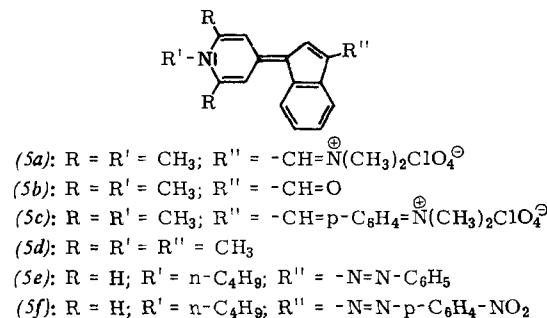


(3a), (3b), (4a) und (4b) wurden durch Umsetzung von 4-Methoxy- und 2-Methoxy-N-methylchinolinium-perchlorat mit Fluoren bzw. 9-Äthylidenfluoren und Natrium-methylat, (3c), (3d), (4c) und (4d) aus vinylogen N-Methyl-4- bzw. 2-aminochinolinen gewonnen.

Elektrophile Substitutionen am 4-(1-Indenyliden)-1,4-dihydropyridin-System (5) ($R'' = H$) führten zu im C-Fünfring substituierten Derivaten: Mit Dimethylformamid/POCl₃ entstand über das Imoniumperchlorat (5a) ($\lambda_{max} = 475 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,64$) der Aldehyd (5b) ($\lambda_{max} = 475 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,97$); die Umsetzung von (5) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Perchlorsäure ergab das Farbsalz (5c) ($\lambda_{max} = 515 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,67$), die Methylierung von (5) mit Dimethylsulfat das Methylderivat (5d); die Kupplung von (5) mit Diazoniumsalzen führte über ein Kation zu den Azo-verbindingen (5e) ($\lambda_{max} = 563 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,88$) und (5f) ($\lambda_{max} = 639 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,9$).



[1] J. A. Berson u. E. M. Eyleth, *Chem. and Ind.* 1961, 1362; J. A. Berson, E. M. Eyleth, Z. Hamlet u. L. Manatt, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2887 (1965).

46

Polynäre Oxyde des sieben- und vierwertigen Technetiums

C. Keller, B. Kanellakopoulos und M. Wassilopoulos, Karlsruhe

Zwischen Tc(VII) und Re(VII) bestehen sehr enge kristall-chemische Beziehungen. So entsprechen die Alkalipertechnetate MTcO₄ (M = Li bis Cs), M₃TcO₅ (M = Na, K) und M₅TcO₆ (M = Li, Na), die Erdalkalipertechnetate M^{II}(TcO₄)₂ (M = Ba bis Ca), M₃^{II}(TcO₅)₂ (M = Ba, Sr) und M₅^{II}(TcO₆)₂ (M = Ba bis Ca) sowie die quarternären Oxyde M^{II}(M_{0,5}^I, Tc_{0,5}^{VII})O₄ (M^{II} = Ba, Sr; M^I = Li, Na) mit geordneter Perowskitstruktur weitgehend den analogen Perrhenaten. Bei der Darstellung von Sr(TcO₄)₂ und Ca(TcO₄)₂ durch Eindampfen wäßriger Lösungen erhält man die Dihydrate, die bei 90 °C (Sr) bzw. 100 °C (Ca) in die Monohydrate und diese bei 210 °C (Sr) bzw. 155 °C (Ca) in die wasserfreien Verbindungen übergehen. Die thermische Stabilität der Pertechnetate ist allgemein deutlich geringer als die der Perrhenate. Existieren die Verbindungen in mehreren Modifikationen, so liegt die Umwandlungstemperatur für die Tc-Verbindung stets niedriger als für die Re-Verbindung, z. B. bei der Umwandlung der orthorhombischen Cs₂TcO₄ und Ti₂TcO₄ in die Modifikation mit tetragonaler Scheelitstruktur bei 95 °C (Tc) bzw. 125 °C (Re) für die Ti-Verbindung und 115 °C (Tc) bzw. 136 °C (Re) für die Cs-Verbindung. Beim Übergang zu Verbindungen der sechswertigen Elemente wird die Differenz der Umwandlungstemperaturen beträchtlich größer, z. B. $\alpha\text{-Li}_6\text{XO}_6 \rightarrow \beta\text{-Li}_6\text{XO}_6$ bei 310 °C (Tc) bzw. 620 °C (Re).

