

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 $\text{Au}(\text{i})\text{Cl}$, 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. Feldl u. E. Schuierer, Angew. Chem. 77, 458 (1965); 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 439 (1965); 5, 249 (1966).

[3] K. Feldl, 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).

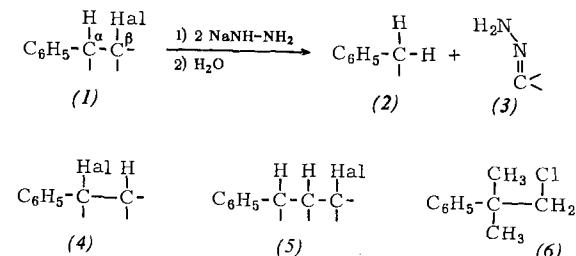
[6] H. B. Jonassen, J. O. Terry u. A. D. Harris, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1239 (1963); J. Amer. chem. Soc. 85, 2927 (1963).

[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 [*]

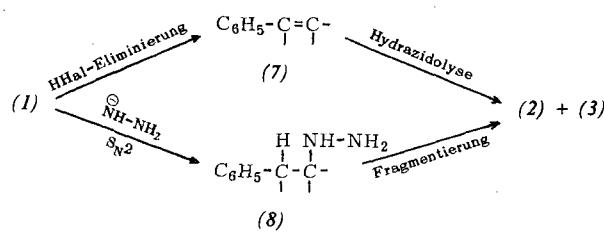
Halogen-phenylalkane der Typen (1), (4) und (5)^[2] sollten mit Natriumhydrazid formal durch Halogenwasserstoff-Eliminierung in hydrazidolytisch spaltbare Olefine übergehen können. Falls die HHal-Eliminierung rascher abläuft als Konkurrenzreaktionen, sollte bei der Einwirkung überschüssigen Natriumhydrazids 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-;	60	Toluol: 74, 80, 67
1-Jod-2-phenyläthan		
1-Brom-2-phenylpropan	35	Äthylbenzol: 67
2-Chlor-; 2-Brom-;	35	Toluol: 89, 85, 73
2-Jod-1-phenylpropan		
Typ (4):		
1-Brom-1-phenyläthan	35	Toluol: 2, Äthylbenzol: 35
1-Brom-1-phenylpropan	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 $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen^[1] in Hydrazin/Aether-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. Lötzsch, Chem. Ber. 98, 912 (1965).

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

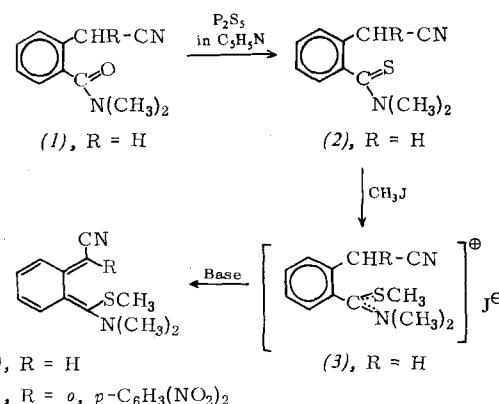
[3] Molverh. Halogenid: $\text{NaNH-NH}_2 : \text{H}_2\text{N-NH}_2 = 1 : 5 : 5 - 15$.

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

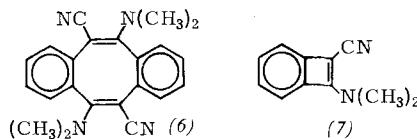
Stabile o-Chinodimethane^[1]

Von R. Gompper, 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.

