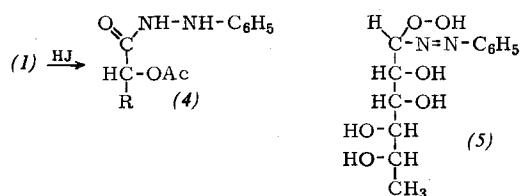


seifensprodukte, Ameisensäuremethylester (identifiziert durch Gaschromatographie) und Phenylhydrazin (UV-Spektrum in $2 \cdot 10^{-3}$ M methanol. NaOCH_3 -Lösung: $\lambda_{\text{max}} = 213$ m μ , $\epsilon \approx 8000$; 273 m μ , $\epsilon \approx 6700$; 401 m μ , $\epsilon \approx 58$ [7]), nachgewiesen wurden.

(1) gibt durch Reduktion mit Zink/Essigsäure wieder das ursprüngliche Hydrazon, mit NaJ/Essigsäure das Penta-O-acetyl-D-galaktonsäurephenylhydrazid (4) [8] (Ausb. 90 %).



Aus dem L-Rhamnosephenylhydrazon bildet sich mit Sauerstoff (in Aceton; Raumtemp.; 19 Std.) das L-manno-2,3,4,5-Tetrahydroxy-1-phenylazo-hexylhydroperoxid (5) [Ausb. 60%, Fp = 110–118 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -71,0^\circ$ (c = 1 in Methanol)]. UV-Spektrum (in Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 240$ m μ ($\epsilon = 7000$); 272 m μ , $\epsilon = 7440$; 400 m μ , $\epsilon = 92,6$. (5) fragmentiert nach dem gleichen Mechanismus wie (1) zu 5-Desoxy-L-arabinose [identifiziert durch papierchromatographischen Vergleich mit authentischer 5-Desoxy-L-arabinose].

Weiterhin wurden D-Glucose und D-Xylose eingesetzt.

Eingegangen am 21. November 1966 [Z 383]

[*] Dr. M. Schulz

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

Dr. L. Somogyi

Institut für Organische Chemie der Universität Debrecen (Ungarn)

[1] M. Busch u. W. Dietz, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3277 (1914).

[2] R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 84, 219 (1951).

[3] K. H. Pausacker, J. chem. Soc. (London) 1950, 3478.

[4] H. C. Yao u. P. Resnick, J. org. Chemistry 30, 2832 (1965).

[5] A. J. Bellamy u. R. D. Guthrie, J. chem. Soc. (London) 1965, 2788.

[6] M. Schulz u. H. Boeden, Tetrahedron Letters 1966, 2843; M. Schulz, H. Boeden u. P. Berlin, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[7] E. M. Kosower u. P. C. Huang, J. Amer. chem. Soc. 87, 4645 (1965).

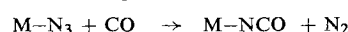
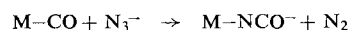
[8] M. L. Wolfson, R. L. Brown u. E. F. Evans, J. Amer. chem. Soc. 65, 1021 (1943).

Reaktionsweisen von Azido-Metall-Komplexen

Von W. Beck und W. P. Fehlhammer[*]

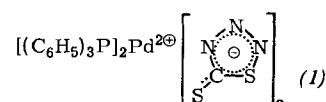
Metallcarbonyle, z.B. $\text{W}(\text{CO})_6$, können mit dem Azid-Ion zu Isocyanat-Komplexen reagieren [1].

Wir fanden, daß Isocyanate auch bei der Umsetzung von Azido-Metall-Komplexen mit freiem Kohlenmonoxid entstehen. So wird bereits beim Einleiten von CO in die Chloro-



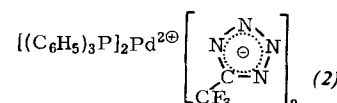
form-Lösung (bei 20 °C) aus Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ [2], quantitativ der Isocyanat-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ erhalten. Die hellgelbe Verbindung (Zers.-P. = 216 °C; $\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) = 2218$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCO}) = 1347$ cm^{-1} , fest in Nujol) ist auch direkt aus $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NCO})_4]$ und Triphenylphosphin in Äthanol/Wasser zugänglich [3]. Bei der Platin(II)-Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ [2] ist zur vollständigen Umsetzung zum Isocyanat-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ ($\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) = 2234$ cm^{-1}) CO-Überdruck (200 atm, 20 °C) nötig. Nach dem Einpressen von CO (200 atm, 20 °C) in eine wäßrige Lösung von Natriumazid läßt sich dagegen kein Cyanat nachweisen. Die Reaktion $\text{N}_3^- \rightarrow \text{NCO}^-$ gelingt jedoch bei Zusatz von Pd(II)-nitrat (1,5 g NaN_3 , 0,1 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, in Wasser), wobei Pd(II) zum Palladiummetall reduziert wird.

