

In gleicher Weise wie (1) setzt sich 1,5-Dibenzoyl-cyclopentadien^[5] mit Tropyliumbromid um.

Eingegangen am 5. Mai 1967 [Z 507]

[*] Prof. Dr. E. Koerner von Gustorf und P. V. Kennedy
Boston College, Department of Chemistry
Chestnut Hill, Massachusetts 02167
Dr. M. C. Henry
U.S. Army Natick Laboratories
Natick, Massachusetts 01762

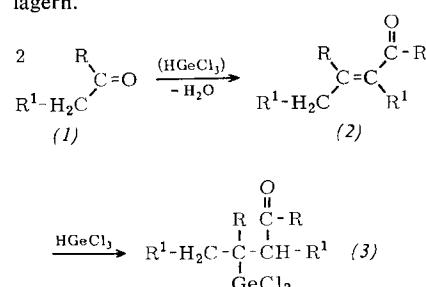
- [1] R. Riemenschneider u. M. Krüger, Mh. Chem. 90, 573 (1959).
- [2] E. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht.
- [3] H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg 1962, S. 61; H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966); H. Prinzbach, D. Seip u. G. Englert, Liebigs Ann. Chem. 698, 57 (1966).
- [4] Es wurden nur die längstwelligen Banden angegeben.
- [5] W. J. Linn u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 79, 4970 (1957).
- [6] J. C. Hogan u. F. H. Bissett danken wir für die Aufnahme der Spektren.

Umsetzungen von Trichlorgerman mit Ketonen und Alkoholen

Von O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow und B. L. Perlmutter [*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

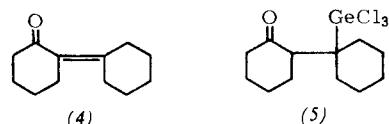
Ketone von Typ (1) kondensieren unter Einwirkung von HGeCl₃ zu β-ungesättigten Ketonen (2), die leicht Trichlorgerman unter Bildung von Trichlorgermylketonen (3) anlagern.



R = Alkyl oder Aryl, R¹ = H, Alkyl oder Aryl.

So liefert Erhitzen von 0,22 mol C₆H₅COCH₃ mit 0,1 mol HGeCl₃ (160 °C, 30 min) mit 96 % Ausbeute 1,3-Diphenyl-3-(trichlorgermyl)-1-butanon (3), R = C₆H₅, R¹ = H. Fp = 172–174 °C (aus C₆H₆); IR-Spektrum: ν_{C=O} = 1670 cm⁻¹; NMR-Spektrum: δ = 1,45 (Singulett, CH₃-Gruppe), 3,05 (Quartett, CH₂-Gruppe) und 7,3 bis 8,5 ppm (C₆H₅-Gruppen) im Verhältnis 3:2:10.

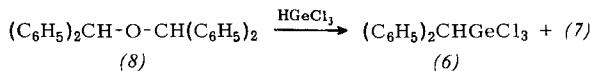
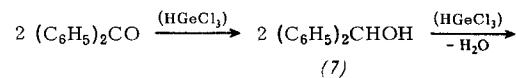
Ähnlich entsteht aus 0,51 mol Cyclohexanon und 0,085 mol HGeCl₃ mit 97 % Ausbeute 2-(1-Trichlorgermylcyclohexyl)-cyclohexanon (5), Fp = 174–176 °C (aus C₆H₆); IR-Spektrum: ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹, neben 4,5 g 2-Cyclohexyldencyclohexanon (4).



Das Trichlorgermylketon (5) bildet sich auch bei der Umsetzung von HGeCl₃ mit 1-Methoxycyclohexen (Ausbeute 35 %), mit (4) (Ausbeute 85 %) und mit 2-(1-Chlorcyclohexyl)cyclohexanon (Ausbeute 65 %), sowie bei der Umsetzung des zuletzt genannten Ketons mit dem Dioxan-Germaniumdichlorid-Komplex C₄H₈O₂·GeCl₂ (Ausbeute 60 %). Die Reaktion von 0,22 mol Cycloheptanon mit 0,1 mol

HGeCl₃ gibt mit 98 % Ausbeute 2-(1-Trichlorgermylcycloheptyl)cycloheptanon, Fp = 112–115 °C (aus C₆H₆); IR-Spektrum: ν_{C=O} = 1680 cm⁻¹.

