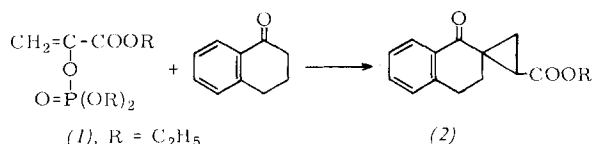


Mols Base (Methylsulfinyl-Carbanion [2] oder t-Butylat) mit Methylenverbindungen zu Cyclopropanverbindungen um. Mit Tetralon entsteht in 80-proz. Ausbeute Spiro[2-äthoxycarbonylcyclopropan-1,2'-tetralon] (2), Fp = 86,5–87,5 °C.



Aus (1) und Acetophenon oder Acetessigester bilden sich 2-Benzoylcyclopropan-carbonsäure-äthylester (3) (Ausb. 60%, Kp = 110 °C/0,1 Torr; n_D²⁰ = 1,5242; Dinitrophenylhydrazon: Fp = 173–174 °C) bzw. 2-Acetylcyclopropan-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (4) (Ausb. 40%; Kp = 82–87 °C/0,1 Torr; n_D²⁰ = 1,4668).

Beispiel: Zu einer Mischung aus 25 g Phosphoenolbrenztraubensäure-triäthylester und 15 g α-Tetralon läßt man bei einer Innentemperatur von 45 °C unter N₂ eine Lösung von 2,5 NaH in 50 ml Dimethylsulfoxid [2] tropfen. Man gießt nach 30 min in 500 ml Wasser, extrahiert mit Chloroform und erhält (2) beim Aufarbeiten der Chloroformlösung. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äthanol oder durch Hochvakuumdestillation aus einem Säbelkolben (Badtemperatur 180 °C/0,01 Torr).

Die neue Cyclopropan-synthese, die wohl über eine Michael-Addition gefolgt von einer 1,3-Eliminierung führt, verläuft in den Fällen (2) und (3) stereospezifisch. Es entsteht nur ein Isomeres (2) (auch dünnschichtchromatographisch einheitlich) und aus diesem bei der Verseifung nur eine Carbonsäure (2), R=H, Fp = 117 °C. Carbonylgruppe und Äthoxycarbonylgruppe stehen bei (2) vermutlich in trans-Stellung, da bei der entsprechenden Carbonsäure IR-spektroskopisch keine intramolekularen Wasserstoffbrücken nachzuweisen sind. Verbindung (3) erweist sich auch nach dem Gaschromatogramm als einheitlich. Bei der Verseifung entsteht das niedrig schmelzende Isomere der beiden beschriebenen [3] 2-Benzoylcyclopropan-carbonsäuren. Verbindung (4) besteht nach gaschromatographischer Analyse aus zwei Isomeren im Verhältnis etwa 2:1.

Analoge Cyclopropan-synthesen sind mit α-Halogenacrylsäureester möglich. So entsteht (2) mit 30-proz. Ausbeute aus α-Chloracrylsäureäthylester und Tetralon.

Eingegangen am 13. November 1964 [Z 873]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Perkow-Reaktion von Brombrenztraubensäure und Tri-äthylphosphit: V. M. Clark u. A. J. Kirby, Biochim. biophysica Acta 78, 732 (1963).

[2] Bezeichnung des Methylsulfinyl-methyl-Anions H₃C–SO–CH₂[⊖] nach E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).

[3] C. H. F. Allen u. H. W. J. Cressman, J. Amer. chem. Soc. 55, 2953 (1933).

¹⁷O-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum des [¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenoxyls

Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. F. Bär und
Dipl.-Chem. A. Berndt

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an deuterierten und ¹³C-markierten 2,4,6-Triphenylphenoxylen [1] zur Ermittlung der Verteilung des ungepaarten Elektrons stellten wir [¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenoxy als erstes ¹⁷O-markiertes Radikal mit C–O-Bindung dar [2].

