

Abb. 1. Gaschromatogramm. 1: Äthylenoxid, 2: 2-Chloräthan, 3: 2-Bromäthan, 4: 2-Jodäthan, 5: Äthylenglykol.

Arbeitsvorschrift:

Die Lösungen der Halogenide wandelt man durch Umsatz mit stark saurem Ionenaustauscher in die Säuren um. In 10.0 ml Säure wird unter Eiskühlung 15 min lang Äthylenoxid eingeleitet (2 Blasen/s) oder 1 ml verflüssigtes Äthylenoxid zugesetzt. Nach einer Stunde füllt man auf 15.0 ml auf und spritzt 1 μl in den Gaschromatographen.

Bedingungen: 2-m-Trennsäule, 12 % EGS auf Gaschrom P, 100 °C (zur Bestimmung kleinstter Chloridmengen arbeitet man besser bei 80 °C), 60 ml N₂, FID; Gaschromatograph: Packard 7839.

Analysenbeispiel: Es wurde eine Lösung, die je 0.1 N an Salz-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure war, analysiert (vgl. Abb. 1) und mit Gaschromatogrammen von Lösungen bekannter Gehalte an 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodäthan verglichen.

	Umsatz (%)
Flächen unter den Signalen: HCl	894 mm ² 95
HBr	909 mm ² 96
HJ	934 mm ² 99

Eingegangen am 9. Januar 1970, ergänzt am 9. April 1970 [Z 183]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. A. Rüssel
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule
3 Hannover, Bischöfsholer Damm 15

[1] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] R. Stroh in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*. Thieme-Verlag, Stuttgart, Bd. 5/3, S. 825.

Das Gleichgewicht „Azepin \rightleftharpoons Benzolimin“ [1] [**]

Von Horst Prinzbach, Dieter Stusche und Rainer Kitzing [**]

Während das Gleichgewicht Oxepin \rightleftharpoons Benzoloxid durch NMR-Messungen und Adduktbildung vielfach bestätigt wurde [2], ließ sich mit denselben Kriterien eine Valenztautomerie Azepin \rightleftharpoons Benzolimin bisher nicht belegen. Aromatisierung zu Anilinderivaten oder Aromatisierung unter Eliminierung von Stickstoff sind bisher die einzigen Hinweise [3].

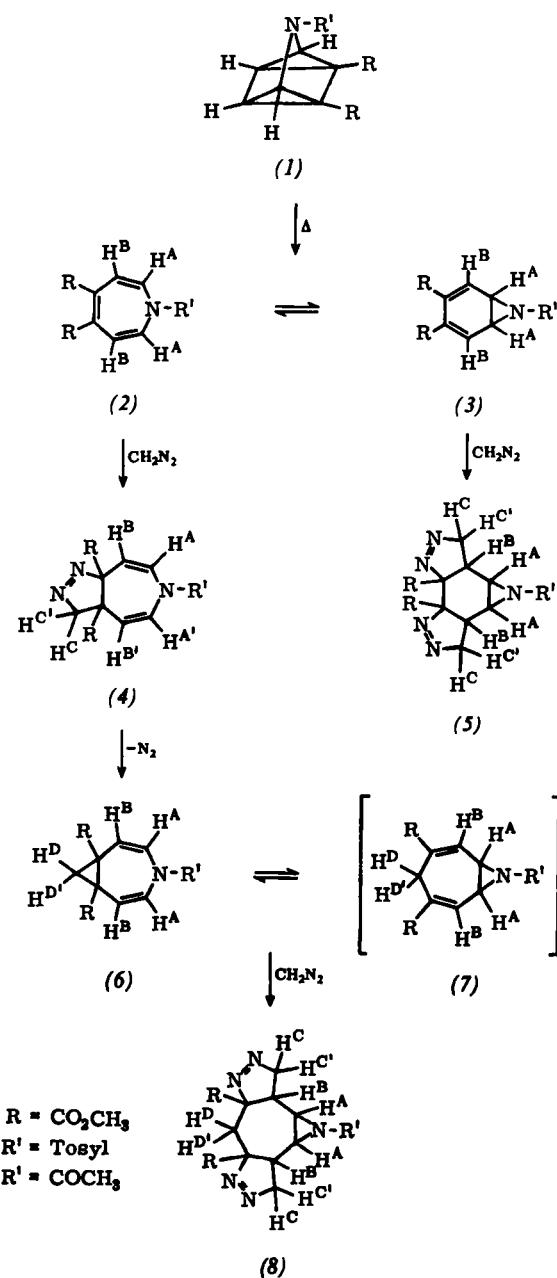
Im Umsatzprodukt (5a) des *N*-Tosyl-4,5-bis(methoxycarbonyl)azepins (2a) [4] mit Diazomethan [1 g (2.8 mmol)] (1a) oder (2a) [5] und ca. 0.32 g (7.6 mmol) CH₂N₂ in 50 ml CH₂Cl₂, 72 Std., 20 °C, nach Einengen wird das Pyrazolin mit Äther ausgefällt! haben wir ein Beispiel gefunden, welches auf ein Gleichgewicht Azepin \rightleftharpoons Benzolimin hinweist. Die Art der Fixierung der Diazomethanmoleküle in (5a) spricht unseres Erachtens gegen einen Angriff an (2a) und anschließende Isomerisierung.

