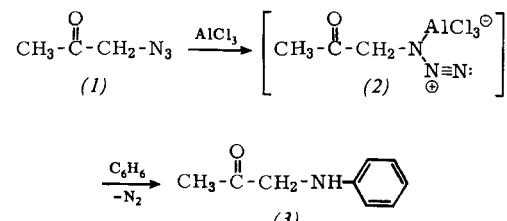


Elektrophile Substitutionsreaktionen mit α -Azidoketonen [1]

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Chem. G. Jäger

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Azido-aceton (1), $K_p = 53-55^\circ\text{C}/2,5 \text{ Torr}$, das aus α -Chloracetone und Natriumazid leicht zugänglich ist [2], reagiert mit Benzol in Gegenwart von 3 Mol Aluminiumchlorid (5 Std. bei 50°C) unter Stickstoffabspaltung zu Anilino-aceton (3), $F_p = 59-60^\circ\text{C}$, Ausbeute: 35%; Hydrochlorid: $F_p = 140-141^\circ\text{C}$. Analog liefert α -Azido-cyclohexanon, $K_p = 70-72^\circ\text{C}/0,3 \text{ Torr}$ [3] in 25-proz. Ausbeute α -Anilino-cyclohexanon, $F_p = 84-85^\circ\text{C}$; Perchlorat: $F_p = 190$ bis $190,5^\circ\text{C}$.



Die Reaktion wird vermutlich durch den elektrophilen Angriff des Aluminiumchlorids am N(α)-Atom der Azidgruppe eingeleitet [4]. Das als Zwischenprodukt angenommene komplexe N-Diazonium-Salz (2) verhält sich wie ein präformiertes Nitrenium-Ion und liefert mit Benzol unter Stickstoffabspaltung das Anilino-aceton (3), demnach reagiert (2) elektrophil mit Benzol.

Damit gelang es erstmals, aliphatisch substituierte Nitrenium-Ionen mit Benzol in relativ guten Ausbeuten abzufangen. Im allgemeinen stabilisieren sich diese Ionen durch Alkyl-Wanderung oder Wasserstoff-Verschiebung [5]. Offenbar werden diese Umlagerungen bei den α -Azidoketonen durch den Einfluß der Carbonylgruppe erschwert. Versuche mit α -Azidocarbonsäureestern weisen darauf hin, daß die Estergruppe den gleichen Einfluß hat.

Eingegangen am 16. August 1965 [Z 51]

- [1] III. Mitteilung über N_2 -Eliminierungen unter dem Einfluß von Lewis-Säuren. — II. Mitteilung: R. Kreher u. G. Jäger, Z. Naturforsch. 20b, 276 (1965).
- [2] M. O. Forster u. H. E. Fierz, J. chem. Soc. (London) 93, 81 (1908).
- [3] O. E. Edwards u. K. K. Purushothaman, Canad. J. Chem. 42, 712 (1964).
- [4] Ein weiteres Mol Aluminiumchlorid wird durch die Carbonylgruppe beansprucht.
- [5] R. Kreher u. G. Jäger, Z. Naturforsch. 19b, 657 (1964).

Synthese von 5-Aryl-1-methyl-[1,2,4]-triazolo-[4,3-d]tetrazolen

Von Prof. Dr. F. L. Scott, Dipl.-Chem. R. N. Butler und Dr. D. A. Cronin

Chemistry Department, University College, Cork (Irland)

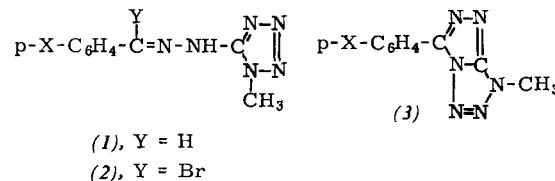
Wir haben die bisher unbekannten Methylderivate (1) auf zwei Wegen synthetisiert. Den Vorzug geben wir der Methode A, bei der ein Äquivalent eines N'-Tetrazolyl-benzaldehyd-hydrazons [1] in Gegenwart von einem Äq. NaOH in 50-proz. wäßrigem Äthanol mit 1,2 Äquivalenten Methyljodid in Aceton 45 min unter Rückfluß gekocht wird. Beim

Abkühlen fällt das Methylderivat (1) aus. Als Nebenprodukte entstehen andere Methylderivate mit weniger als 10% Ausbeute.

