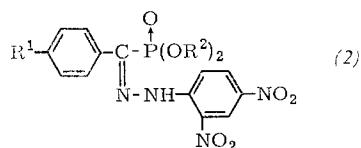


Triäthyl-, Tri-n-propyl-, Triisopropyl- und Tri-n-butylphosphit reagieren mit N-Phenyl-benzimidäurechlorid oder seinen p-Methyl-, p-Chlor-, p-Brom-, p-Methoxy- und p-Nitro-Derivaten bei 130–160 °C; Trimethylphosphit schon bei 110 bis 130 °C. Die Azomethine (1) sind gelbe Öle, von denen nur (1a)–(1e) durch Destillation im Hochvakuum analysenrein erhalten werden konnten.

	R ¹	R ²	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰	Ausb. [%]
(1a)	H	C ₂ H ₅	151–152/0,1	1,5626	75
(1b)	H	C ₃ H ₇	157,5–158/0,03	1,5558	65
(1c)	H	C ₄ H ₉	170–171/0,04	1,5460	74
(1d)	CH ₃	C ₂ H ₅	159/0,03	1,5661	63
(1e)	Cl	C ₂ H ₅	155/0,005	1,5742	74

Es gelang jedoch ausnahmslos, die Verbindungen (1) mit verd. Schwefelsäure bei 50 °C in Anilin und die Benzoylphosphonsäureester zu spalten, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2) isoliert wurden.



R ²	F _p [°C]	R ²	F _p [°C]
R ¹ = H		R ¹ = OCH ₃	
CH ₃	189,5–191	CH ₃	198–200
C ₂ H ₅	171–172	C ₂ H ₅	177–178
C ₃ H ₇	142,5–145,5	C ₃ H ₇	113,5–115
i-C ₃ H ₇	150–152	i-C ₃ H ₇	140,5–141,5
C ₄ H ₉	113–114,5	C ₄ H ₉	139,5–140,5
R ¹ = CH ₃		R ¹ = Cl	
CH ₃	190–192	CH ₃	190–192
C ₂ H ₅	180–181	C ₂ H ₅	203,5–206,5
C ₃ H ₇	132–133	C ₃ H ₇	154–156
C ₄ H ₉	117–118	C ₄ H ₉	137,5–139
R ¹ = Br		R ¹ = NO ₂	
CH ₃	198,5–200	CH ₃	221–224 (Zers.)
C ₂ H ₅	201–203	C ₂ H ₅	176–177,5
C ₃ H ₇	131,5–133,5	C ₃ H ₇	177–179
i-C ₃ H ₇	148–150	i-C ₃ H ₇	174 (Zers.)
C ₄ H ₉	116,5–118	C ₄ H ₉	127,5–129

Analog reagiert N-Methyl-benzimidäurechlorid mit Trialkylphosphiten zu schwach grüngelben Azomethinen, aus denen man durch Hydrolyse und Kondensation mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in wäßrigem, schwefelsaurem Äthanol (Eintopfverfahren) 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2), R¹ = H, erhält.

Nach diesen Untersuchungen ist die Michaelis-Arbusow-Reaktion allgemein auf aromatische Imidsäurechloride anwendbar, wofür unseres Wissens bisher nur ein Beispiel [1] bekannt war.

Eingegangen am 5. Februar 1965 [Z 912]

[1] N. Kreutzkamp u. G. Cordes, Liebigs Ann. Chem. 623, 103 (1959).

Synthese von Cyclopropanolen aus Cyclopropyl-β-chloräthyläthern

Von Dr. J. Paust und Prof. Dr. U. Schöllkopf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Setzt man Dichlormethyl-β-chloräthyläther [1] in Gegenwart von Olefinen mit Methylolithium/Lithiumjodid [2] um [3], so bilden sich Cyclopropyl-β-chloräthyläther. Diese lassen sich auf zwei Wegen leicht in Cyclopropanole [4] überführen: a) indem man sie mit Basen behandelt und die resultierenden Cyclopropyl-vinyläther sauer hydrolysiert, oder b) indem man

