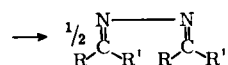
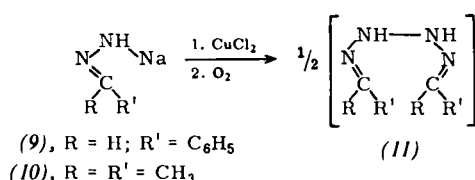
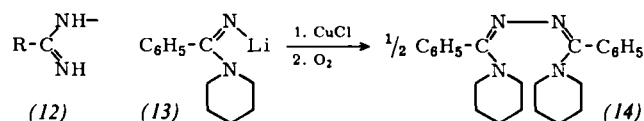


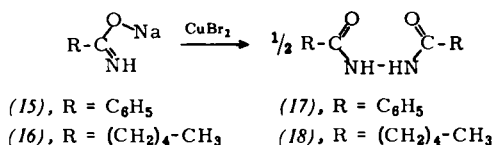
Analoge Umsetzungen von (9) und (10) mit CuCl_2/O_2 führten mit ca. 40 % Ausbeute zu den entsprechenden Azinen. Die als primäre Dimerisierungsprodukte anzunehmenden Verbindungen (11) oder Kupferverbindungen derselben erleiden offenbar sekundäre Veränderungen.



Hier liegen die Verhältnisse also ähnlich wie bei Dimerisierungen von 1,3-Diazallyl-Gruppen des Typs (12) mit CuCl/O_2 , bei denen infolge von Sekundärreaktionen substituierte s-Triazole entstehen^[3, 12]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß aufeinanderfolgende Einwirkung von 1 Mol-äquivalent CuCl und Sauerstoff auf (13) in Dimethoxyäthan bei 65–75 °C mit 75 % Ausbeute (14) ergab.



Die 1,3-Oxazallyl-Gruppe von (15) ließ sich durch Umsetzung von (15) in Tetrahydrofuran mit CuCl oder CuCl/O_2 nicht zu (17) dimerisieren. Dagegen wurde (17) bei der Umsetzung von (15) mit 1 Moläquivalent CuBr_2 in Tetrahydrofuran bei 67 °C erhalten; die Ausbeute betrug allerdings nur 26 %, bezogen auf eingesetztes Benzamid (43 % bezogen auf umgesetztes Benzamid). Sauerstoffzufuhr erhöhte die Ausbeute praktisch nicht. Bei der analogen Dimerisierung der 1,3-Oxazallyl-Gruppe von (16) mit CuBr_2 entstand (18) mit 30 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Capronamid (49 % bezogen auf umgesetztes Capronamid).



Eingegangen am 25. November 1967 [Z 666]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. G. Beißner, cand. chem. E. Köppelmann, Dipl.-Chem. D. Kuhlmann, Dipl.-Chem. A. Schott und H. Schrecken
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 3. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. — Als 2. Mitteilung gilt [3]. Der dort angegebene weniger umfassende Serientitel wird aufgegeben.

[2] Einzelbeobachtungen [H. Gilman u. H. H. Parker, J. Amer. chem. Soc. 46, 2823 (1924); K. Issleib u. H.-O. Fröhlich, Chem. Ber. 95, 375 (1962)] zufolge sind auch S,S- und P,P-Verknüpfungen über Kupferverbindungen möglich.

[3] Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger u. J. Legler, Angew. Chem. 79, 620 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 633 (1967).

[4] Th. Kauffmann u. W. Sahn, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[5] P. C. Campbell u. P. C. Teague, J. Amer. chem. Soc. 76, 1371 (1954).

[6] Alle Umsetzungen erfolgten in wasserfreien Lösungsmitteln; vor der Aufarbeitung wurde mit Wasser hydrolysiert. Sofern nicht anders vermerkt, sind die Ausbeuten, die sich z.T. steigern lassen dürften, auf die eingesetzte organische Verbindung bezogen. — Bei der Formulierung der Metallverbindungen wurde davon abgesehen, die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und organischen Gruppen möglichst realistisch darzustellen.

[7] H. Grossmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2298 (1889); vgl. auch W. Stürmer u. G. Messwarb, Arch. Pharmaz. 286, 221 (1953).

[8] P. Grammaticakis, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 1139 (1946); 224, 1509 (1947).

[9] Wegen der Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit dieser Substanz gelang es uns nicht, ein auswertbares NMR-Spektrum zu erhalten. Das IR-Spektrum steht mit der Konstitution (7) in Übereinstimmung.

[10] E. Bamberger u. J. Grob, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 523 (1901).

[11] Eine Molekulargewichtsbestimmung steht noch aus.

[12] J. Albrecht, Diplomarbeit, Universität Münster 1967.