Ketone, die nicht so kondensieren können, reagieren mit HGeCl₃ anders. Beispielsweise bildet sich^[1] aus (C₆H₅)₂CO mit 14 % Ausbeute (C₆H₅)₂CHGeCl₃ (6), Fp = 78–79 °C (aus CCl₄ und C₆H₆), Kp = 147–152 °C/0,5 Torr (neben polymeren Produkten). NMR-Spektrum von (6): δ = 4,6 (Singulett, CH-Gruppe) und 7,2 ppm (Singulett, C₆H₅-Gruppen) im Verhältnis 1:10. Die Bildung von (6) ist durch die stark reduzierende Wirkung von HGeCl₃^[2] zu erklären. Wahrscheinlich entsteht zuerst der Alkohol (7), der dann zum Äther (8) kondensiert. Äther können sich bei der Einwirkung von HGeCl₃ zu Alkyl- oder Aralkyl-trichlorgermanen und Alkoholen zersetzen^[3]. Tatsächlich reagiert auch der Alkohol (7) mit HGeCl₃ zu (6) (Ausbeute 89 %).



Ähnlich reagieren andere Alkohole mit Trichlorgerman. So entsteht aus tert-C₄H₉OH mit 70 % Ausbeute tert-C₄H₉GeCl₃, aus sec-C₄H₉OH mit 42 % Ausbeute sec-C₄H₉GeCl₃, aus n-C₄H₉OH mit 46,5 % Ausbeute n-C₄H₉GeCl₃ und aus CH₃OH mit 47 % Ausbeute CH₃GeCl₃.

Eingegangen am 8. Mai 1967 [Z 508]

[*] Dr. O. M. Nefedow, Dr. S. P. Kolesnikow und Dipl.-Chem. B. L. Perlmutter
N.D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie,
Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau (UdSSR)

[1] Reaktionsbedingungen: 2 stg. Kochen, wobei man die Temperatur von 140 auf 190 °C steigert.

[2] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. W. I. Schejtschenko, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 508 (1964); O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. N. N. Machowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Chem. Serie 1964, 2224.

[3] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow, W. I. Schejtschenko u. Ju. N. Schejnker, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 162, 589 (1965).

Fluorocyclopropane durch reduzierende Entchlorierung von Chlorfluorocyclopropanen

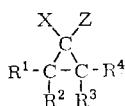
Von M. Schlosser und G. Heinz [*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Japanische Autoren^[1] konnten kürzlich aus Chlorfluornorcaran und Tri-n-butylzinnhydrid erstmals Fluornorcaran darstellen. Wir fanden, daß sich Chlorfluorocyclopropane besonders vorteilhaft mit Alkalimetallen in protonischen Lösungsmitteln reduzieren lassen (siehe Tabelle).

Chlorfluorocyclopropane entstehen, wenn man Dichlorfluormethan in Gegenwart eines Olefins mit einer Base behandelt. Wir verwendeten statt Kalium-t-butanolat^[2] lithiumorganische Reagentien (Methylolithium, n-Butyllithium) als Base und erhielten damit reinere Produkte.

Die Chlorfluorocyclopropane wurden mit der Drehbandkolonne destilliert, in Tetrahydrofuran aufgenommen und in flüssiges Ammoniak getropft, das die stöchiometrische Menge Natrium enthielt. Die blaue Farbe verschwand sofort. Man dampfte das Ammoniak ab und isolierte das Fluorocyclopropan durch Destillation oder präparative Gaschromatographie. Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sicherten die Strukturen.



Bei Behandlung mit 2 N NaOH addiert die Verbindung (3a) ein Hydroxid-Anion an die Imonium-Doppelbindung. Die entstehende Hydroxyverbindung (4) wird jedoch sofort

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X = Cl, Z = F Ausb. (%)	Reduktions- Mittel	X = H, Z = F Ausb. (%)	<i>syn:anti</i>	X = Z = H Ausb. (%)
n-C ₅ H ₁₁	H	H	H	11	Na/NH ₃ Li/t-BuOH	76 53	0,6 1,5	— 20
C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	38	Li/t-BuOH	75	1,2	21
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	45	Na/NH ₃ Na/CH ₃ OH Li/t-BuOH	65 60 72	— — —	— — 15
H	—(CH ₂) ₄ —	H	H	21	Na/NH ₃ Na/CH ₃ OH Li/t-BuOH	74 75 68	0,5 1,0 1,0	— 25 32

Die Reduktion der Chlorfluorocyclopropane gelingt auch mit metallischem Lithium in t-Butanol/Tetrahydrofuran (1:3)^[3] oder mit Natrium in Methanol. Aber hier muß das Metall im Überschuß eingesetzt werden und nebenbei entstehen (siehe Tabelle) halogenfreie Cyclopropane.

In einer offenbar radikalischen Nebenreaktion wird teilweise statt Chlor zuerst Fluor gegen Wasserstoff ausgetauscht.

Ein eingegangen am 30. Mai 1967 [Z 526]

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser und Dipl.-Chem. G. Heinz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] T. Ando, H. Yamanaka, S. Terabe, A. Horike u. W. Funasaka, Tetrahedron Letters 1967, 1123.

[2] W. E. Parham u. R. R. Twelves, J. org. Chemistry 22, 730 (1957).

