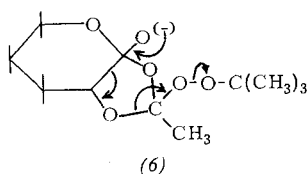


Beim Behandeln von (2) und (3) mit methanolischer 0,01 N NaOCH₃-Lösung erfolgt durch einen neuartigen Peresterzerfall ein Zuckerabbau. Der anomale Peroxyester (3) ist bei Raumtemperatur nach 5 Std. völlig zerfallen; es entstehen 70 % D-Arabinose (kristallin, papierchromatographisch rein), 66 % Kohlendioxid, tert.-Butanol und Essigsäuremethylester. Als Nebenprodukt entstehen 30 % D-Glucosäure-methylester. Die völlige Zersetzung des normalen Peroxyesters (2) erfordert energiereichere Bedingungen. Nach achtstündigem Erwärmen auf 60 °C werden 51 % D-Arabinose isoliert.

Die Bis-peroxyester (4) und (5) werden durch Natrium-methylat-Lösung nicht unter C-C-Spaltung abgebaut; es tritt lediglich Umesterung und Entacetylierung zum Schleimsäure-dimethylester (90 %) ein.

Wir deuten den Zerfall von (3) als Fragmentierung^[3] einer intermediär gebildeten pyranoiden Zwischenstufe (6). Vermutlich zerfällt auch (2) über ein cyclisches Zwischenprodukt.



Eingegangen am 19. Mai und 18. August 1967 [Z 600b]

[*] Dr. Manfred Schulz und Dipl.-Chem. P. Berlin
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin
DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] Eine analoge Synthese von 5,5-disubstituierten 2-tert.-Butylperoxy-1,3-dioxolan-4-onen fanden kürzlich unabhängig von uns Ch. Rüchardt u. G. Hamprecht, Angew. Chem. 79, 940 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

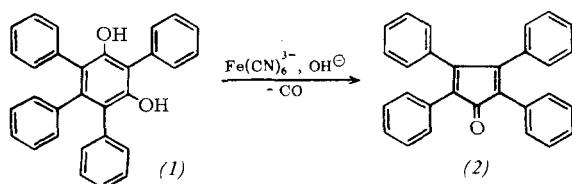
[2] Über die Nachbargruppenbeteiligung α -ständiger Acetoxygruppen bei Veresterungen vgl. A. R. Mattocks, J. chem. Soc. (London) 1964, 1918, 4840.

[3] Über Fragmentierungen anderer Typen von Zuckerperoxiden vgl. M. Schulz, H.-F. Boeden u. P. Berlin, Liebigs Ann. Chem. 703, 190 (1967); M. Schulz u. L. Somogyi, Angew. Chem. 79, 145 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 168 (1967).

Ringverengung bei der Oxidation von phenyl-substituierten Resorcinen

Von H. Güsten, G. Kirsch und D. Schulte-Frohlinde^[*]

Die Oxidation des 2,4,5,6-Tetraphenylresorcins (1) mit alkalischer K₃[Fe(CN)₆]-Lösung in Benzol liefert mit 47 % Ausbeute tiefrote Kristalle des Tetraphenylcyclopentadienons (Tetracyclons) (2).



Das Tetracyclon wurde durch Elementarzusammensetzung, Molgewicht, Mischschmelzpunkt, UV-Spektrum (512 nm, $\epsilon = 1300$; 342 nm, $\epsilon = 6700$ in Benzol)^[1] und IR-Spektrum (C=O-Absorption: 1718 cm⁻¹)^[2] identifiziert. Das 100-MHz-NMR-Spektrum in CDCl₃ bei 30 °C zeigt ein scharfes Singulett bei $\tau = 2,76$ und zwei Gruppen von Multipletts, die ungefähr bei $\tau = 2,81$ und 3,04 zentriert sind^[3]. Das abgespaltene CO läßt sich mit einer wäßrigen PdCl₂-Lösung nachweisen. Mit schlechterer Ausbeute kann die Oxidation auch mit PbO₂ und Tetrachlor-*o*-chinon^[4] durchgeführt werden.