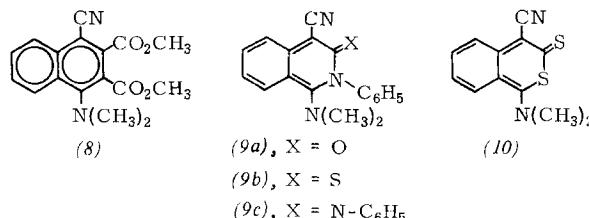


Mit PCl_5 in Äther erhält man aus *o*-(Cyanmethyl)benzoesäure das kristallisierte Säurechlorid (in CH_2Cl_2 entsteht ein Isochinolin^[4]), das ohne weitere Reinigung in Benzol mit wässrigem Dimethylamin zum Amid (1)^[5] umgesetzt werden kann (schwachgelbes Öl, $K_p = 128^\circ\text{C}/0,005 \text{ Torr}$). Erhitzen von (1) mit P_2S_5 in Pyridin liefert das unreine *o*-(Cyanmethyl)thiobenzoesäureamid (2) ($F_p = 140\text{--}145^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$) als tiefrotes Öl, das mit Methyljodid glatt zum farblosen Quartärsalz (3) reagiert ($K_p = 168\text{--}171^\circ\text{C}$). Versetzt man die Lösung von (3) in DMF bei -40°C mit einer starken Base (z.B. NaH , K-tert.-Butylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$), so wird die Lösung augenblicklich tiefdunkelblau. Neben der Farbe^[3] sprechen die folgenden Umsetzungen dafür, daß das *o*-Chinodimethan 5-(Cyanmethyl)-6-(dimethylamino-methylthiomethylen)-1,3-cyclohexadien (4) entstanden ist. Steigt die Temperatur der blauen Lösung von (4) in DMF auf -10 bis -20°C , so schlägt die Farbe nach gelbbraun um, und nach Eingießen des Gemisches in Wasser kann in ca. 50-proz. Ausbeute das 5,11-Dicyan-6,12-bis(dimethylamino)dibenzo[*a,e*]-



cyclooctatetraen (6) isoliert werden [farblose Kristalle, $F_p = 236\text{--}238^\circ\text{C}$; $\nu(\text{CN}) = 2195 \text{ cm}^{-1}$]. Elementaranalyse, osmotisch in Chloroform bestimmtes Molekulargewicht sowie IR- und NMR-Spektren bestätigen die angegebene Struktur. Wir nehmen an, daß (6) direkt durch Dimerisierung von (4) und CH_3SH -Abspaltung aus dem Primärprodukt entsteht, da keine Hinweise für intermediär auftretendes Benzocyclobutadien (7) vorliegen. Das auch bei Raumtemperatur stabile *o*-Chinodimethan (5) erhält man durch Umsetzung von (4) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (rotviolette Kristalle, goldgelb glänzend, $F_p = 146\text{--}148^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max}(\text{DMF}) = 540 \mu\text{m}$) in DMF bei -40°C .

(4) ist Ausgangsprodukt für Cycloadditionen (jeweils bei -40°C in DMF; Aufarbeitung durch Eingießen der Reaktionsgemische bei 20°C in Wasser). Acetylendicarbonsäuredimethylester liefert mit (4) 1-Cyan-4-dimethylamino-naphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (8) (blaßgelbe Nadeln, $F_p = 131\text{--}133^\circ\text{C}$; $\lambda_{\max}(\text{DMF}) = 377 \mu\text{m}$). 2,3-Dihydroisoquinoline (9) entstehen in guten Ausbeuten durch



Umsetzung von (4) mit Phenylisocyanat [(9a): orangefarbene Prismen, $F_p = 240\text{--}242^\circ\text{C}$], Phenylsenföl [(9b): rote Prismen, $F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$] und Diphenylcarbodiimid [(9c): dunkelviolette Prismen, $F_p = 234\text{--}236^\circ\text{C}$]. Schwefelkohlenstoff reagiert mit (4) unter Bildung des 4-Cyan-1-dimethylamino-benzo[*d*]- α -dithiopyrons (10) (rote Nadeln, $F_p = 232\text{--}234^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 1. Dezember 1966 [Z 389]

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. E. Kutter und Dr. H. Kast
Institut für Organische Chemie der Universität München
8 München 2, Karlstraße 23

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

[2] R. Gompper, R. R. Schmidt u. E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965); R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965); R. Gompper u. R. R. Schmidt, ibid. 98, 1385 (1965).