Neben (5a) wird in geringer Ausbeute (8a) isoliert, dessen Auftreten wir mit der konkurrierenden Addition von CH₂N₂

an (2a) zu (4a), Abspaltung von Stickstoff zum Homoazepin (6a), Cope-Umlagerung zu (7a) und Addition von CH₂N₂ an die jetzt durch Estergruppen aktivierte CC-Doppelbindungen zu (8a) erklären.

Im Einklang damit sind die Befunde in der *N*-Acetylreihe. Sowohl (1b) als auch (2b) geben mit Diazomethan [1 g (4.0 mmol)] (1b) in 100 ml Äther und 0.64 g (15 mmol) CH₂N₂, 48 Std., 20 °C [5] das labile Monopyrazolin (4b), das schon beim Stehen unter Verlust von Stickstoff das Homoazepin (6b) bildet. Zwischen +60 und -50 °C zeigt das NMR-Spektrum von (6b) lediglich eine Temperaturabhängigkeit für H^A und H^B (schwach, Acetylrotation), nicht aber für H^D. Dennoch liefert (6b) mit überschüssigem Diazomethan ein Bisaddukt (8b), das sich eindeutig von (7b) ableitet. Bei der Zugabe eines großen CH₂N₂-Überschusses zu (2b) (Verh. ca. 1 : 4) fällt (8b) direkt an. (5b) konnte nicht nachgewiesen werden.

In Analogie zur Substituentenabhängigkeit des Gleichgewichts Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien [3] liegt die Deutung nahe, daß stark elektronenanziehende Gruppen am Stickstoff die bicyclische Form (3) begünstigen. Nach vorläufigen Messungen ist das NMR-Spektrum von (2a) im Gegensatz zu dem von (2b) zwischen +40 und -68 °C temperaturabhängig (CDCl₃).



Verb. Fp (°C)	NMR (τ) [a]						UV [b] λ_{max} (nm; ϵ)
	HA	HB	N—R'	—CO ₂ CH ₃	HC	HD	
(4b) 132	2.89 (1, br. D) 3.13 (1, br. D) J _{AB} = J _{A'B'} = 10.5 Hz	4.50 (1, D) 4.80 (1, D)	7.68 (3, S)	6.32 (3, S) 6.18 (3, S)	5.33 (1) 4.86 (1) J _{C/C'} = 17.0 Hz		
(5a) 116	6.65 (2, M)	7.30 (2, M)	2.26 (2, A ₂) 2.60 (2, B ₂) 7.50 (3, S)	6.20 (6, S)	5.25 (2) 5.85 (2) J _{C/C'} = 17.0 Hz J _{B/C'} = 7.5 Hz J _{B/C} = 5.5 Hz		322 (405) 272 (510) 262 (740) 254 (680)
(6b) 109	3.18 (2)	4.67 (2)	7.68 (3, S)	6.28 (6, S)		7.52 (1) 8.77 (1) J _{D/D'} = 4.0 Hz	248 (13700)
(8a) 140	6.70–7.10 (4, M)		2.29 (2, A ₂) 2.58 (2, B ₂) 7.51 (3, S)	6.23 (6, S)	5.16 (2) 5.60 (2) J _{C/C'} = 18.0 Hz J _{B/C} = 5.5 Hz J _{B/C'} = 8.0 Hz	7.77 (1) 6.20 (1) J _{D/D'} = 15.0 Hz	
(8b) 136	7.20–7.45 (2, M)	6.7–7.1 (2, M)	8.00 (3, S)	6.16 (6, S)	4.94 (2) 5.14 (2) J _{C/C'} = 18.0 Hz J _{B/C} = 6.0 Hz J _{B/C'} = 7.5 Hz	6.12 (1) 7.50 (1) J _{D/D'} = 15.0 Hz	323 (330)

[a] In CDCl₃. [b] In CH₃OH.

