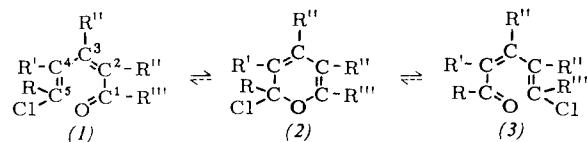


1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung

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^[1], wird die Bezeichnung 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung vorgeschlagen.

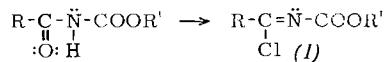


- (a): $R = R' = R'' = Cl; R''' = H$
 - (b): $R = Br; R' = R'' = Cl; R''' = H$
 - (c): $R = R' = Cl; R'' = Br; R''' = H$
 - (d): $R = Cl; R' = CH_3; R'' = Br; R''' = H$
 - (e): $R = R' = Cl; R'' = R''' = H$
 - (f): $R = R' = R'' = R''' = Cl$
 - (g): $R = C_6H_5; R' = R'' = Cl; R''' = H$

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

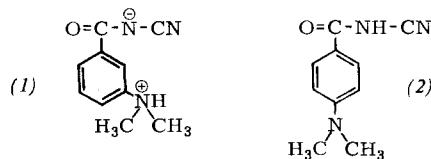
RUNDSCHAU

Alkoxycarbonylimidchloride (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: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $K_p=100-103^\circ\text{C}/0,05$ Torr, Ausbeute 73%; $\text{R}=\text{m-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $K_p=110-112^\circ\text{C}/0,03$ Torr, 53%; $\text{R}=\text{ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$,



Kp = 105–108 °C/0.05 Torr, 63%; R=CH₃C₆H₄, R'=C₂H₅,
 Kp = 125–127 °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*) ($F_p = 156\text{--}157^\circ\text{C}$ bzw. $147\text{--}148^\circ\text{C}$) 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]

Die am *cis*-Perchlor-pentadienal (*1a*) entdeckte Reaktion (2) 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 [3].

Wie weiterhin Versuche an $^{14}\text{C}1$ -markiertem Perchlor-penta-diensäurechlorid (*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 C⁵ unerlässlich zu sein. *cis*-(*1g*) setzt sich offenbar nur mit dem Pyran (*2g*) in ein Gleichgewicht; das Keton (*3g*) ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

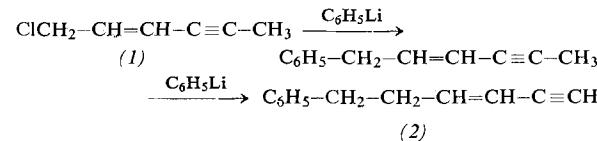
Der Umstand, daß bei Zusatz von Komplexbildnern (FeCl_3 , SnCl_4) zu den in der Umlagerung befindlichen Verbindungen (1) Pyryliumsalze in guter Ausbeute isoliert werden können^[4], spricht sehr für die Pyran-Zwischenstufen (2).

[VB 988]

- [2] A. Roedig u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962); A. Roedig, R. Kohlhaupt 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

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



(1) liefert mit Phenyl-lithium bei 0°C nach 3 Std. etwa gleiche Mengen *cis*- und *trans*-6-Phenyl-hex-3-en-1-in (2); $K_p = 47-48\text{ }^{\circ}\text{C}/0,0004\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5670$. 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 Methacrylsäure-estern 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 , $\text{SrZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$) 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, $\text{SrZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, Umkehrung der Konfiguration (P_{dil} , 0,52). Das Metall beeinflußt die Stereochemie bei der anionisch-koordinierten Polymerisation. *J. macromolecular Chem.*, 1, 31 (1966) / -HI, [Rd 502]