TcO₂ zeigt in seinem festkörperchemischen Verhalten keine Ähnlichkeit mehr mit ReO₂. Während bisher erst ein ternäres Oxyd mit Re(IV), nämlich Na₂ReO₃, dargestellt werden konnte [in den meisten Fällen tritt bei der Reaktion von ReO₂ mit M₂O oder MO Disproportionierung des Re(IV) ein], reagiert TcO₂ zu kristallchemisch definierter Verbindung mit Tc(IV), z. B. Li₂TcO₃ (Li₂TiO₃-Struktur), Na₂TcO₃, Na₄TcO₄, MTcO₃ (M = Ba, Sr, Ca; Perowskitstruktur) und M₂TcO₄ (M = Ba, Sr; K₂NiF₄-Struktur). BaTcO₃ wurde in

zwei Modifikationen erhalten: bei der direkten Reaktion BaO + TcO₂ entsteht BaTcO₃ mit BaTiO₃-Struktur ($a = 5,763 \text{ \AA}$, $c = 14,05 \text{ \AA}$), bei der Symproportionierungsreaktion aus BaO + Tc + Ba(TcO₄)₂ erhält man kubisches BaTcO₃ ($a = 8,140 \text{ \AA}$). Zusammenfassend ergibt sich, daß Tc(IV) sehr ähnliche festkörperchemische Eigenschaften wie Mn(IV) zeigt.

47

Versuche zur Darstellung von Carbenen, Nitrenen und Sulfenen

D. Klamann und K. Ulm, Hamburg-Harburg

Während Trihalogenmethane und Chlormethyl-phenylsulfid mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen Carbene bilden, reagieren Alkyl-, Allyl- und Benzylhalogenide und -tosylate sowie durch Nachbargruppen aktivierte Halogenverbindungen unter gleichen Bedingungen glatt zu den entsprechenden β -substituierten Äthyl-alkyläthern. Dabei nimmt die Reaktionsfähigkeit, aber auch die konkurrierende β -Eliminierung von HX vom Chlor zum Jod und mit steigender Substitution des Alkylrestes zu. Dihalogenmethane ergeben Bis-(β -halogenäthyl)-formale.

Bei Umsetzungen von N-Halogen-Verbindungen, wie N-Chloraminen, N-Halogenamiden und -urethanen unter den Bedingungen der Carbenbildung konnten Nitren-Zwischenstufen nicht abgefangen werden. Es trat Chlorierung der Reaktionspartner (besonders des Äthylenoxyds) und polare Addition der N-Halogen-Verbindung an die Acceptor-Doppelbindung auf.

Bei der Umsetzung von Methan- oder Benzolsulfonylchlorid mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen und substituierten Butenen oder Butadienen wird Äthylenoxyd in die SO₂-Cl-Bindung zu β -halogenierten Sulfonsäureestern eingeschoben. Diese Reaktion ist allgemein auf Sulfonylchloride und Epoxyde anwendbar.

48

Darstellung und Reaktionsweise von Dihalogencyclopropanen

D. Klamann und P. Weyerstahl, Hamburg-Harburg

Die Bildung von Dihalogencarben gelingt durch Erhitzen von Trihalogenmethan mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen auf 120–170 °C. Durch Reaktion mit offenkettigen und cyclischen Mono- und Diolefinen wurden so zahlreiche, zum großen Teil neue, 1,1-Dichlor-, 1,1-Difluor- und 1-Chlor-1-fluorocyclopropane dargestellt. Mit Diolefinen erhält man wechselnde Mengen Bisaddukte.

Bei der Reaktion von Chloroform und Äthylenoxyd mit tetrasubstituierten Äthylenen wurde nicht das Primäraddukt, sondern das durch HCl-Abspaltung und Isomerisierung entstandene 2-Chlordien gefaßt. Bei trisubstituierten Olefinen kann durch Wahl der Reaktionstemperatur sowohl das eine als auch das andere Produkt erhalten werden.

