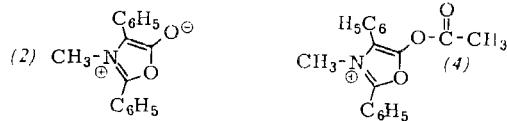
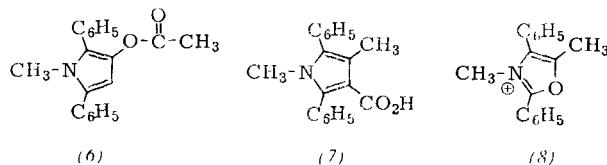


Die aus N-Benzoyl-N-methyl- α -phenylglycin (1) gebildete azlacton-analoge Zwischenstufe ist Anhydro-2,4-diphenyl-5-hydroxy-3-methyl-oxazolium-hydroxyd (2), eine mesoionische Verbindung [2]. In Gegenwart von Essigsäure (> 0.4 Mol/l) erhält man aus (1) über (2) neben CO_2 mit 75-proz. Ausbeute N-Benzoyl-N-methyl- α -amino- α -phenylaceton (3). Die zweite



Zwischenstufe (4) kann in Form des Perchlorates isoliert werden; in Acetanhydrid läßt sie sich UV-spektroskopisch zu etwa 1% nachweisen. Sie reagiert durch nucleophilen Angriff in Stellung 2 des Oxazolkernes weiter; als Nucleophile sind wirksam Acetat, das aus der Perkinschen Zimtsäuresynthese geläufige Carbanion (5) des Acetanhydrids oder Chlorid-Ionen. Unter $\text{O} \rightarrow \text{C}$ -Acetylwanderung in die Stellung 4 des Oxazolringes und anschließender 1,3-dipolarer CO_2 -Eliminierung bilden sich in Abwesenheit von Essigsäure (< 0.2 Mol/l) aus (5) die Pyrrole (6) und (7), aus Acetat das Enolacetat von (3) und das Oxazolium-Ion (8). Die an diesen Produkten erkennbare Verzweigung der von (4) ausgehenden Reaktion läßt sich auch kinetisch nachweisen: Essigsäure



hemmt die Umsetzung durch Reaktion mit (5). Eine echte Basenkatalyse liegt nicht vor; der Salzeffekt ist positiv.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf (2) ist eine neue Variante der Dakin-West-Reaktion: Durch Angriff von Chlorid-Ionen auf (4) entsteht in 70-proz. Ausbeute (8).

Es wird angenommen, daß alle Dakin-West-Reaktionen, bei denen cyclische Zwischenstufen auftreten, in dieser Weise verlaufen.

[2] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schäfer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964).

28

Stabilität und Reaktivität von α -Halogencarbanionen

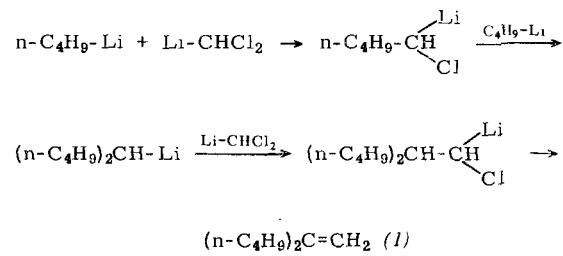
G. Köbrich, K. Flory, H. R. Merkle und H. Trapp, Heidelberg

Die seit 1963 zugänglichen, normalerweise instabilen Verbindungen des Typs $>\text{C}(\text{Hal})\text{Li}$ werden außer durch tiefe Temperatur vor allem durch das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) stabilisiert (im Vergleich mit Diäthyläther). Eine Ausnahme machen Substanzen, bei denen eine β -Eliminierung möglich ist: Trichlormethyl-lithium zerfällt in THF rascher als in Diäthyläther.

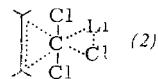
α -Halogengorganyllithium besitzen außer dem bei lithium-organischen Verbindungen zu erwartenden nucleophilen Charakter auch elektrophile Eigenschaften: Dichlormethyl-lithium setzt sich bei -74°C mit einer äquimolekularen Menge n-Butyl-lithium glatt zu 1-Chlor-1-pentyl-lithium um, welches hauptsächlich 1,1-Di-n-butyläthylen (1) liefert.

Dichlormethyl-lithium reagiert bei -74°C nicht mit Cyclohexen und bildet auch beim Erwärmen über die Zersetzungstemperatur (-60°C) nur in Spuren Chlornorcaran. Trichlormethyl-lithium ist bei -100°C in THF stabil und unter diesen Bedingungen gegenüber Cyclohexen inert. Bei kurzfristigem Erwärmen auf -72°C wird teilweise Zersetzung beobachtet

(Mittel unter Standardbedingungen: 36%). Da die Zersetzung durch Cyclohexenzusatz erhöht wird (Mittel: 54%) und die Dihlornorcaran-Ausbeute (Mittel: 16%) innerhalb der Fehlergrenzen dem Zerfallzuwachs entspricht, wird gefolgt, daß



die Cyclopropanbildung durch Trichlormethyl-lithium bewirkt wird und eine Konkurrenzreaktion zum thermischen Zerfall darstellt. Der Substituenteneinfluß bei der Cycloaddition an andere Olefine (Tetramethyl-äthylen, α -Methylstyrol,



Vinyl-äthyläther) legt nahe, daß es sich um eine elektrophile Reaktion an der Doppelbindung handelt, ohne daß nennenswerte Partialladungen an einem der Oleinkohlenstoffe auftreten. Der Übergangszustand wird daher am besten durch Formel (2) wiedergegeben, die dem Übergangszustand der Simmons-Smith-Reaktion entspricht.

Es ist damit an Beispielen gezeigt worden, daß α -Halogen-lithiumorganyle zu elektrophilen Reaktionen mit Olefinen und Lithiumorganylen fähig sind, die man bislang als typische Carben-Reaktionen ansah.

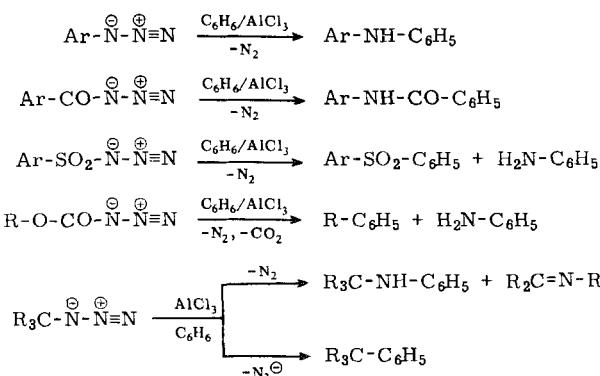
29

Reaktionen von organischen Aziden unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion

R. Kreher und G. Jäger, Darmstadt

Organische Azide spalten unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid N_2 ab. Die dabei zu erwartenden ionischen Zwischenstufen stabilisieren sich durch Reaktion mit Benzol oder durch Umlagerung.

Während Aryl-, Acyl-, Sulfonyl- und Alkoxy carbonyl-azide vorwiegend unter N_2 -Entwicklung reagieren, spalten Alkylazide in größerem Ausmaß auch N_3^- ab.



Das Verhalten der Azide hängt aber auch vom Lösungsmittel ab. So gehen die Alkoxy carbonylazide in Cyclohexan unter N_2 - und CO_2 -Abspaltung vermutlich über die Zwischenstufe der Alkylazide in Azomethine über.