Olefin	Cyclopropanol	K _p [°C/Torr]	Ausb. [%]
Isobuten	2,2-Dimethylcyclopropanol	65–70/80	a) 71 b) 92
Tetramethyläthylen	2,2,3,3-Tetramethylcyclopropanol	54–56/13	a) 61 b) 90
Cyclohexen	exo/endo-7-Hydroxybicyclo[4.1.0]heptan	83–86/13	a) 57 b) 94
Cycloocten	exo/endo-9-Hydroxybicyclo[6.1.0]nonan	75–79/0,6	b) 91

[a] Bezogen auf Cyclopropyl-β-chloräthyläther.

sie mit Butyllithium reagieren läßt und die entstehenden Lithium-cyclopropanolate [5] hydrolysiert.

7-Hydroxybicyclo[4.1.0]heptan

Nach Methode a): Zu 80 g geschmolzenem Kaliumhydroxyd (Ölbad, 250 °C) wurden unter Rühren in ca. 45 min 20 g exo/endo-7-Bicyclo[4.1.0]heptyl-β-chloräthyläther getropft und der entstehende Vinyläther (Ausb. 63 %, K_p = 56–59 °C/13 Torr) gleichzeitig über eine 15 cm lange Kolonne abdestilliert. Dieses Produkt tropfte man in 10 min bei 50 °C zu einer Mischung von 150 ml Glycoldimethyläther und 150 ml 0,3 N Schwefelsäure. Dann wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und ausgeäthert.

Nach Methode b): Zu einer Lösung von 10 g exo/endo-7-Bicyclo[4.1.0]heptyl-β-chloräthyläther in 50 ml Äther tropfte man bei Zimmertemperatur bis zum positiven Gilman-Test [6] 130 ml 1 N Butyllithium-Äther-Lösung. Dann wurde in 400 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und ausgeäthert.

Eingegangen am 10. Februar 1965 [Z 915]

[1] Hergestellt nach H. Gross, A. Rieche u. E. Höft, Chem. Ber. 91, 654 (1958).

[2] Bereitet aus Methyljodid und Lithium in Äther. [Nach H. Gilman, E. A. Zöllinger u. W. Selby, J. Amer. chem. Soc. 55, 1252 (1933)].

[3] U. Schöllkopf u. J. Paust, Angew. Chem. 75, 670 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 397 (1963).

[4] Andere Synthese von Cyclopropanolen: C. H. De Puy, G. M. Dappen, K. H. Eilers u. R. A. Klein, J. org. Chemistry 29, 2813 (1964); dort weitere Literatur.

[5] Diese Reaktion verläuft offenbar nicht über Cyclopropylvinyläther.

[6] H. Gilman u. F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).

Synthese von 3-Phenyl-, 3,4-Diphenyl- und 3-(β-Naphthyl)-1,2,5-thiadiazol

Von Dr. V. Bertini und Prof. Dr. P. Pino

Istituto di Chimica Organica,
Facoltà di Scienze, Università di Pisa (Italien)

Unter den Methoden zur Synthese von Derivaten des 1,2,5-Thiadiazols [1] eignet sich keine zur Gewinnung von Arylderivaten.

Wir fanden, daß 3-Phenyl-1,2,5-thiadiazol (1) [F_p = 43 bis 44 °C] entsteht, wenn man S₄N₄ mit Äthylbenzol (Molverhältnis 1:5) 6 Std. unter Rückfluß kocht. Das Produkt wird durch Destillation (K_p = 90 °C/0,9 Torr) und durch Umkristallisation aus Petroläther gereinigt. Die Ausbeute beträgt 12,6 %, bezogen auf umgesetztes S₄N₄.

Analog erhält man aus S₄N₄ und Dibenzyl das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol (2) [F_p = 85–86 °C] mit einer Ausbeute von 6,5 %. Aus β-Äthynaphthalin und S₄N₄ entsteht 3-(β-Naphthyl)-1,2,5-thiadiazol (3) [F_p = 84–85 °C] mit 9-proz. Ausbeute. Das Produkt wird chromatographisch isoliert (Adsorbens: Al₂O₃; Elutionsmittel: Petroläther, K_p = 45–60 °C; Länge der Säule 40 cm, Durchmesser 1,15 cm bei einem An-