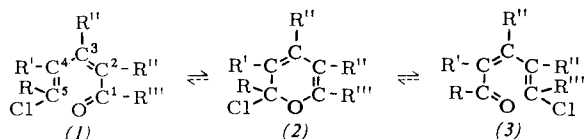


## 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung

A. Roedig, Würzburg

GDCh-Ortsverband Saar, Saarbrücken, am 21. Januar 1966

Verbindungen der allgemeinen Struktur (1) ( $C^3-C^2$ -cis-konfiguriert) lagern sich, sofern  $R = Cl, Br$  und  $R''' = H, CH_3, C_6H_5$ , in siedendem  $CCl_4$  rasch und quantitativ in die Säurehalogenide (3) um. Für diese thermische Umlagerung, deren Mechanismus durch radioaktive Indizierung und kinetische Messungen weitgehend geklärt ist<sup>[1]</sup>, wird die Bezeichnung 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung vorgeschlagen.



- (a):  $R = R' = R'' = Cl; R''' = H$   
 (b):  $R = Br; R' = R'' = Cl; R''' = H$   
 (c):  $R = R' = Cl; R'' = Br; R''' = H$   
 (d):  $R = Cl; R' = CH_3; R'' = Br; R''' = H$   
 (e):  $R = R' = Cl; R'' = R''' = H$   
 (f):  $R = R' = R'' = R''' = Cl$   
 (g):  $R = C_6H_5; R' = R'' = Cl; R''' = H$

[1] A. Roedig, Angew. Chem. 76, 276 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 317 (1964).

Die am cis-Perchlor-pentadienal (1a) entdeckte Reaktion<sup>[2]</sup> ist, wie das Verhalten der inzwischen untersuchten Verbindungen (1b) bis (1d) beweist, nicht an eine Perchlorsubstitution des Pentadiensystems gebunden. cis-(1e) entzieht sich der 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung durch Umlagerung in trans-(1e); am C-Atom Nr. 3 und 2 chlor- oder bromsubstituierte Pentadienale sind dagegen cis-stabilisiert<sup>[3]</sup>.

Wie weiterhin Versuche an  $^{14}C$ -markiertem Perchlor-pentadiensäurechlorid (1f) gezeigt haben, ist die 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung nicht auf Aldehyde und Ketone beschränkt. Nach 48 Std. bei 130°C ist die Radioaktivität bei (1f) auf die C-Atome Nr. 1 und 5 gleich verteilt. Dagegen scheint nach den bisherigen Befunden zur vollständigen und irreversiblen 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung eine zweifache Halogensubstitution am  $C^5$  unerlässlich zu sein. cis-(1g) setzt sich offenbar nur mit dem Pyran (2g) in ein Gleichgewicht; das Keton (3g) ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Der Umstand, daß bei Zusatz von Komplexbildnern ( $FeCl_3, SnCl_4$ ) zu den in der Umlagerung befindlichen Verbindungen (1) Pyryliumsalze in guter Ausbeute isoliert werden können<sup>[4]</sup>, spricht sehr für die Pyran-Zwischenstufen (2).

[VB 988]

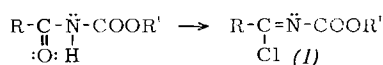
[2] A. Roedig u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962); A. Roedig, R. Kohlaupt u. G. Märkl, Chem. Ber. 99, 698 (1966).

[3] H. G. Viehe, Chem. Ber. 93, 1697 (1960); Angew. Chem. 75, 793 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 622 (1963); H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 96, 3153 (1963); H. G. Viehe, J. Dale u. E. Franchimont, ibid. 97, 244 (1964).

[4] A. Roedig, M. Schlosser u. H.-A. Renk, Angew. Chem. 78, 448 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 418 (1966).

