

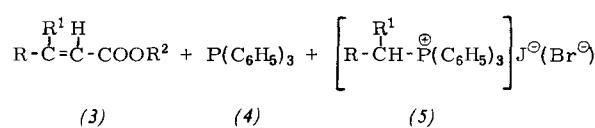
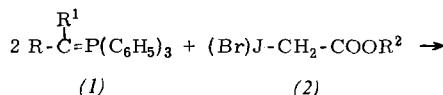
Umsetzung von Alkylenphosphoranen mit Estern von α -Halogenessigsäuren

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. K. Rostock und
cand. chem. H. Dornauer

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

Für den Verlauf der Reaktion von Alkylenphosphoranen (1) mit Estern von α -Halogenessigsäuren ist das Halogenatom des Esters ausschlaggebend:

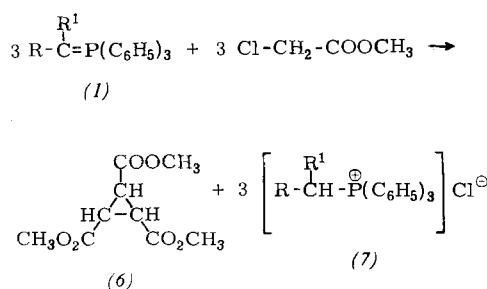
1. Bei der Umsetzung von (1) [salzfreie Lösungen in siedendem Tetrahydrofuran oder Benzol^[1]] mit α -Jod- oder α -Bromessigestern (2) erhält man α,β -ungesättigte Carbonsäureester (3), Triphenylphosphin (4) und ein Phosphoniumsalz (5).



R	R ¹	Halogen in (2)	(3), Äthylester der:	K _p [°C/Torr]	(3) Ausb. [%]
C ₆ H ₅	H	Br	Zimtsäure	95/0,3	74
p-Cl-C ₆ H ₄	H	Br	p-Chlorzimtsäure	115/0,3	80
n-C ₃ H ₇	H	Br	2-Hexen-1-säure	32/0,2	50
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	H	J	5-Phenyl-2-penten-1-säure	150/0,4	71
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	J	β -Cyclohexyl-acrylsäure	75/0,3	60
C ₆ H ₅	CH ₃	Br	β -Methylzimtsäure	127/10	59

An Stelle von α -Brom- oder Jodessigestern kann man auch andere α -Halogenkarbonsäure-ester einsetzen. So erhält man aus (1), R=C₆H₅, R¹=H, mit α -Brompropionsäure-äthylester den α -Methylzimtsäureester mit 59 % Ausbeute.

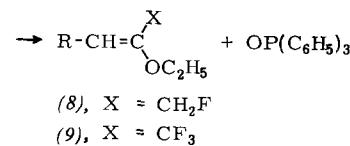
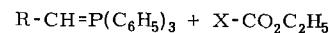
2. Aus Alkylenphosphoranen (1) und Chloressigsäure-methylester entsteht mit 55 % Ausbeute trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester (6) und das entsprechende Phosphoniumchlorid (7). Die Umsetzung wird in n-Pentan bei Raumtemperatur ausgeführt.



Die Reaktion läuft nicht über eine Carben-Zwischenstufe. In Gegenwart von Cyclohexen wird kein Norcaran-carbonsäureester gebildet. Gibt man dem Ansatz Fumarsäure-dimethylester zu, der an der Doppelbindung voll deuteriert ist, so findet man in (6) Deuterium.

3. Monofluoressigsäure-äthylester geht mit Alkylenphosphoranen (salzfrei, in siedendem Benzol^[1]) eine Wittig-Reaktion an der Estercarbonylgruppe ein^[2]. Man erhält Enol-

äther (8) von Fluorketonen. Analog entstehen aus Trifluoressigsäure-äthylester und Alkylenphosphoranen die Enoläther (9) von Trifluorketonen.



R	X	K _p von (8) oder (9) [°C/Torr]	Ausb. an (8) oder (9) [%]
C ₆ H ₅ -	CH ₂ F	78/0,4	65
C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₂ F	88/0,4	45
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₂ F	50/13	50
C ₆ H ₅ -	CF ₃	84/13	82
C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CF ₃	111/13	71
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CF ₃	36/13	59
cyclo-C ₆ H ₁₁	CF ₃	72/13	76

Eingegangen am 27. September 1965 [Z 146]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

[2] Über eine Esterolefinierung des Oxalsäurediäthylesters mit Äthoxycarbonyläthyliden-triphenylphosphoran sowie über die Esterolefinierung mit Derivaten des Diäthoxyphosphinylessigsäure-äthylesters berichteten H. Machleidt und W. Grell auf dem IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen 1964 in Heidelberg. H. Machleidt u. W. Grell, Liebigs Ann. Chem. 690, 79 (1965).