Weniger brauchbar ist das Verfahren B, bei dem man ein Benzaldehyd-4-methylthiosemicarbazone mit Bleimonooxyd und NaN₃ in kochendem Äthanol unter Stickstoff umsetzt [2]. Hier bilden sich als Hauptprodukte 1-(1-Arylalkylidenamino)-5-methylamino-tetrazole.

Versetzt man die Verbindungen (1) mit zwei Äquivalenten Brom in Eisessig und röhrt das Gemisch 4 Std. bei Raumtemperatur, so lassen sich durch vorsichtigen Zusatz von kaltem Wasser die Bromide (2) ausfällen. Diese werden unter kurzem Erhitzen (10 min auf 50°C) in Dioxan/Wasser oder Aceton/Wasser (50:50 v/v) gelöst. Die Lösungen röhrt man 60–100 min bei Raumtemperatur und verteilt sie dann zwischen Äther und Wasser. Die Ätherphase enthält die 5-Aryl-1-methyl-[1,2,4]-triazolo[4,3-d]tetrazole (3). Sie wird vor dem Abdestillieren des Äthers getrocknet.

Fehlt in (2) die Methylgruppe am Tetrazolring, so erhält man bei der Cyclisierung Triazolylazide [3].



(1), Y = H

(2), Y = Br

X	(1), Ausb. [%]		(1), F_p [°C]	(2), Ausb. [%]	(2), F_p [°C]	(3), Ausb. [%]	(3), F_p [°C] [a]
	A	B					
H	54	1,2	209	68	147	70,2	157
Cl	41,5	1,9	219–221	75	159	84	173
CH ₃	74,4	<0,1	230–232	56	143	82	156–158

[a] Diese Schmelzpunkte hängen stark von der Heizgeschwindigkeit ab. Beim Schmelzen entwickelt sich Methylisocyanid.

Eingegangen am 28. Juli 1965 [Z 56]

[1] Synthese der Hydrazone: F. L. Scott, W. N. Morrish u. J. Reilly, J. org. Chemistry 22, 692 (1957).

[2] R. Stolle u. E. Gaertner, J. prakt. Chem. 132, 209 (1931).

[3] F. L. Scott u. D. A. Cronin, Tetrahedron Letters 1963, 715.

Umesterungen von Methyl- und Äthylphosphaten, -phosphonaten und -phosphinaten in Gegenwart tertärer Phosphine

Von Dr. H. G. Henning und G. Busse

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Methyl- und Äthylester (3) der Phosphorsäure sowie von Phosphon- und Phosphinsäuren setzen sich in Gegenwart geringer Mengen (0,01 Val) Triphenylphosphin überraschend leicht ($140-180^\circ\text{C}$, 20–120 min) mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden (1) um. Neben Methyl- bzw. Äthylhalogenid entstehen die Alkyl- bzw. Aralkylester (5). Das Triphenylphosphin, ohne dessen Mitwirkung die Reaktionen erst unter wesentlich energischeren Bedingungen ablaufen ($160-210^\circ\text{C}$, 10–25 Std., Einschlüßrohr) [1], läßt sich durch andere tertiäre Phosphine (z. B. Tri-n-butylphosphin), nicht aber durch andere trivale Phosphorverbindungen (Phosphorigsäure-ester, Triphenylphosphit) oder Triphenylphosphinoxid ersetzen. Es reagiert zunächst mit (1) zum quartären Phosphoniumsalz (2), dessen Addukt mit (3) sofort Methyl- bzw. Äthylhalogenid freisetzt. Dabei bildet sich das tertiäre Phosphin zurück.