Die Oxidation von 2,4,6-Triphenylresorcin liefert das 2,3,5-Triphenyl-cyclopentadienon, die Oxidation von 2,4-Diphenyl-naphthoresorcin das 2,3-Diphenyl-1-indenon.

Die bei der Oxidation entstehenden tief farbigen Lösungen zeigen intensive ESR-Signale mit Feinstruktur.

Arbeitsvorschrift:

In eine alkalische K₃[Fe(CN)₆]-Lösung (4 g (12 mmol) mit 0,6 g KOH in 15 ml H₂O) wird bei Zimmertemperatur unter heftigem Rühren eine Lösung von 1 g (2,4 mmol) Tetraphenylresorcin in 80 ml Benzol eingetropft. Die tiefrote benzolische Lösung wird nach 3 Std. abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über eine Säule (Al₂O₃ II, standard.) chromatographiert. Man erhält tiefrote Kristalle von (2) vom Fp = 217–218 °C (aus Petroläther), Ausbeute 0,44 g (47 %).

Eingegangen am 21. August 1967 [Z 598]

[*] Dr. H. Güsten, cand. chem. G. Kirsch und
Priv.-Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Strahlenchemie
75 Karlsruhe, Postfach 947

[1] E. L. Shapiro u. E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 75, 4769 (1953).

[2] C. F. H. Allen u. R. Y. Ning, Canad. J. Chem. 42, 2151 (1964).

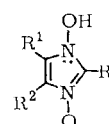
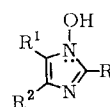
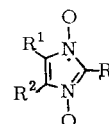
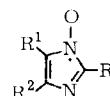
[3] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).

[4] L. Horner u. W. Dürkheimer, Z. Naturforsch. 14b, 741 (1959).

N-Oxide von Imidazolylen

Von K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Imidazolylen^[1] interessierten wir uns für die N-Oxide dieser Radikale und ihre ESR-Spektren. Die Imidazolylen-N-oxide (1) und Imidazolylen-N,N'-dioxide (2) sind als Dehydrierungsprodukte der 1-Hydroxyimidazole (3) und ihrer N-Oxide (4) aufzufassen.



	R	R ¹	R ²
(a)	C ₆ H ₅	Biphenyl-2,2'-ylen	
(b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(c)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(d)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃

Die Radikale (1a) und (2a)–(2c) bilden sich durch Umsetzen der Alkalisalze von (3a) und (4a)–(4c) mit Halogen in polaren organischen Lösungsmitteln, (2c)–(2d) durch Dehydrierung von (4c)–(4d) mit Bleidioxid. Der ESR-spektroskopische Nachweis der bei Raumtemperatur kurzlebigen Radikale (1a) und (2a)–(2b) gelang mit einer Strömungsanordnung.

Das Spektrum von (1a) zeigt drei äquidistante Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:1, entsprechend der Kopplung des Radikalelektrons mit dem Stickstoffkern der NO-Gruppe. Kopplungskonstante und g-Faktor betragen in Benzonitril J_N = 3,59 Gauss und g = 2,0059.

Im Gegensatz zur Bildung von (1a) gelang die Bildung von (1b) aus Alkalisalz und Halogen nicht. Bei der Dehydrierung von (3b) mit Bleidioxid in Dioxan entstand ein Radikal, das ein ESR-Spektrum mit sieben Linien in gleichem Abstand und im Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:2:1:1 ergab. Die Feinstruktur läßt sich als Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei nicht äquivalenten Stickstoffkernen interpretieren; $J_{N1} = 7,98$ Gauss; $J_{N2} = 3,99$ Gauss, $g = 2,0062$ (in Dioxan). Rassat et al.^[2] erhielten bei der Oxidation von Lophin mit *p*-Nitroperbenzoesäure ebenfalls ein Radikal, das im ESR-Spektrum ein Signal mit sieben Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:2:1:1 zeigte und dem sie die Struktur (1b) zuschrieben. $J_{N1} = 8,4$ Gauss; $J_{N2} = 4,2$ Gauss (in Methylenchlorid). Das durch Dehydrierung von (3b) mit Bleidioxid gebildete Radikal hat im Gegensatz zu (1a) eine ungewöhnlich hohe Lebensdauer. Obwohl sein ESR-Spektrum mit der Struktur (1b) verträglich wäre, erscheint uns der Nachweis des Radikals (1b) noch nicht gesichert.

