

früher *Candid* zugeschrieben. Die *Candid*-Gemälde enthalten Bleiweiß 2a, die ehemals *Candid* zugeschriebenen Bilder *Fischers* Bleiweiß 2b, 2c und 3b.

[*] Doz. Dr. F. Lux, Dr. L. Braunstein und Dipl.-Chem. R. Strauß
Institut für Radiochemie der Technischen
Hochschule München
8046 Garching bei München

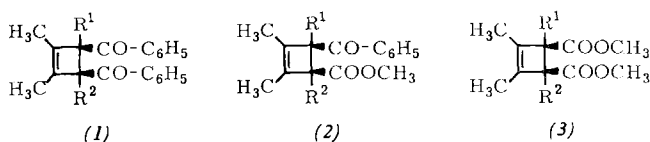
[1] F. Lux u. L. Braunstein, Angew. Chem. 78, 720 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 679 (1966); Z. analyt. Chem. 221, 235 (1966).

[2] J. P. W. Houtman u. J. Turkstra: Radiochemical methods of analysis. Conf. Proc. Salzburg 1964, IAEA, Wien 1965, Bd. 1, S. 85.

Reaktionen von Benzoyl-Cyclobutenen

Von G. Maier (Vortr.) und M. Wießler[*]

Die Cyclobutenverbindungen (1), (2) und (3), mögliche Ausgangsprodukte für die Synthese von Derivaten des 3,4-Diaza-bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens, zeigen bei der Einwirkung von Basen und beim Erhitzen ungewöhnliche Reaktionen.



(a): $R^1 = R^2 = H$ (b): $R^1 = H, R^2 = CH_3$ (c): $R^1 = R^2 = CH_3$

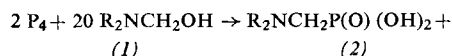
(1a), (2a) und (3a) lagern sich mit CH_3OH/CH_3ONa zunächst in die *trans*-Derivate um. (1a) addiert in einer stereoselektiven Folgereaktion ein Molekül Methanol an die „nichtaktivierte“ Vierring-Doppelbindung. Bei (1c) findet die Addition bevorzugt an der $C=O$ -Doppelbindung statt. Die Verbindungen (1), (2) und (3) gehen beim Erwärmen, z.T. auch schon bei Raumtemperatur, conrotatorisch in Butadienderivate über. Die aus (1) entstehenden Dibenzoylbutadiene geben bei längerem Erhitzen Derivate des Furo[3,2-b]furans. Die Ester (2) liefern Benzoylbutadien-carbonsäureester, die nach Art einer Cope-Umlagerung unter Beteiligung der Carbonyl-Doppelbindung in Pyrane übergehen. Geschwindigkeit und Richtung dieser Sekundärreaktionen können durch Zugabe von SiO_2 beeinflusst werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. M. Wießler
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

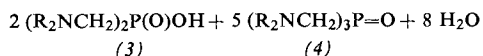
α -Aminoalkylierung von weißem Phosphor

Von L. Maier[*]

Weißer Phosphor und *N*-Hydroxymethyldialkylamine (1) reagieren hauptsächlich zu drei Produkten: Tris(dialkylaminomethyl)phosphinoxiden (4), Bis(dialkylaminomethyl)phosphinsäuren (3) und Dialkylaminomethylphosphonsäuren (2).



(2)



(4)

Das Verhältnis (2):(3):(4) hängt hauptsächlich vom Verhältnis der Reaktanden, dem pH und dem Lösungsmittel ab. Man erreicht die höchste Ausbeute an (4) bei einem Verhältnis von $P_{\text{weiß}} : CH_2O : HNR_2 = 1:2,5:2,5$ in schwach basischem bis neutralem Medium (Wasser/Alkohol). Es wurden tert.-Phosphinoxide mit $R_2N = (CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, $(C_4H_9)_2N$, $(cyclo-C_6H_{11})_2N$, Pyrrolidino, Piperidino und Morpholino dargestellt^[1].

Die neue α -Aminoalkylierung scheint auf weißen Phosphor beschränkt zu sein. Roter Phosphor, Arsen, Silicium und Zinn reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit *N*-Hydroxymethyldialkylaminen.

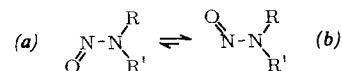
[*] Dr. L. Maier
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] L. Maier, Angew. Chem. 77, 549 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 527 (1965).

Trennung und Äquibrierung konformationsisomerer Nitrosamine und Formamide

Von A. Mannschreck (Vortr.) und H. Münsch[*]

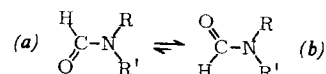
Die Konformationsisomeren (a) und (b) der Nitrosamine sind bisher lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen worden.



(1) $R = CH_2-C_6H_5$, $R' = 2,6-(CH_3)_2C_6H_3$

(2) $R = CH_2-C_6H_5$, $R' = CH_2-C(CH_3)_3$

Wir konnten (a) und (b) in einigen Fällen durch fraktionierende Kristallisation und präparative Dünnschichtchromatographie bei erniedrigter Temperatur vollständig trennen bzw. weitgehend anreichern. Als Beispiele seien (1a), $F_p = 62-63,5^\circ C$, (1b), $F_p = 86,5-88^\circ C$ ^[1], (2a) und (2b), $F_p = 40-42^\circ C$, genannt; (2a) schmolz bei $15-21^\circ C$ und enthielt noch 19 % (2b). Nach Auflösen eines Isomeren stellt sich das Gleichgewicht $(a) \rightleftharpoons (b)$ bei Raumtemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit ein^[2]. Derartige Äquibrierungen ergaben in Abhängigkeit von R und R' bei $36^\circ C$ in CCl_4 Halbwertszeiten von 5 bis 100 min sowie freie Enthalpien der Aktivierung von 22,3 bis 24,2 kcal/mol. Für den Übergangszustand dieser Umoorientierung der Nitrosogruppe sind die Strukturen (3) und (4) denkbar, die einem linearen bzw. gewinkelten O-N-N-System entsprechen.



(5) $R = CH_2-C_6H_5$, $R' = 2,6-(CH_3)_2C_6H_3$

(6) $R = CH_2-C_6H_4[o-N(CH_3)_2]$, $R' = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$

Bei den Formamiden wurden bisher nur (5b), $F_p = 76$ bis $79^\circ C$, und (6b), $F_p = 66-69^\circ C$, in reinem Zustand gewonnen. (5a) konnte noch nicht abgetrennt werden; das isolierte (6a), $F_p = 72-76^\circ C$, enthielt noch 8 % (6b). Bei zwei weiteren Formamiden reicherte Siddall^[3] je eines der Rotationsisomeren an. Die Äquibrierungen in $CDCl_3$ bei $35^\circ C$ ergaben Halbwertszeiten von 17 min für (5) und 30 min für (6) sowie freie Enthalpien der Aktivierung von 22,6 bis 23,7 kcal/mol^[2]. Diese Umoorientierung der Formylgruppe kann nicht über einen zu (3) analogen Übergangszustand mit linearem O-C-N-System ablaufen. Der Übergangszustand der inneren Rotation bei den Formamiden entspricht vielmehr der Struktur (4).

[*] Dr. A. Mannschreck und Dipl.-Chem. H. Münsch
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] A. Mannschreck, H. Münsch u. A. Mattheus, Angew. Chem. 78, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[2] Näheres zur Methodik s. A. Mannschreck, A. Mattheus u. G. Rissmann, J. molecular Spectroscopy 23, 15 (1967).

[3] T. H. Siddall III, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 155 (1965) und persönliche Mitteilung.