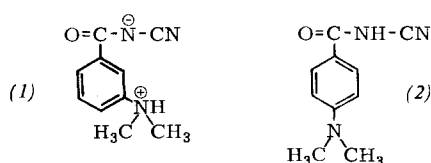
## RUNDSCHAU

Alkoxy-carbonylimidchloride (1) synthetisierten erstmals R. Neidlein und R. Bottler. Suspensionen von N-Acylcarbamidsäureestern gaben beim Erhitzen mit  $PCl_5$  unter Rückfluß bis zur Beendigung der  $HCl$ -Entwicklung (1) als farblose bis schwach gelbe Öle. Sie lassen sich im Vakuum destillieren und sind bei Feuchtigkeitsausschluß einige Wochen haltbar. Die Konstitution ließ sich durch IR-Spektroskopie sichern. Beispielsweise:  $R = C_6H_5, R' = C_2H_5, Kp = 100-103^\circ C/0,05$  Torr, Ausbeute 73%;  $R = m-CH_3OC_6H_4, R' = C_2H_5, Kp = 110-112^\circ C/0,03$  Torr, 53%;  $R = ClC_6H_4, R' = C_2H_5,$



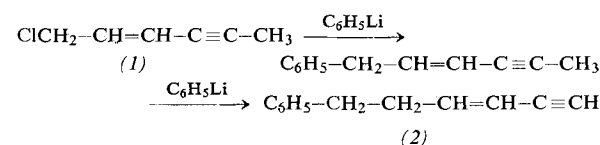
$Kp = 105-108^\circ C/0,05$  Torr, 63%;  $R = CH_3C_6H_4, R' = C_2H_5, Kp = 125-127^\circ C/0,05$  Torr, 48%. / Tetrahedron Letters 1966, 1069 / -Ma. [Rd 476]

Amino-N-cyancarbonsäureamide, eine neue Stoffklasse, beschreiben J. C. Howard und F. E. Youngblood. Sie erhielten z.B. m- (1) und p-N,N-Dimethylamino-N-cyanbenzamid (2) ( $Fp = 156-157^\circ C$  bzw.  $147-148^\circ C$ ) aus den Säurechloriden



durch Reaktion mit Natriumhydrogencyanamid in Dimethylformamid. Festes (2) liegt nach dem IR-Spektrum ungeladen vor, (1) als inneres Salz. Beide entsprechenden Carbonsäuren sind im festem Zustand ungeladen. / J. org. Chemistry 31, 959 (1966) / -Kr. [Rd 504]

Über die Umlagerung von 1-Chlor-hex-2-en-4-in (1), eines Vinylacetylen-Systems, unter dem Einfluß von Phenyllithium berichten J. Cymerman Craig und R. J. Young.



(1) liefert mit Phenyl-lithium bei  $0^\circ C$  nach 3 Std. etwa gleiche Mengen cis- und trans-6-Phenyl-hex-3-en-1-in (2);  $Kp = 47-48^\circ C/0,0004$  Torr,  $n_D^{20} = 1,5670$ . Die Struktur von (2) wurde durch die IR- und UV-Spektren bewiesen. Als treibende Kraft für die Umlagerung, die durch Ablösung eines Protons eingeleitet wird, ist die Bildung des terminalen Acetylid-Anions anzusehen. / J. chem. Soc. (London) org. C 1966, 578 / -Kü. [Rd 499]

Die Stereochemie der Polymerisation von Methacrylsäureestern untersuchten T. Tsuruta, T. Makimoto und H. Kanai. Sie polymerisierten u.a. Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-methacrylsäureester mit Hilfe radikalischer (Benzoylperoxid) und anionischer ( $LiAlH_4, SrZn(C_2H_5)_4, C_6H_5MgBr, n-C_4H_9Li, n-C_4H_9MgBr$ ) Initiatoren. Die Polymere wurden zu Polymethacrylsäuren hydrolysiert und dann mit Methanol verestert. Die Taktizität der Produkte wurde NMR-spektroskopisch bestimmt; die Berechnung der Taktizitätsparameter zeigte, daß die Anordnung der vorletzten Einheit von der Estergruppe, den Katalysatoren, dem Lösungsmittel, der Temperatur sowie dem Polymerisationsmechanismus abhängt (Beispiele: MMA, Benzoylperoxid, Erhaltung der Konfiguration ( $P_{ddd}, 1,0$ ). MMA,  $SrZn(C_2H_5)_4$ , Umkehrung der Konfiguration ( $P_{dl}, 0,52$ ). Das Metall beeinflußt die Stereochemie bei der anionisch-kordinierten Polymerisation. / J. macromolecular Chem. 1, 31 (1966) / -Hl. [Rd 502]