiometrischer 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	Methylen-cyclohexan	91 [b, c]
$[(H_5C_6)_3P-CH_3]Br$	Benzaldehyd	Styrol	68 [a]
$[(H_5C_6)_3P-CH_2CH_3]Br$	Benzaldehyd	$\omega$ -Methylstyrol	75 [a], 100 [b]
$[(H_5C_6)_3P-CH(CH_3)_2]Br$	Benzaldehyd	$\omega,\omega$ -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]
$[(H_3C)_4P]I$	Benzophenon	1,1-Diphenyläthylen	60 [a]

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