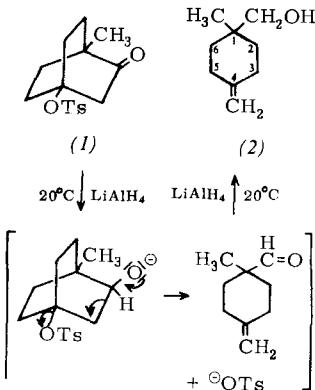
Reduktive Fragmentierung von 1-Methyl-4-tosyloxybicyclo[2.2.2]octan-2-on^[1]

Von Dr. W. Kraus

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Sulfonsäureester von β -Hydroxyketonen fragmentieren bei der Verseifung mit KOH^[2,3] oder bei der Umsetzung mit Grignard-Reagens^[3]. Die reduktive Spaltung solcher Verbindungen ist noch nicht beschrieben worden.

Das aus 4-Acetyl-4-methylpimelinsäure^[4] über 4-Acetyl-4-methylcyclohexanon^[5,6] leicht zugängliche 4-Hydroxy-1-methylbicyclo[2.2.2]octan-2-on^[5,6] wurde in das Tosylat (1), Tos = -SO₂C₆H₄CH₃, Fp = 93,5–94,5 °C, übergeführt und dieses mit LiAlH₄ in Äther 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung ergab 83 % des bisher unbekannten 1-Hydroxymethyl-1-methyl-4-methylene cyclohexans (2), Kp = 89 °C/10 Torr.



Die Struktur (2) folgt aus dem NMR-Spektrum^[7]. Methylgruppe: Singulett bei τ = 9,04 (3 H); Methylengruppen: zwei unsymmetrische Triplets (A_2B_2 -Spektrum) mit τ = 8,70, 8,63

und 8,51 (4 H, C-2, C-6) sowie $\tau = 7,94$, 7,84 und 7,73 (4 H, Allylprotonen C-3, C-5). Das Signal der Hydroxymethylgruppe (Singulett) liegt in CCl_4 bei $\tau = 6,68$ (3 H), in Dimethylsulfoxid findet man zwei Signale im Flächenverhältnis 1:2 (OH/CH_2). Das Signal der Vinylprotonen liegt bei $\tau = 5,42$ (2 H). — IR-Spektrum: 880, 1640, 1770, 3070 cm^{-1} (= CH_2), 1035, 3360 (breite Assoziationsbande), 3630 cm^{-1} (prim. OH-Gruppe), 1365 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$). Das IR-Spektrum des Alkohols (2) ist identisch mit dem Spektrum eines durch Reduktion von 1-Methyl-4-methylenecyclohexan-1-carbonsäure^[2] mit LiAlH_4 dargestellten Präparates.

Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 144]

- [1] VII. Mitteilung über bicyclische Verbindungen. — VI. Mitteilung: W. Kraus u. P. Schmutz, Chem. Ber., im Druck.
- [2] S. Julia u. C. Gueremy, Bull. Soc. chim. France 1965, 3002. — Vgl. C. A. Grob u. W. Baumann, Helv. chim. Acta 38, 594 (1955); C. A. Grob, Bull. Soc. chim. France 1960, 1360.
- [3] A. Eschenmoser u. A. Frey, Helv. chim. Acta 35, 1660 (1952).
- [4] H. A. Bruson u. T. W. Riener, J. Amer. chem. Soc. 64, 2850 (1942).
- [5] J. Colonge u. R. Vuillemet, Bull. Soc. chim. France 1961, 2235.
- [6] H. D. Holtz u. L. M. Stock, J. Amer. chem. Soc. 86, 5183 (1964); H. D. Holtz, Ph.D. Thesis, University of Chicago, 1963, S. 80.
- [7] Varian-HR-100-Spektrometer; innerer Standard: Tetramethylsilan. Herrn Doz. H. Suhr danken wir für Aufnahme und Diskussion des Spektrums.

