

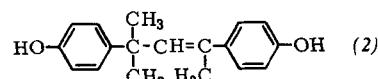
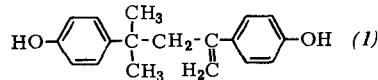
Die substituierten Isoindole reagieren wie Isoindol selbst mit Philodienen nach dem Schema der Diels-Alder-Reaktion oder auch im Sinne einer Michael-Addition. In Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff entstehen 1:1- oder 1:2-Addukte, deren Konstitution und Konfiguration in einigen Fällen aufgeklärt wurde.

53

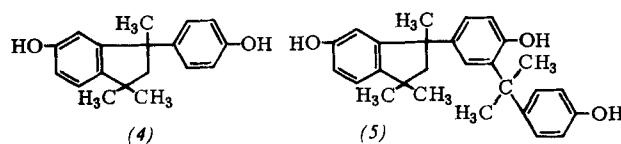
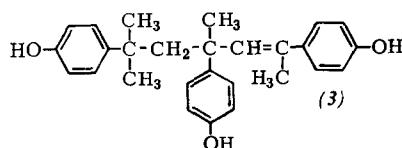
### Umsetzungen des p-Isopropenylphenols

H. Krimm, Krefeld-Uerdingen

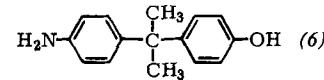
p-Isopropenylphenol dimerisiert leicht zu (1), schwerer zu (2).



Das Trimere (3) liegt in zwei geometrischen Isomeren vor. Zwei weitere gesättigte Oligomere (4) und (5) haben Indanstruktur.

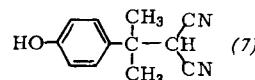


Die Umsetzungen des p-Isopropenylphenols mit Phenol zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan und mit Anilin zu 2,2-(p-Amino-p-hydroxy-diphenyl)-propan (6) sind reversible Re-



aktionen. In (6) lassen sich die Hydroxyphenylreste und Aminophenylreste gegeneinander austauschen. So sind 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan sowie 2,2-Bis-(p-aminophenyl)-propan in guten Ausbeuten zu erhalten.

CH-aktive Verbindungen werden an p-Isopropenylphenol addiert, z. B. Malonsäuredinitril zu (7).



p-Isopropenylphenol kann ionisch sowie radikalisch mit Vinylmonomeren copolymerisieren. Zur radikalischen Copolymerisation sind vor allem die mehrfunktionellen Ester des p-Isopropenylphenols geeignet.

54

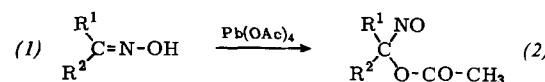
### Geminale Nitroso-acyloxyalkane und deren Dimere

H. Kropf, Hamburg

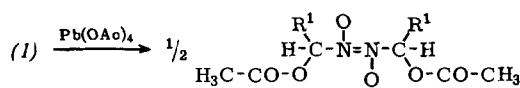
Aliphatische Ketoxime (1a) bis (1i) werden durch Bleitetraacetat in gem.-Nitroso-acyloxyalkane (2) übergeführt [1], die z.T. in monomerer Form als tiefblaue Öle ( $\lambda_{\text{max}}$  660–690  $\mu\text{m}$ ) isoliert werden können. Aus aliphatischen Aldoximen

[1] Vgl. D. C. Ifland u. G. X. Criner, Chem. and Ind. 1956, 176.

(1k) bis (1n) werden über die Nitrosogruppen verknüpfte Dimere (3) erhalten.



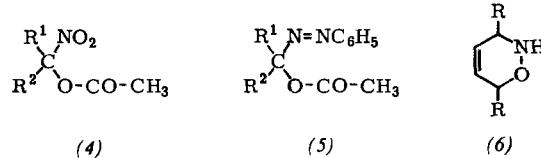
- (a)  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$  (d)  $R^1 = \text{CH}_3; R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$   
 (b)  $R^1 = \text{CH}_3; R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  (e)  $R^1 = \text{CH}_3; R^2 = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$   
 (c)  $R^1 = R^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$  (f)–(i)  $R^1 R^2 = (\text{CH}_2)_n, n = 4, 5, 6, 7$



- (k)  $R^1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$  (m)  $R^1 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$  (3)  
 (l)  $R^1 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$  (n)  $R^1 = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

IR-Spektren von (2) (Tetrachloräthylen): C–O: 1215–1240  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_3\text{–CO}$ : 1360–1370  $\text{cm}^{-1}$ ; N=O: 1550–1570  $\text{cm}^{-1}$ ; C=O: 1735–1750  $\text{cm}^{-1}$ . IR-Spektren von (3) (KBr): trans-NO–NO: 1185–1200  $\text{cm}^{-1}$ ; C–O: 1205–1220  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_3\text{–CO}$ : 1360–1375  $\text{cm}^{-1}$ ; C=O: 1730–1750  $\text{cm}^{-1}$ . – Die Strukturen werden durch NMR-Spektren und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt.

Durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaNO}_2$  werden aus den gem.-Nitrosoacetoxyalkanen (2) Nitroverbindungen (4) erhalten [1]. Die Kondensation von (2) mit Anilin führt zu  $\alpha$ -Phenyl-azoo- $\alpha$ -acetoxyalkanen (5), die Diels-Alder-Reaktion (analog von gem.-Nitroso-chloralkanen [2]) mit Verbindungen  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  ergibt unter Alkoholyse des substituierten Alkylrestes 3,6-Dihydro-1,2-oxazine (6).



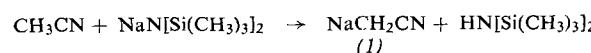
[2] O. Wichterle, Collect. czechoslov. chem. Commun. 16, 33 (1951).

55

### Natriumacetonitrile, Darstellung und Reaktionen

C. Krüger, Mülheim/Ruhr

Mononatriumacetonitril (1) kann durch Einwirkung von Natrium-bistrimethylsilylamid [1] auf Acetonitril bei  $-60^\circ\text{C}$  in ätherischer Lösung als unlösliches, luft- und hydrolyseempfindliches Salz gewonnen werden.

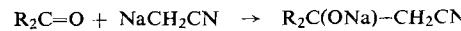


Nach  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren sind alle drei tautomeren Formen



im Gemisch vertreten, wobei die erste Form  $\text{NaCH}_2\text{CN}$  überwiegt.

Die Verbindung bildet ein kristallisiertes aber instabiles Pyridin-Addukt. Sie addiert sich an Carbonylverbindungen nach:



oder an Nitrile nach:



[1] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).