1,1-Disubstituierte Olefine können mit Chloroform und Äthylenoxyd nicht direkt zum 2-Chlordien umgesetzt werden, doch wird das entstehende Dichlorcyclopropan mit Chinolin bei 200 °C oder durch Pyrolyse bei etwa 400 °C glatt in das 2-Chlordien und Chlorwasserstoff gespalten.

49

Die Synthese aliphatischer Amine aus Kohlenoxyd, Wasserdampf und Ammoniak

H. Kölbel und J. Trapper, Berlin

Das Gleichgewicht



liegt bei 200 bis ca. 270 °C zugunsten der Produkte, wobei höhere C-Zahlen der Amine vor niederen begünstigt sind. Die Reaktion ist exotherm und wurde im genannten Tem-

peraturbereich bei 11 atm mit einem Gasgemisch aus z. B. 56% CO, 21% H₂O, 1,1% NH₃ und 22% Inertgas untersucht. Als Katalysator diente Eisen, das geringe Zusätze von Kupfer und Kaliumcarbonat enthielt. Bei einmaligem Durchsatz des Gases durch den Reaktor werden im wochenlangen Dauerbetrieb Umsätze von etwa 80% für CO und 30% für NH₃ bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50–60 Litern Gas je Liter Katalysator und Stunde erhalten. Die flüssigen Syntheseprodukte enthalten neben Kohlenwasserstoffen bis zu 23% N-haltige Verbindungen, die vor allem aus endständig-primären aliphatischen Aminen vom Methylamin bis zum n-Dodecylamin bestehen. Rund 50% der kondensierbaren Syntheseprodukte sind flüssig; der Rest hat die Konsistenz von Weich- bis Hartparaffinen. Der N-Gehalt des Hartparaffins (bis zu 1,35%) lässt vermuten, daß über 50% N-haltige Moleküle vorhanden sind. Auch O-haltige Verbindungen werden gebildet, darunter Alkohole, Carbonylverbindungen und Fettsäuren. Es war daher zu vermuten, daß auch Aminosäuren entstehen, doch konnten nennenswerte Mengen nicht gefunden werden. Da die Schmelzpunkte der erwarteten Aminosäuren im Gebiet der Synthesetemperaturen liegen, ist anzunehmen, daß sie sich zersetzen.

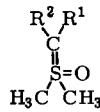
Die Reaktion sollte sich zur Produktion der genannten aliphatischen Amine eignen, falls es gelingt, die Ausbeuten zu steigern.

50

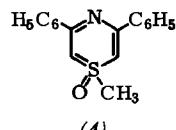
Reaktionen mit Schwefelyliden

H. König, Ludwigshafen

Dimethyl-oxosulfonium-methylid (1) wurde mit Acylieungsmitteln in meist sehr guten Ausbeuten in die kristallinen Mono- und Bisacyl-Derivate (2) bzw. (3) umgewandelt.

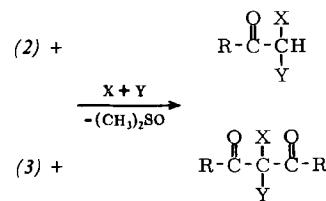


- (1) R¹ = R² = H
 (2) R¹ = H; R² = CO-R
 (3) R¹ = CO-R¹; R² = CO-R



Die Strukturaufklärung der neuen Verbindungsklasse basiert u. a. auf der stark langwellig verschobenen Carbonylbande ($\approx 6,4 \mu$), auf dem UV- und vor allem dem NMR-Spektrum, das ein charakteristisches 6-Protonen-Singulett für die Methylgruppen am Schwefel zeigt.

Die Reaktion von überschüssigem Benzonitril mit (1) ergibt u. a. ein kristallines Ylid (4) mit heteroaromatischem Charakter.



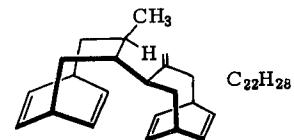
(2) und (3) reagieren in 40- bis 99-proz. Ausbeute unter gleichzeitiger Aufnahme eines elektrophilen Teilchens X und eines nucleophilen Partners Y und (CH₃)₂SO-Abspaltung zu Carbonyl- und 1,3-Dicarbonylverbindungen. Derartige Kombinationen XY bestehen z. B. formal aus den Ionen X = H⁺, CH₃⁺, Br⁺ und Y = Cl⁻, Br⁻, H⁻, C₆H₅S²⁻, C₆H₅NH²⁺.