Darstellung von Wolframpentafluorid

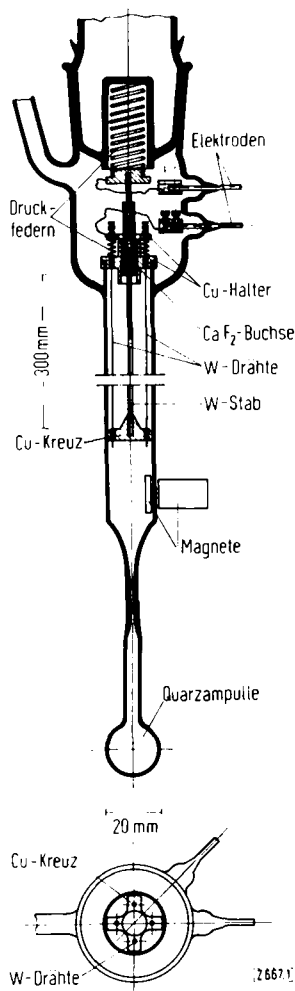
Von J. Schröder und F. J. Grewe[*]

Bei chemischen Transportreaktionen mit Fluor zur Homogenisierung von Wolframdrähten in Glühlampen^[1] spielen neben Wolframhexafluorid niedere Wolframfluoride eine wesentliche Rolle. An Wolframdrähten, deren Temperatur oberhalb 2000 °C liegt, dissoziieren die Fluoride zu Wolfram und Fluor, und es wird Wolfram von den kälteren zu den heißeren Glühkörperteilen transportiert, bis die Temperatur des heißen Glühdrahtes vollkommen homogen ist. Bei tieferen Temperaturen bilden sich niedere Wolframfluoride, die im Gasraum oder an der Gefäßwand zu Wolfram und Wolframhexafluorid disproportionieren. Wird die Gefäßwand jedoch gekühlt, so können die niederen Fluoride aus dem heißen Gasraum abgeschreckt und isoliert werden.

Zur Synthese des Wolframpentafluorids wird die sorgfältig ausgeheizte Quarzapparatur (Abb.) mit 500 Torr WF_6 gefüllt und in ein Kältebad von –50 bis –60 °C getaucht. Das WF_6 kondensiert in der Quarzampulle, und im Gasraum stellt sich ein WF_6 -Dampfdruck von ca. 10 Torr ein. Heizt man die vier Wolframdrähte auf 500 bis 700 °C, so scheidet sich an der kalten Quarzwand WF_5 als gelbe, kristalline Substanz ab, die nach Abpumpen des überschüssigen WF_6 mit dem Magnetstäbchen in die Ampulle gebracht wird.

Im geschlossenen Quarzgefäß kann WF_5 unzersetzt aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur beträgt der Dampfdruck ca. 1 Torr, und die Substanz kann von 20 nach –30 °C unzersetzt umsublimiert werden.

WF_5 ist äußerst hygroskopisch und zersetzt sich an der Luft sofort. Mit verdünnter $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ setzt es sich zur klaren Lösung von Wolframat und Fluorid um. Die Fluor- und Wolframanalyse ergibt ein Verhältnis F:W = 5. Die Bestimmung der Oxidationsstufe ergibt die für WF_5 geforderte Oxidationszahl W^{5+} . Die gleichen Ergebnisse zeigen die Ana-



lisen der umsublimierten Substanz. Bei 50 bis 70 °C disproportioniert WF_5 zu WF_6 und einer grauschwarzen, festen Substanz, die sich ebenfalls in verdünnter $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ zu Wolframat und Fluorid umsetzt. Die Analyse des Zersetzungserzeugnisses ergibt ein Verhältnis $\text{F}:\text{W} = 4$ und die Oxidationsstufe W^{4+} . Aus der eingesetzten Menge an WF_5 und den ausgewogenen Mengen an WF_6 und grauschwarzem Zersetzungsrückstand ergibt sich folgende Gleichung für die Disproportionierung:



Das grauschwarze Zersetzungserzeugnis mit der Bruttozusammensetzung WF_4 ist röntgenamorph, während WF_5 scharfe Röntgenaufnahmen mit folgenden d-Werten liefert: 7,879 (s); 7,120 (ss); 5,205 (m^+); 4,493 (s^+); 4,218 (st^+); 3,958 (st); 3,683 (s); 3,567 (m); 3,355 (st); 3,271 (s^+); 3,112 (ss); 3,059 (s^+); 2,941 (ss); 2,867 (s); 2,772 (st); 2,731 (st); 2,652 (ss); 2,581 (ss); 2,532 (ss); 2,447 (st); 2,401 (m); 2,374 (m); 2,302 (st); 2,216 (st); 2,195 (ss); 2,130 (m); 2,009 (st^+); 1,992 (m); 1,975 (m); 1,926 (s); 1,911 (s); 1,871 (st); 1,802 (ss); 1,777 (m); 1,738 (ss); 1,723 (m^+); 1,690 (m); 1,673 (m); 1,652 (s); 1,637 (ss); 1,611 (s); 1,591 (s); 1,558 (s); 1,495 (st); 1,483 (s^+); 1,471 (s); 1,463 (ss); 1,428 (st^-); 1,414 (m^+); 1,397 (m^+); 1,383 (m^+); 1,368 (m^+).