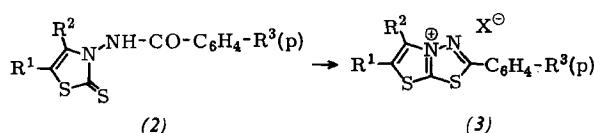
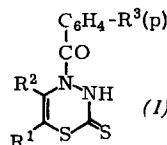
[3] S. Winstein u. R. L. Hansen, J. Amer. chem. Soc. 82, 6206 (1960).

7-Methyl-4-phenyl-8H-1,3,5,6-dithiadiazocin-2-on, ein achtgliedriger Heterocycles mit chiraler Konformation

Von G. Ege [*]

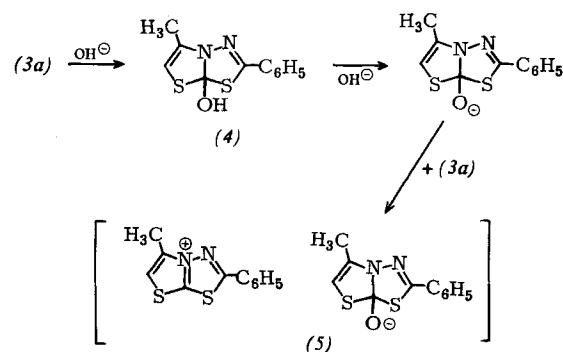
Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die als Dihydro-thiadiazin-thione (1) beschriebenen Verbindungen^[1] haben in Wirklichkeit die Struktur (2)^[2]. Diese 3-Benzoylaminothiazol-2-thione (2) lassen sich in konzentrierter Schwefelsäure^[3] bei 20 °C zu den wasserlöslichen Thiazolo[2,3-b]-1,3,4-thiadiazolium-Salzen (3), X[⊖] = HSO₄[⊖], cyclisieren, aus denen man die schwerlöslichen Perchlorate und Jodide gewinnen kann.



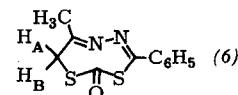
R ¹	R ²	R ³	(3), X [⊖] = HSO ₄ [⊖] Fp (°C)	(3), X [⊖] = ClO ₄ [⊖] Fp (°C)	(3), X [⊖] = J [⊖] Fp (°C)
(a) H	CH ₃	H	243	70	241
(b) H	C ₆ H ₅	H	242	86	300 (Zers.)
(c) H	CH ₃	NO ₂	270 (Zers.)	82	300
(d) CH ₃	CH ₃	H	245	30	180
(e) CH ₃	CH ₃	NO ₂	230 (Zers.)	70	

deprotoniert und bildet mit dem Kation von (3a) das schwerlösliche Salz (5), Fp = 167 °C, Ausbeute 80 %.



Daß (5) tatsächlich als Salz und nicht als Äther vorliegt, geht aus dem NMR-Spektrum hervor. Es zeigt, daß die Methylgruppen und olefinischen Protonen von Kation und Anion nicht äquivalent sind (2 Doublets bei $\tau = 7,3$ und $\tau = 8,1$ von je 3 Protonen, ein Quartett bei $\tau = 4,2$ von einem Proton und ein Multiplett von 11 Protonen zwischen $\tau = 1,9$ und 2,9).

Beim Kochen von (5) in wäßrig-methanolischer Salzsäure bildet sich unter transanularer Ringöffnung des Anions 7-Methyl-4-phenyl-8H-1,3,5,6-dithiadiazocin-2-on (6), farblose Kristalle, Fp = 120 °C, Ausbeute 90 % bezogen auf das Anion von (5). Das Kation von (5) kann unverändert als Perchlorat gefällt werden.



Die Struktur (6) folgt aus dem IR-Spektrum mit einer CO-Bande bei 1695 cm⁻¹ und fehlender Absorption im NH-Bereich.

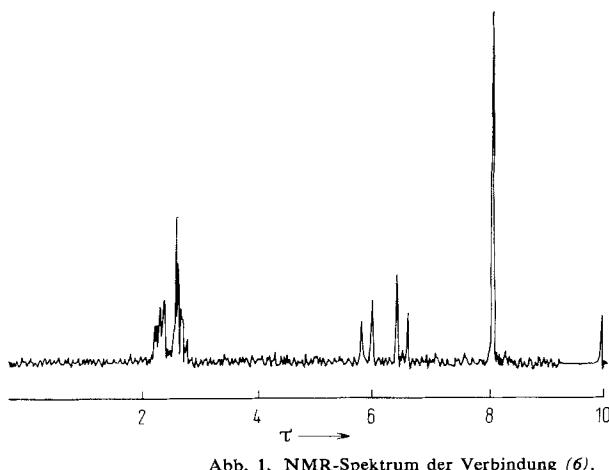


Abb. 1. NMR-Spektrum der Verbindung (6).