2,4,6-Triphenylbenzoldiazonium-fluoroborat wurde mit H₂¹⁷O (ca. 13 Atom-% ¹⁷O) [3] in wenig Methanol (als Lösungsvermittler) zum [¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenol umgesetzt und dieses zum Phenoxy dehydriert. Aus dem Intensitätsverhältnis der ¹⁷O-Hyperfeinstrukturlinien im ESR-Spektrum

zum Hauptsignal der unmarkierten Verbindung ergibt sich ein Anreicherungsgrad von 13 Atom-% ¹⁷O im Phenoxy. Bei der Synthese ist also keine Isotopenverdünnung eingetreten. Im ESR-Spektrum sind vier der erwarteten sechs Linien [I(¹⁷O) = 5/2] deutlich zu erkennen, die restlichen beiden werden vom Hauptsignal der nicht markierten Verbindung überdeckt. Die ¹⁷O-Aufspaltungskonstante beträgt a(¹⁷O) = 9,7 Gauss. Dieser Wert deutet auf eine beträchtliche Spindichte ρ am Sauerstoff hin. Eine einfache HMO-Rechnung ergibt ρ₀ = 0,174 [4].

Zur Berechnung der Spindichte am Sauerstoff aus der Aufspaltungskonstante sind weitere Daten für ¹⁷O-markierte C–O-Radikale erforderlich, besonders weil der Einfluß der Spindichte am Nachbaratom [5] auf die Kopplungskonstante des Sauerstoffs noch nicht zu übersehen ist.

Eingegangen am 7. Januar 1965 [Z 898]

[1] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959); K. Dimroth, A. Berndt u. F. Bär, unveröffentlicht.

[2] ¹⁷O-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum eines organischen Radikals ist bisher nur beim Di-sec.butyl-nitroxyl beobachtet worden: J. C. Baird, J. chem. Physics 37, 1879 (1962).

[3] Professor D. Samuel, Rehovoth (Israel), sind wir für die Überlassung des H₂¹⁷O zu sehr großem Dank verpflichtet.

[4] A. Schweig, Marburg, unveröffentlicht.

[5] M. Karplus u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 35, 1312 (1961); P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, ibid. 37, 2795 (1962); R. L. Ward, J. Amer. chem. Soc. 84, 332 (1962); A. Carrington u. J. dos Santos Veiga, Molecular Physics 5, 21 (1962); P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 40, 609 (1963); C. A. McDowell u. K. F. G. Paulus, Molecular Physics 7, 541 (1963/64).

Synthese von o-Dihalogenbenzolen aus Benzoldiazonium-2-carboxylat

Von Dr. L. Friedman und F. M. Logullo

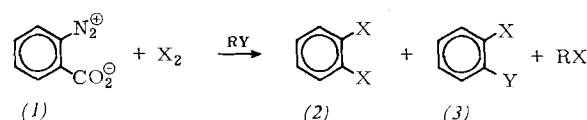
Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio (USA)

Benzoldiazonium-2-carboxylat (1) [1,2] und eine äquimolare Menge Halogen wurden in Gegenwart von Lösungsmittel (siehe Tabelle) unter Rühren und Rückfluß gekocht, bis die

X ₂	RY	Ausbeute [%]		
		(2), X=Br	(2), X=J	(3), X=J, Y=Cl
Br ₂	CCl ₄	29		
Br ₂	CHCl ₃	26		
Br ₂	CH ₂ Cl ₂	55		
Br ₂	Cl(CH ₂) ₂ Cl	59 [a]		
JCl	CHCl ₃			15
JCl	Cl(CH ₂) ₂ Cl			32
J ₂	CCl ₄	28		0,1
J ₂	CHCl ₃	67		2
J ₂	CH ₂ Cl ₂	41		8
J ₂	Cl(CH ₂) ₂ Cl	50		22

[a] o-C₆H₄BrCl (6 %) wurde ebenfalls gebildet.

Gasentwicklung aufhörte. Die meisten Reaktionen waren nach weniger als 30 min beendet. Die Dihalogenbenzole wurden gaschromatographisch und IR-spektroskopisch identifiziert, die Ausbeuten durch quantitative Gaschromatographie bestimmt.



RY = Lösungsmittel