[3] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

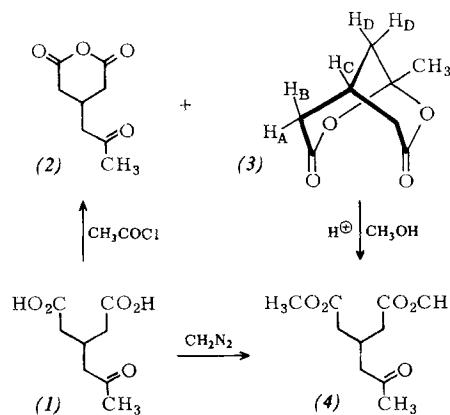
[4] G. Simchen, Angew. Chem. 78, 674 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).

[5] Erstmals von G. Simchen (persönl. Mitteilung) in mäßiger Ausbeute aus der Säure mit Dimethylcarbamidsäurechlorid hergestellt.

Dehydratisierung der β -Acetonyl-glutarsäure

Von E. Winterfeldt [*]

Bei der Darstellung des Anhydrids (2)^[1] der β -Acetonylglutarsäure (1) durch Erhitzen (2 Std., ca. 50°C) mit Acetylchlorid wurde als Nebenprodukt in etwa 20-proz. Ausbeute eine sehr viel höher schmelzende ($F_p = 170^\circ\text{C}$) und in Äther viel schwerer lösliche zweite Verbindung erhalten. Ihr IR-Spektrum zeigt keine Anhydrid-Banden, aber eine breite intensive Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} , sowie intensive Banden bei 940 , 1050 und 1130 cm^{-1} . Die Vermutung, daß das Dilacton (3) gebildet wurde, kann durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum bestätigt werden.



Das Signal der Methylgruppe erscheint als Singulett bei $\tau = 8,28$, das der beiden identischen Protonen H_D erwartungsgemäß als breites Singulett (Halbwertsbreite: 4,5 Hz) bei $\tau = 7,78$ (Intensitätsverhältnis 3:2), da die Kopplung mit H_C nur klein ist. Die Protonen H_A und H_B liefern ein verkümmertes AB-Quartett bei $\tau = 7,25$ ($J_{AB} = 19 \text{ Hz}$), bei dem die beiden inneren Linien nahezu zusammenfallen; auch hier beobachtet man nur schwache Kopplung mit H_C .

(3) läßt sich mit methanolischer Salzsäure in den β -Acetonylglutarsäuredimethylester (4) überführen (IR: 1730 , 1150 cm^{-1} ; NMR: $\tau_{\text{OCH}_3} = 6,39$; $\tau_{\text{OC}-\text{CH}_3} = 7,90$; $\tau = 7,4\text{--}7,7$; Intensitätsverhältnis 6:3:7), der aus der Dicarbonsäure mit Diazomethan in Äther bei Raumtemperatur in 5 min erhalten wird.

Eingegangen am 2. Dezember 1966 [Z 391]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 2463 (1964).

Metallkomplexe der Diäthylthiophosphinsäure

Von W. Kuchen und H. Hertel [*]

Metallkomplexe der Diäthylthiophosphinsäure zeigen in elektronendonator-freien Lösungsmitteln eine stärkere Tendenz zur Assoziation als die entsprechenden Dithiophosphinato-Komplexe^[1,2]; der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Assoziation tritt daher deutlicher zutage. Zur Darstellung der Komplexe verwendeten wir Natrium-diäthylthiophosphinat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{ONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das in farblosen Blättchen ($F_p = 58\text{--}59^\circ\text{C}$) durch Neutralisation der Thiophosphinsäure^[3], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$, Eindampfen, Lösen des