Läßt man Schwefelkohlenstoff im Überschuß mehrere Tage (bei 20 °C) auf festes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ einwirken, so wird CS_2 an die Azidgruppe addiert und der Komplex (1) gebildet.



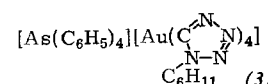
Die hellgelbe Substanz (Zers.-P. = 119–120 °C) wurde auch aus Pd(II)-nitrat, $\text{Na}[\text{CS}_2\text{N}_3]$ („Azidodithiocarbonat“) [4] und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Äthanol/Wasser dargestellt. Die charakteristischen IR-Absorptionen des komplex gebundenen 1,2,3,4-Thiatriazol-5-thiolat-Ions liegen bei 1295(m), 1223(st), 1067(st), 1020(m), 932(m) cm^{-1} (fest in KBr). Das in CHCl_3 -Lösung (bei 20 °C) aus (1) entstehende Zersetzungsprodukt zeigt eine intensive IR-Bande bei 2095 cm^{-1} , die auf einen Isothiocyanat-Komplex schließen läßt.

Ebenfalls unter Bildung eines Fünfrings – entsprechend den 1,3-dipolaren Cycloadditionen organischer Azide [5] – verläuft die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Trifluoracetonitril in CH_2Cl_2 (1 atm, 0 °C, Reaktionsdauer 1 Std.). Der gebildete schwachgelbe Tetrazolat-Komplex (2) mit Pd–N-Bindung



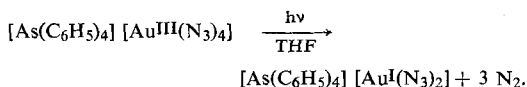
(Zers.-P. = 258 °C) ist in CH_2Cl_2 schwer löslich und zeigt im IR-Spektrum (fest in KBr) die Banden des 5-Trifluormethyltetrazolat-Anions [6]: 1507(st), $\nu(\text{C}-\text{CF}_3)$; 1242(st), 1191(st), 1182(m), 1168(st), 1156(st), 1143(st), $\nu(\text{CF}_3)$; 746(st), $\delta(\text{CF}_3)$; 1401(sw), 1312(sw), 1040(st), 1024(st) (Ringskelettschwingungen).

Ein Tetrazolat-Komplex – möglicherweise mit Metall-C-Bindung – entsteht auch durch Umsetzung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ [2] mit Cyclohexylisocyanid (Molverh. 1:4,5) in CH_2Cl_2 (20 °C, Reaktionsdauer ca. $\frac{1}{2}$ Std.). Bei Zugabe von Petroläther werden farblose glänzende Blättchen von Tetraphenylarsonium-tetrakis(cyclohexyltetrazolato)aurat(III) (3)



erhalten [Fp = 184 °C (Zers.)]. Das ^1H -NMR-Spektrum (in DCCl_3) zeigt drei Signale (Intensitätsverh. 5:1:10), die den 20 Phenylprotonen ($\tau = 2,4$), sowie den vier tertiären H-Atomen ($\tau = 5,2$) und den 40 Methylenprotonen ($\tau = 8,3$) der Cyclohexylringe zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum (fest in Nujol) treten – mit Ausnahme der νCH -Schwingung des Tetrazols – die für 1-Cyclohexyltetrazol [7] charakteristischen Banden auf.

Die rote Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in Tetrahydrofuran wird am Tageslicht rasch farblos, wobei ein intramolekularer Redoxvorgang abläuft:



Der mit Petroläther fällbare kristalline Diazidoaurat(I)-Komplex (Zers.-P. = 127 °C; $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2039 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1285 \text{ cm}^{-1}$, fest in KBr) konnte auch direkt aus Au(I)Cl , NaN_3 und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 erhalten werden.

Eingegangen am 21. November 1966 [Z 385]

[*] Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. W. P. Fehlhammer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Beck u. H. Smedal, *Angew. Chem.* 78, 267 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 253 (1966).

[2] W. Beck, K. Feldt u. E. Schuierer, *Angew. Chem.* 77, 458 (1965); 78, 267 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 439 (1965); 5, 249 (1966).

[3] K. Feldt, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.

[4] F. Sommer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 48, 1833 (1915); E. Lieber, C. N. Pillai, J. Ramachandran u. R. D. Hites, *J. org. Chemistry* 22, 1750 (1957).

[5] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); L. Birkhofer u. P. Wegner, *Chem. Ber.* 99, 2512 (1966).

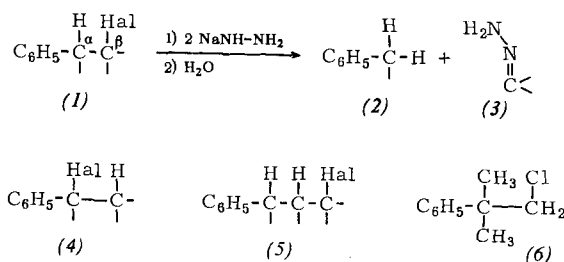
[6] H. B. Jonassen, J. O. Terry u. A. D. Harris, *J. inorg. nuclear Chem.* 25, 1239 (1963); *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2927 (1963).