Eine neue photochemische Reaktion des Benzols und einiger seiner Homologen

G. Koltzenburg und K. Kraft, Mülheim/Ruhr

Bei der direkten photochemischen Anregung (254 m μ) reagiert Benzol mit Isopren auch in großer Verdünnung (Äther, n-Pentan) bei 30 oder -60°C zu mindestens 10 Produkten, von denen die 2 Hauptbestandteile, ein 2:2-Addukt und ein 1:1-Addukt (46 bzw. 23%, bezogen auf Benzol), isoliert wurden.

Die farblosen Kristalle (Fp = 164–168°C) des 2:2-Adduktes, C₂₂H₂₈, enthalten 5 unkonjugierte Doppelbindungen; davon stammen 4 cis-substituierte Doppelbindungen vom Benzol und eine exo-Methylengruppe vom Isopren (Vergleich der NMR-Spektren von C₂₂H₂₈ und des Adduktes aus C₆D₆ und Isopren, C₂₂D₁₂H₁₆). Von den zwei Methylgruppen der Isoprenmoleküle bleibt eine erhalten. Man findet sie an einem tertiären C-Atom wieder. Unter Druck läßt sich die Verbindung hydrieren. Nach der Hydrierung der 4 cis-Doppelbindungen wird die exo-Methylengruppe erst bei 100 atm H₂ gesättigt.



Bei 130°C isomerisiert das Produkt zu einer tiefer schmelzenden (Fp = 82–85°C), farblosen Verbindung mit einer 1,3-Cyclohexadien-Teilstruktur ($\nu_{\text{max}} = 38400 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 3400$ in Cyclohexan). Das 1:1-Addukt ist ein farbloses Öl, Kp = 55°C/6 Torr. Wahrscheinlich ist es ein Gemisch von zwei Stereoisomeren der Formel (1).



Kristalline 2:2-Addukte konnten von Toluol (Fp = 132 bis 138°C), p-Xylol (Fp = 170–196°C), o-Xylol (Fp = 150 bis 170°C), Hexafluorbenzol (Fp = 238–271°C) und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (Fp = 230–241°C) erhalten werden. Auch aus Benzol und Butadien erhielt man u. a. in geringer Menge ein kristallines 2:2-Addukt (Subl. 195°C).

Bei Anwesenheit von Sensibilisatoren wie Benzophenon und Benzil konnten keine kristallinen Addukte erhalten werden. Sie ließen sich auch nach Elektronen- oder ⁶⁰Co- γ -Bestrahlungen von Benzol-Isopren-Mischungen nicht nachweisen.

52

Neue Synthesen und Reaktionen von Isoindolen

R. Kreher und J. Seubert, Darmstadt

Isoindol entsteht aus N-Benzylxyloxy-isoindolin durch basenkatalysierte Eliminierung von Benzylalkohol; es konnte bisher allerdings nur als Addukt mit Maleinsäureanhydrid oder N-Phenyl-maleinsäureimid nachgewiesen werden [1].

Die N-Alkyl- und N-Aryl-isoindole werden aus N-substituierten Isoindolin-N-oxiden in Gegenwart von Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bereits bei 0°C gebildet und lassen sich durch Destillation oder Kristallisation in reiner Form isolieren [2]. N-Aryl-isoindole sind auch aus 1,2-Dibrombenzocyclobuten und primären aromatischen Aminen zugänglich.

1-Aryl-isoindole entstehen bei der reduktiven Cyclisierung von o-Cyan-benzophenonen mit Wasserstoff/Raney-Nickel; daneben werden 1,1'-Diaryl-3,3'-dehydro-bis-isoindole erhalten, die man als Diazafulvalen-Derivate betrachten kann.

[1] R. Kreher u. J. Seubert, Z. Naturforsch. 20b, 75 (1965).

[2] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).