Eingegangen am 20. November 1967 [Z 667]

[*] Dr. J. Schröder und F. J. Grewe
Philips Zentrallaboratorium GmbH.
51 Aachen

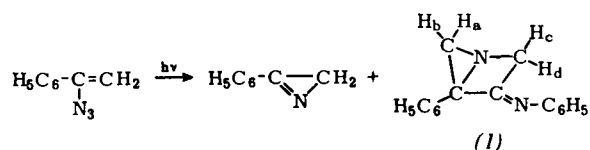
[1] J. Schröder, Philips techn. Rdsch. 25, 359 (1963/64); J. Schröder, Chem. Engng. News 42, 77 (1964); A. Rabenau, Angew. Chem. 79, 43 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 68 (1967).

Bildung eines Azabicyclopentan-Derivates bei der Photolyse von α -Azidostyrol

Von F. P. Woerner, H. Reimlinger und D. R. Arnold¹*

Pyrolyse^[1] und Photolyse^[2] von Derivaten des Vinylazids führen zu Azirin-Derivaten. In manchen Fällen entstehen Ketenimine als Nebenprodukte.

Nach Bestrahlung einer annähernd 6-proz. Lösung von α -Azidostyrol in wasserfreiem Benzol mit gefiltertem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe^[3] isolierten wir 2-Phenylazirin als Hauptprodukt (Ausbeute > 85 %) sowie mit 10 % Ausbeute 4-Phenyl-3-phenylimino-1-azabicyclo[2.1.0]penta-*(1)*, ein Derivat eines neuen heterobicyclischen Systems.



Eine Lösung von 2,5 g α -Azidostyrol in 45 ml wasserfreiem Benzol wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung durch ein 2 mm dickes Pyrexfilter bestrahlt (ca. 5 Std.) und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand kühlte man bis zur Bildung von Kristallen. Diese wurden mit Cyclohexan gewaschen (Ausbeute: 0,2 g analysenreines (1), $\text{Fp} = 137-140^\circ\text{C}$).

Die Elementaranalyse und die spektralen Daten (NMR, Massenspektrum, IR und UV) weisen auf Struktur (1) hin. Im NMR-Spektrum^[4] findet man zwei Singulets mit der Halbwertsbreite ca. 2 Hz bei $\tau = 7,2$ (H_a ; relative Intensität 1) und bei $\tau = 8,38$ (H_b ; relative Intensität 1). Dies steht im Einklang mit der Kopplungskonstante der geminalen Protonen des Phenylaziridins^[5]. Für das AB-System H_c-H_d findet man Signale bei $\tau = 4,9$ und 5,2 (relative Intensität 2) mit der Kopplungskonstante 16 Hz. Das Signal der zum Iminostickstoff o-ständigen Phenylprotonen ist ein Multiplett zentriert bei $\tau = 2,4$ (relative Intensität 2), das der restlichen aromatischen Protonen ein Multiplett zentriert bei $\tau = 2,8$ (relative Intensität 8). Einen Hinweis auf die Verschiebung der Signale der CH_2 -Protonen am viergliedrigen Ring nach niedrigerem Feld durch ein benachbartes Stickstoffatom bieten Vergleichssubstanzen^[6]. Auch aus dem Massenspektrum leiten wir die Struktur (1) ab, und zwar aus dem Auftreten des Ions $\text{M}-42$, sowie eines Fragments bei m/e 42 ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$). Als Molgewicht resultiert 234. Das UV-Spektrum (in Alkohol) zeigt eine Absorptionsbande bei 244 nm ($\epsilon = 12200$). Im IR-Spektrum (KBr) liegt die Absorption von $\text{C}=\text{N}$ bei $6,2 \mu\text{m}$. Auffallend sind drei Banden zwischen $9,98$ und $10,16 \mu\text{m}$.

Es ist naheliegend, die Bildung von (1) auf eine Addition des *N*-Phenylketenimins an Phenylazirin zurückzuführen. Nach Smolinsky^[1] scheinen nach der Pyrolyse von α -Azidostyrol Phenylazirin und *N*-Phenylketenimin nebeneinander vorzuliegen. Die charakteristische Ketenimin-Absorption^[1] bei $5 \mu\text{m}$ im IR-Spektrum unseres Reaktionsgemisches nach der Photolyse kann mit dem Vorhandensein einer geringen Menge an Phenylketenimin erklärt werden. Nach der Pyrolyse von α -Azidostyrol bei 350°C findet man im Gaschromatogramm jedoch keine Spur von (1). Im Reaktionsgemisch, das bei Zugabe von Azidostyrol zu siedendem Phenylazirin (ca. 180°C) entsteht, ist ebenfalls keine Spur von (1) nachzuweisen. Aus diesen Ergebnissen und aus der Beobachtung, daß (1) auch bei der Photolyse von Phenylazirin entsteht, schließen wir, daß es nicht durch thermische, sondern durch

[*] Dr. F. P. Woerner und Dr. H. Reimlinger
Union Carbide European Research Associates
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgien)
Dr. D. R. Arnold
Union Carbide Research Institute
P.O. Box 278, Tarrytown, New York 10592 (USA)