Feste Überrheniumsäure

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dipl.-Chem. G. Sleater

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Überrheniumsäure, die bisher nur in wässriger Lösung bekannt war, stellten wir in fester Form durch Reaktion zwischen Re_2O_7 und einer geringen Menge Wasser bei Raumtemperatur dar. Das Wasser wird zugetropft oder vom hygrokopischen Oxid aus der Luft aufgenommen; ein Überschuß wird im Exsiccator über P_2O_5 oder $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ entfernt. Die feste Säure ist hell gelblichgrün, gut kristallisiert und äußerst hygrokopisch. Infolge des hygrokopischen Verhaltens ergibt die chemische Analyse mit 1,2 Mol $\text{H}_2\text{O}/1$ Mol Re_2O_7 einen etwas höheren Wassergehalt als der richtigen Formelzusammensetzung HReO_4 entspricht. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Säure ist liniennreich; es ist von demjenigen des Rheniumheptoxids^[1] vollständig verschieden. Beim Erwärmen in Vakuum beginnt die Säure oberhalb etwa 65 °C sich in Anhydrid und Wasser zu spalten und zu verflüchtigen.

Eingegangen am 12. Januar 1966,
in veränderter Form am 7. Februar 1966 [Z 149]

[1] Vgl. K. A. Wilhelm, Acta chem. scand. 8, 693 (1954); A. Müller, B. Krebs u. O. Glemser, Naturwissenschaften 52, 55 (1965).

Explosion bei der Reinigung von Stickstofftrifluorid mit Aktivkohle. — Zur Reaktion von NF_3 mit Kohlenstoff

Von Dr. J. Massonne und Dr. R. Holst

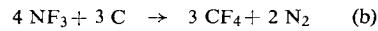
Zentrallaboratorium der Kali-Chemie AG., Hannover

Beim Versuch, NF_3 von geringen Anteilen (weniger als 2 Vol.-%) an N_2F_2 und N_2O durch Tief temperaturadsorption an Aktivkohle zu befreien, kam es zu einer heftigen Explosion.

Gekörnte Aktivkohle (600 g, zuvor bei 120 °C getrocknet, Hersteller: Firma Riedel, Seelze) befand sich in einer 2-Liter-Stahldruckflasche. Das Gefäß war auf -100 °C gekühlt und längere Zeit evakuiert worden. Nach dem Einleiten von ca. 25 g NF_3 innerhalb von ca. 10 Minuten wurde die NF_3 -Zufuhr unterbrochen. Das Manometer zeigte einen Druck von 1,5 kg/cm² im Adsorptionsgefäß. Kurze Zeit darauf erfolgte eine Explosion, die das Metallgefäß zerriß und die glühende Aktivkohle herausschleuderte.

Nach Ruff^[1] reagiert Kohlenstoff auch bei Rotglut nicht mit NF_3 . Gould und Smith^[2, 3] fanden, daß sich NF_3 bei 400–500 °C mit Petrolkoks im Fließbett zu N_2F_4 , CF_4 und C_2F_6 umsetzt (Reaktion (a)).

Die Reaktion



wurde erst oberhalb 500 °C beobachtet.

Wir haben gekörnte Aktivkohle in einem Nickelrohr aufgeheizt und mit NF_3 (93,2 Vol.-% NF_3 ; 2,22 % N_2 ; 0,42 % O_2 ; 1,9 % N_2O ; 1,31 % N_2F_2) bei Atmosphärendruck umgesetzt. Bis 100 °C konnte keine Reaktion festgestellt werden. Bei 150 °C reagierte die Aktivkohle unter Aufglühen. Als einzige Produkte wurden N_2 und CF_4 ermittelt. N_2F_4 konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionsstufe (a) wird dabei übersprungen; Aktivkohle setzt sich nach der energetisch bevorzugten Reaktion (b) um.

Wir vermuten, daß die zur Explosion führende Reaktion durch die Adsorptionswärme, die nicht schnell genug abgeführt werden konnte, ausgelöst wurde. Versuche, die ohne thermische Isolation an 30 g gekörneter Aktivkohle durchgeführt wurden, ergaben, daß beim Einleiten von gasförmigem NF_3 von Atmosphärendruck in das zuvor auf 1 bis 2 Torr evakuierte Gefäß an der Aktivkohle Temperatursteigerungen von 40 bis 70 °C auftreten.

Beim Durchleiten von verunreinigtem NF_3 hält Aktivkohle bei -80 °C N_2F_2 und N_2O völlig zurück, bei +20 °C wird nur N_2O adsorbiert. Es wird jedoch davor gewarnt, Aktivkohle ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen zur Reinigung von NF_3 zu verwenden.

Eingegangen am 2. Februar 1966 [Z 145]

[1] O. Ruff, Z. anorg. allg. Chem. 197, 273 (1931).

[2] I. R. Gould u. R. A. Smith, Abstracts of Papers, 138th Meeting Amer. chem. Soc., New York, September 1960, S. 7 M.

[3] Chem. Engng. News 38, Nr. 38, S. 85 (1960).