Die Strukturen der neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, UV-, IR- und NMR-Spektren (Tab.) festgelegt. Typisch für die 1-Pyrazoline sind die Kopplungskonstanten der Methylenprotonen und die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die *cis*-Anordnung der Pyrazolinringe bei (5a), (8a) und (8b) folgt aus ihren Kernresonanzspektren; für die Struktur von (5a) spricht zusätzlich die Photolyse zum Azatrischomobenzol [6]. Die an dieser Verbindung durch Spektrensimulation [7] bestimmte Kopplungskonstante J_{HAB} von ca. 5 Hz macht die all-*cis*-Konfiguration der Pyrazolin- und Aziridinringe auch bei (5a) wahrscheinlich.

Eingegangen am 19. März 1970 [Z 184]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. D. Stusche und Dr. R. Kitzing
Lehrstuhl für organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Photochemische Umwandlungen, 36. Mitteilung. – 35. Mitteilung: H. Prinzbach, G. Philippoussian u. U. Scheidegger, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

[3] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969); C. H. Bushweller et al., Tetrahedron Letters 1970, 453.

[4] H. Prinzbach, R. Kitzing u. R. Fuchs, Angew. Chem. 80, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 67 (1968).

[5] Es ist vorteilhaft, (2a) wegen seiner Dimerisierungstendenz in Gegenwart von CH₂N₂ zu entwickeln. Die Isomerisierung von (1a) ist bei 20 °C ausreichend rasch [4].

[6] H. Prinzbach u. D. Stusche, noch unveröffentlicht.

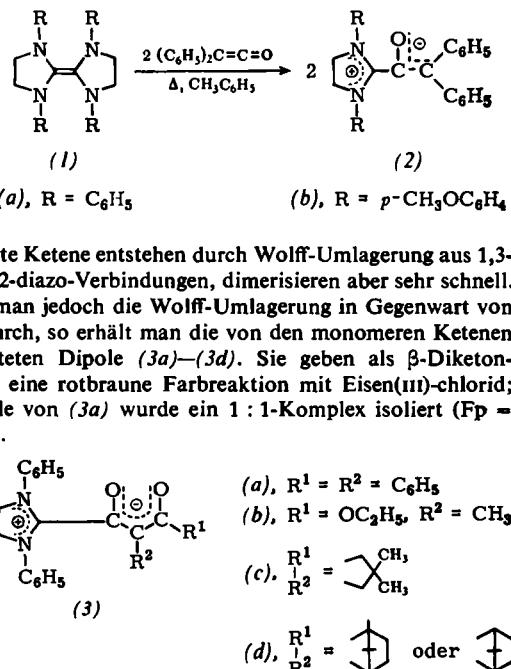
[7] Herrn Dipl.-Chem. H. H. Limbach danken wir für seine Mithilfe.

Stabile Dipole aus 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinylienen und Ketenen^[1] [**]

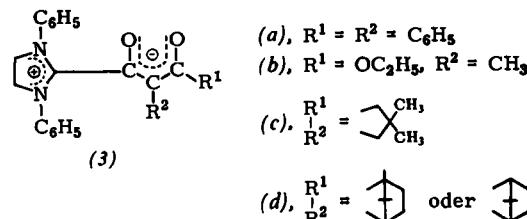
Von Manfred Regitz, Jürgen Hocker und Bernd Weber^[*]

Die außergewöhnliche Reaktivität der elektronenreichen Olefine^[2] kommt auch in der Umsetzung der 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinyliene (1a) und (1b) mit Diphenyl-

ketenen zum Ausdruck, die unter Spaltung der Doppelbindung zu den stabilen Dipolen (2a) und (2b) führt. Sie zeichnen sich durch außerordentliche Bereitschaft zur (3+2)-Cycloaddition u.a. mit Phenylisothiocyanat und Dibenzoylacetylen aus.



Acyierte Ketene entstehen durch Wolff-Umlagerung aus 1,3-Dioxo-2-diazo-Verbindungen, dimerisieren aber sehr schnell. Führt man jedoch die Wolff-Umlagerung in Gegenwart von (1a) durch, so erhält man die von den monomeren Ketenen abgeleiteten Dipole (3a)–(3d). Sie geben als β -Diketonenolate eine rotbraune Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid; im Falle von (3a) wurde ein 1 : 1-Komplex isoliert (Fp = 210 °C).



Alle Dipole zeigen im IR-Spektrum aufgrund der Elektronendelokalisierung im anionischen Teil eine langwellige CO-Absorption; die CH₂-Protonen des kationischen Teiles treten im NMR-Spektrum gegenüber Imidazolidinen^[3] infolge verringerter Abschirmung bei tieferem Feld auf.

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	NMR in CDCl ₃ δCH ₂ (ppm)
(2a)	74	178	3.98
(2b)	80	181	3.98
(3a)	95	228–230	4.08
(3b)	60	208–210	4.36, 4.39
(3c)	37	205–208	4.38–4.44
(3d)	78	211	4.23–4.64