[7] G. L. Gilbert u. C. H. Brubaker jr., *Inorg. Chem.* 2, 1216 (1963).

Spaltung von β -Halogen-phenylalkanen mit Natriumhydrazid

Von Th. Kauffmann, W. Burkhardt und E. Rauch[*]

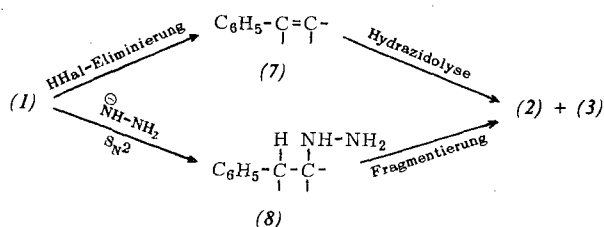
Halogen-phenylalkane der Typen (1), (4) und (5) [2] sollten mit Natriumhydrazid formal durch Halogenwasserstoff-Eliminierung in hydrazidolytisch spaltbare Olefine [1] übergehen können. Falls die HHal-Eliminierung rascher abläuft als Konkurrenzreaktionen, sollte bei der Einwirkung überschüssigen Natriumhydrazids zwischen den zum Phenylrest α - und β -ständigen C-Atomen Spaltung unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes (2) und eines Hydrazons (3) eintreten.



Eingesetzt	Temp. (°C)	Ausb. (%) nach 5 Std. [3]
Typ (1): 1-Chlor-; 1-Brom-; 1-Jod-2-phenyläthan 1-Brom-2-phenylpropan 2-Chlor-; 2-Brom-; 2-Jod-1-phenylpropan	60 35 35	Toluol: 74, 80, 67 Äthylbenzol: 67 Toluol: 89, 85, 73
Typ (4): 1-Brom-1-phenyläthan 1-Brom-1-phenylpropan	35 35	Toluol: 2, Äthylbenzol: 35 Toluol: 1, Phenylpropan: 41
Typ (5): 1-Brom-3-phenylpropan	35	Toluol: 16 3-Phenylpropylhydrazin: 47 Phenylpropan: 6

Wir fanden, daß diese Spaltung unter den Bedingungen der Hydrazidolyse von C=C-Bindungen [1] in Hydrazin/Äther-Gemisch bei 35 °C oder in Hydrazin/Benzol-Gemisch bei 60 °C (überschüss. Natriumhydrazid) bei den Halogeniden des Typs (1) in hohem Maße eintritt, bei denen der Typen (4) und (5) dagegen nur in geringem Maße. Bei (4) ist der Ersatz des Halogens durch ein Wasserstoffatom, bei (5) durch den Hydrazinrest Hauptreaktion.

Bei der Spaltung von Typ (1) kommt außer dem Weg über das Olefin (7) auch der durch direkte Substitution des Halogens eingeleitete Weg über das Hydrazin-Derivat (8) in Betracht, denn Hydrazine dieses Typs zerfallen in Gegenwart von Natriumhydrazid gemäß (8) \rightarrow (2) + (3) [4]. Für den Weg über (7) spricht, daß das 1-Chlor-2-methyl-2-phenylpropan (6), bei dem HHal-Eliminierung zu einem Styrol-Derivat unmöglich ist, bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid (in Äther bei 35 °C; in Benzol bei 60 °C) keine Spur Isopropylbenzol liefert, sondern größtenteils unangegriffen bleibt. (In 22- bzw. 8-proz. Ausb. entsteht tert.-Butylbenzol.)



Eingegangen am 21. November 1966 [Z 386]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. W. Burkhardt und Dipl.-Ing. E. Rauch
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
jetzt: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Vgl. Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 76, 214 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 349 (1964); Th. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch u. K. Löttsch, *Chem. Ber.* 98, 912 (1965).

[2] Bei der Einwirkung von Natriumhydrazid auf Olefine mit einer zu einem Phenylrest β , γ -ständigen C=C-Doppelbindung wird diese in die α , β -Stellung verschoben und dann gespalten [1].

[3] Molverh. Halogenid: NaNH-NH_2 : $\text{H}_2\text{N-NH}_2 = 1:5:5-15$.

[4] Th. Kauffmann, K. Löttsch u. D. Wolf, *Chem. Ber.* 99, 3148 (1966).

Stabile o-Chinodimethane [1]

Von R. Gompfer, E. Kutter und H. Kast[*]

Im Gegensatz zu den einfachen Chinonmethiden sind ω , ω -heterosubstituierte (SR, NR₂, OR, Hal) stabil [2]. Dasselbe Bauprinzip weist eine Reihe von stabilen p-Chinodimethanen auf [3]. Man konnte somit erwarten, daß geeignete Substituenten auch o-Chinodimethane so weit stabilisieren würden, daß die normalerweise eintretende Valenzisomerisierung zu Benzocyclobutenen ausbleibt.

