

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

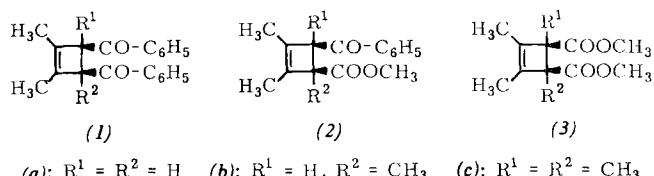
- [1] F. Lux u. L. Braunstein, Angew. Chem. 78, 720 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 679 (1966); Z. analyt. Chem. 221, 235 (1966).

[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. Wiesler [*]

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). 11 11 11 (b). 11 11 11, 11 11 11

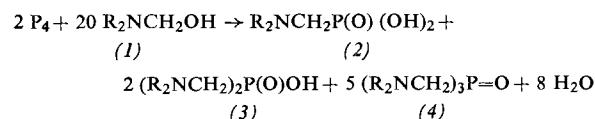
(1a), (2a) und (3a) lagern sich mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ zunächst in die *trans*-Derivate um. (1a) addiert in einer stereoselektiven Folgereaktion ein Molekül Methanol an die „nichtaktivierte“ Vierring-Doppelbindung. Bei (1c) findet die Addition bevorzugt an der C=O-Doppelbindung 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 längerm 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 [*]

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



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 weiß: $\text{CH}_2\text{O}:\text{HNR}_2 = 1:2,5:2,5$ in schwach basischem bis neutralem Medium (Wasser/Alkohol). Es wurden tert.-Phosphinoxide mit $\text{R}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$, (cyclo- C_6H_{11}) $_2\text{N}$, Pyrrolidino, Piperidino und Morpholino dargestellt¹¹.

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.

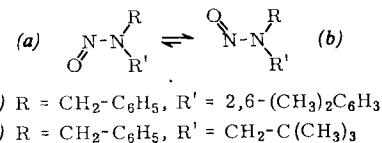
[*] Dr. L. Maier
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

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

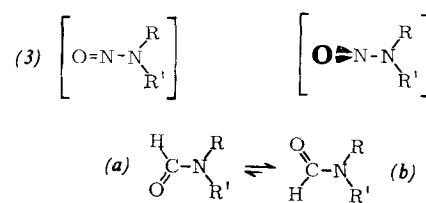
Trennung und Äquilibrierung konformationsisomerer Nitrosamine und Formamide

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

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



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), $F_p = 62-63,5^\circ\text{C}$, (1b), $F_p = 86,5-88^\circ\text{C}$ ^[1], (2a) und (2b), $F_p = 40-42^\circ\text{C}$, genannt; (2a) schmolz bei $15-21^\circ\text{C}$ und enthielt noch 19 % (2b). Nach Auflösen eines Isomeren stellt sich das Gleichgewicht (a) \rightleftharpoons (b) bei Raumtemperatur mit messbarer Geschwindigkeit ein^[2]. Derartige Äquilibrierungen ergaben in Abhängigkeit von R und R' bei 36°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 Umorientierung der Nitrosogruppe sind die Strukturen (3) und (4) denkbar, die einem linearen bzw. gewinkelten O—N—N-System entsprechen.



- (5) $R = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $R' = 2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$
 (6) $R = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4[\sigma\text{-N}(\text{CH}_3)_2]$, $R' = 2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$

Bei den Formamiden wurden bisher nur (5b), $F_p = 76$ bis 79°C , und (6b), $F_p = 66$ – 69°C , in reinem Zustand gewonnen. (5a) konnte noch nicht abgetrennt werden; das isolierte (6a), $F_p = 72$ – 76°C , enthielt noch 8 % (6b). Bei zwei weiteren Formamiden reicherte Siddall^[3] je eines der Rotationsisomeren an. Die Äquilibrierungen in CDCl_3 bei 35°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 Umorientierung 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. Manschreck, H. Münsch u. A. Mattheus, Angew. Chem. 78, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).
 [2] Näheres zur Methodik s. A. Manschreck, 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.