Das Imidazolyl-*N,N'*-dioxid (2a) zeigt ein ESR-Spektrum mit fünf äquidistanten Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1, entsprechend der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden äquivalenten Stickstoffkernen der NO-Gruppen. $J_N = 3,89$ Gauss, $g = 2,0071$; $\lambda_{\max} = 613$ nm (in Dimethylformamid).

(2a) ist das stabilste Radikal der untersuchten Reihe. Sein Zerfall in Dimethylformamid, der ESR-spektroskopisch verfolgt werden konnte, läßt sich formal durch die Gleichung $(dc/dt) = -k c^{2,5}$ (c = Radikalkonzentration), $k = 3,6 \cdot 10^3$ l^{1,5} M^{-1,5} sec⁻¹ beschreiben.

Das ESR-Spektrum von (2b) entspricht in Linienzahl und Intensitätsverhältnis dem von (2a). $J_N = 3,61$ Gauss, $g = 2,0071$; $\lambda_{\max} = 548$ nm (in Dimethylformamid).

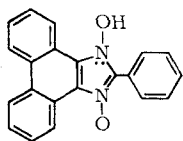
Das ESR-Spektrum von (2c) besteht aus zwölf äquidistanten Linien, deren Intensitäten sich wie 1:3:5:7:9:11:11:9:7:5:3:1 verhalten. Das Multipllett läßt sich durch Kopplung des Radikalelektrons mit den beiden äquivalenten Stickstoffkernen und den drei äquivalenten Protonen der Methylgruppe an C-2 interpretieren. $J_N = 6,92$ Gauss, $J_H = 3,46$ Gauss, $g = 2,0067$ (in Dioxan).

Ersetzt man in (2c) die Methylgruppe an C-2 durch Phenyl, so gelangt man zum Radikal (2d), dessen ESR-Spektrum erwartungsgemäß wieder fünf Linien in gleichem Abstand und im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 zeigt, entsprechend der Kopplung des Radikalelektrons mit den beiden Stickstoffkernen. $J_N = 7,24$ Gauss, $g = 2,0068$ (in Dioxan).

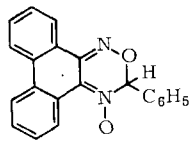
Die als Ausgangsmaterialien verwendeten 1-Hydroxyimidazole (3a) und (3b) wurden durch Kondensation von Phenanthrenchinon-monooxim bzw. Benzilmonooxim mit konz. Ammoniak und Benzaldehyd in Äthanol dargestellt. (3a): farblose Kristalle, Fp = 232–235 °C (verfestigt sich nach dem Schmelzen zu einer Substanz vom Fp = 285–290 °C). (3b): farblose Kristalle, Fp = 240–241 °C (Zers.).

Die 1-Hydroxyimidazol-*N*-oxide (4c) und (4d) wurden nach Literaturvorschriften^[3,4] hergestellt. (4b) wurde von Bodendorf und Towliati^[5] und unabhängig davon von uns auf ähnlichem Weg durch Kondensation von α -Benzilmonooxim und α -Benzaldoxim synthetisiert. (4b): farblose Kristalle, Fp = 231–232 °C (Zers.).

Die Verbindung (4a) erhielten wir bei 5–10 °C durch Kondensation von Phenanthrenchinon-dioxim und Benzaldehyd in Äthanol, das mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, farblose Kristalle, Fp = 188–189 °C (Zers.). Bei 60–65 °C bildete sich neben (4a) das Isomer (5) als Hauptprodukt. (5): gelbe Kristalle, Fp = 184–185 °C.



(4a)



(5)

Die Strukturen der Verbindungen (3a), (3b), (4a), (4b) und (5) wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Reduktion mit Wasserstoff über Raney-Nickel in Äthanol gesichert. Durch Aufnahme von einem bzw. zwei mol Wasserstoff gingen (3a), (3b) und (4a), (4b) in die entsprechenden Imidazole über. Aus (5) bildete sich durch Aufnahme von vier mol Wasserstoff Benzylalkohol und 9,10-Phenanthrendiamin.

Eingegangen am 23. August 1967 [Z 597]

[*] Dipl.-Chem. K. Volkamer, Dr. H. Baumgärtel und Prof. Dr. H. Zimmermann
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] H. Zimmermann, H. Baumgärtel u. F. Bakke, Angew. Chem. 73, 808 (1961); H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Z. Naturforsch. 18b, 406 (1963); Chem. Ber. 99, 843 (1966).

[2] G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire u. A. Rassat, Bull. Soc. chim. France 11, 3283 (1965).

[3] J. B. Wright, J. org. Chemistry 29, 1620 (1964).

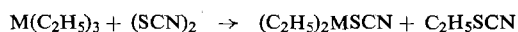
[4] G. La Parola, Gaz. chim. ital. 75, 216 (1945).

[5] K. Bodendorf u. H. Towliati, Arch. Pharmaz. 298 (5), 293 (1965).

Diäthyl-metall-thiocyanate von Aluminium, Gallium und Indium

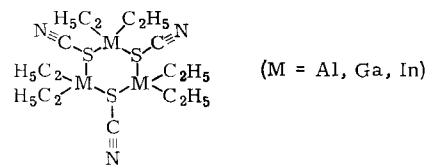
Von K. Dehnicke[*]

Äquivalente Mengen von Triäthyl-aluminium, -gallium und -indium reagieren mit Dirhodon in Benzol exotherm und quantitativ nach der Gleichung



Beim Abdestillieren des Lösungsmittels und des Äthylthiocyanats hinterbleiben die Diäthyl-metall-thiocyanate mit $M = Al, Ga, In$ als gelbe, viskose, sehr reaktionsfähige, sauerstoff-empfindliche, hygroskopische Öle. Während sich die Verbindungen mit $M = Al$ und In beim Destillieren im Vakuum bei 180 °C zersetzen, läßt sich Diäthyl-gallium-thiocyanat bei 145 °C/10⁻³ Torr unzersetzt destillieren. In reinem Zustand ist die Galliumverbindung gegen Wasser inert. Die Indiumverbindung bildet bei längerem Stehen in der Kälte gelbe Kristalle vom Fp = 51 °C.

Kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichts in Benzol ergaben, daß die Diäthyl-metall-thiocyanate trimer vorliegen. Nach den IR-Spektren (Tabelle 1) handelt es sich um ebene sechsgliedrige Metall-Schwefel-Ringe (Symmetrie D_{3h}). Beweise dafür sind die hochfrequente CN-Valenz-



schwingung, die der CN-Dreifachbindung entspricht, die langwellige Absorption der CS-Valenzschwingung, entsprechend einer C–S-Bindung^[1], sowie das streng einfache Auftreten dieser Banden, die bei Vorliegen der Punktgruppe D_{3h} nur als Gegentaktschwingungen (Klasse E') zu beobachten sind, während beim gewellten Secherring (Symmetrie C_{3v}) auch die Gleichtaktschwingungen (Klasse A_1) auftreten müßten. Die Diäthyl-metall-thiocyanate sind daher den entsprechenden Diäthyl-metall-aziden $[(C_2H_5)_2MN_3]_3$ ($M = Al$ ^[2], Ga ^{[3])} an die Seite zu stellen.

Beim Erhitzen von $[(C_2H_5)_2AlSCN]_3$ auf 180 °C im Vakuum erhält man Äthyl-aluminium-dithiocyanat in Form eines blaßgelben, in Benzol unlöslichen Kristallpulvers:

