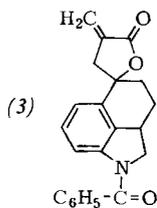


(2) reagieren. Besonders vorteilhaft ist das „Eintopfverfahren“, bei dem man den Bromester in Gegenwart der Carbonylverbindung mit Zink umsetzt. Viele höhere und polycyclische Ketone reagieren mit annähernd 100-proz. Ausbeuten [z. B. 1-Benzoyl-5-oxo-1,2,2a,3,4,5-hexahydrobenzo[*cd*]indol zu (3), Fp = 190–195 °C]^[3]. Mit Formaldehyd entsteht in schlechter Ausbeute ein Gemisch aus α -Methylenbutyrolacton und γ -Hydroxy- α -methylbuttersäureester.



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 3.5 g (53.4 mmol) granuliertem Zink (Korngröße 20 mesh) und 45 mmol Carbonylverbindung in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran läßt man unter N_2 eine Lösung von 50 mmol Brommethacrylsäureester (1)^[2] in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei kräftigem Rühren tropfen. Nach Einsetzen der Reaktion wird die Zugabe so geregelt, daß 40–50 °C nicht überschritten werden. Man rührt noch etwa 1 Std. bei 50 °C, kühlt und gießt dann das Reaktionsgemisch auf verdünnte, eiskalte Salzsäure. Je nach Löslichkeit des Lactons (2) wird sodann mit Äther oder Methylenechlorid ausgeschüttelt oder das feste Lacton abgesaugt. Die Lösungen werden mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend destilliert. Insbesondere die Methylenlactone mit kleinen Substituenten polymerisieren sehr leicht, oft schon bei der Destillation.

Eingegangen am 9. Februar 1970 [Z 195]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. E. Öhler, K. Reiningger und Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich)

[1] a) E. R. H. Jones, T. Y. Shen u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1950, 230; E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, Brit. Pat. 640489 (1950); Chem. Abstr. 45, 642 (1951); W. J. McGraw, US-Pat. 2624723 (1953), Allied Chemical and Dye Corp.; Chem. Abstr. 47, P 11233 (1953); b) E. E. van Tamelen u. S. Rosenberg-Bach, J. Amer. chem. Soc. 77, 4683 (1955); c) ibid. 80, 3079 (1958).

[2] β,β' -Dibromisobuttersäure wurde nach A. F. Ferris, J. org. Chemistry 20, 780 (1955), dargestellt. Zur HBr-Abspaltung diente Äthyl-diisopropylamin.

[3] Anmerkung bei der Korrektur (12. 5. 1970): Über die entsprechende Umsetzung von β -Bromtiglinsäureester mit Ketonen zu α -Methylen- β -methylbutyrolactonen haben A. Löffler, R. Pratt, J. Pucknat, G. Gelbard u. A. S. Dreiding, Chimia 23, 413 (1969), unlängst berichtet.

Kristallisierte bleihaltige π -Radikale – Anisotrope ^{207}Pb -ESR-Hyperfeinstruktur

Von Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und Fritz Stöcker^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Versuche, Lösungen paramagnetischer Organobleiverbindungen – insbesondere durch Dissoziation von Hexaaryldiplumbanen^[1] – herzustellen, blieben bisher erfolglos. Es ist uns nun gelungen, bleihaltige Radikale als Produkte der Reaktion von 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenoxy (1) mit Diarylbleidihalogeniden zu isolieren. Bei der Umsetzung des Aminoaroxyls (1) z. B. mit Di-*p*-tolylbleidichlorid in Äthanol entstehen violett-braune Kristalle, Fp = 143–145 °C. Das Ergebnis der Elementaranalyse und das Massenspektrum sprechen für die Struktur (2). Im festen Zustand zeigt (2b) ein intensives, austauschverschärftes ESR-Signal, in benzolischer Lösung hingegen ein Spektrum mit zahlreichen Komponenten.

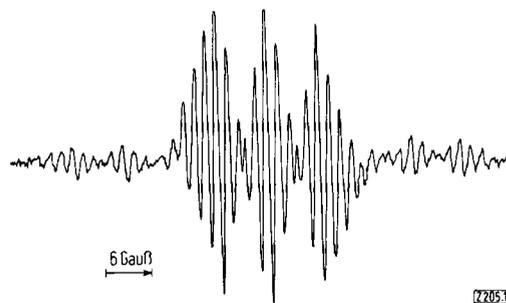
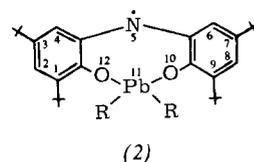


Abb. ESR-Spektrum des Di-*p*-tolylblei-Radikals (2b) in Benzol bei Raumtemperatur.

Die Hyperfeinstruktur (HFS) dieses Spektrums (Abb.) läßt sich im zentralen Teil aufgrund magnetischer Kopplung des freien Elektrons mit zwei Protonenpaaren und einem ^{14}N -Kern interpretieren. Die links und rechts am Rande auftretenden weniger intensiven Komponenten sind auf die zusätzliche Kopplung mit einem ^{207}Pb -Kern zurückzuführen. Dieses Isotop ($I = 1/2$) ist im natürlichen Blei zu 22.62% enthalten. Damit befindet sich die aufgefundene HFS in sehr guter Übereinstimmung, wie die Simulation (CDC 3300) eines verstärkten Spektrums bestätigte.

Das Isotopenspektrum wird nur in seinem innenliegenden Teil vom Hauptspektrum, das den 77.38% unmagnetischen Bleikernen entspricht, überlagert, so daß bei Berücksichtigung beider Satellitengruppen die gesamte ^{207}Pb -HFS beobachtet werden kann. Eine genaue Vermessung ergibt verschiedene Abstände der Satellitenzentren nach niederem und nach höherem Feld vom Schwerpunkt des Gesamtspektrums. Diese Asymmetrie geht auf eine Verschiebung 2. Ordnung zurück, wie sie von uns bereits bei zinnhaltigen Radikalen^[2] quantitativ nachgewiesen wurde.

In Einklang mit den übrigen Befunden weisen auch die ESR-Spektren die neuen Organobleiderivate als 11,11-disubstituierte 1,3,7,9-Tetra-tert.-butyl-dibenzo[*d,g*]-[1,3,6,2]dioxazaplumbocin-5-yle aus. Die Kopplungsparameter haben wir vorerst in Analogie zu den entsprechenden Zinnverbindungen^[2] zugeordnet.



ESR-Daten der Radikale (2) (Gauß), gemessen in Benzol bei Raumtemperatur; ΔH = Linienbreite.

(2)	$a_{\text{H}_{4,6}}^{(2)}$	$a_{\text{H}_{2,8}}^{(2)}$	$a_{\text{N}}^{(1)}$	$a_{^{207}\text{Pb}}$	g	ΔH
(a), R = C_6H_5	1.62	3.24	7.05	41.68	2.00081	0.76
(b), R = <i>p</i> - CH_3 - C_6H_4	1.62	3.12	7.14	40.54	2.00093	0.70

Der Substituent R hat erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluß auf die Kopplungskonstanten. Die ungewöhnlich großen Linienbreiten (≈ 700 mGauß) dürften entweder auf eine nichtaufgelöste Protonen-HFS oder ungünstige Relaxationsverhältnisse zurückzuführen sein. Innermolekulare Bewegungen scheiden als Ursache der Linienverbreiterung aus, da die Spektren zwischen –70 und +120 °C praktisch unverändert bleiben. Die g-Faktoren der Verbindungen (2a) sowie (2b) sind bemerkenswert klein. Dies ist eine Folge der Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Pb-Kernen, die sich auch schon aus der HFS ableiten ließ.

Eingegangen am 16. Dezember 1969 [Z 205]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Priv.-Doz. Dr. H. B. Stegmann und F. Stöcker
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Dr. K. Scheffler
z. Zt: Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire
CH-1211 Genf-Meyrin (Schweiz)

- [1] Vgl. z. B. E. Müller, F. Günther, K. Scheffler u. H. Fettel, Chem. Ber. 91, 2888 (1958); G. Bähr u. G. Zoche, ibid. 88, 542 (1955); R. Preckel u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 62, 2765 (1940); U. Belluco, G. Tagliavini u. P. Favero, Ricerca sci. Rend. Suppl. A 32, 98 (1962); Chem. Abstr. 57, 13786 (1962).
 [2] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, Chem. Ber. 103, 1279 (1970).

Herstellung des 3-Butensäure-orthotriäthylesters und Umsetzung zu 5-Oxo-3-alkinsäureestern und zu Derivaten von 3,5-Dioxoalkansäureestern^{[1][**]}

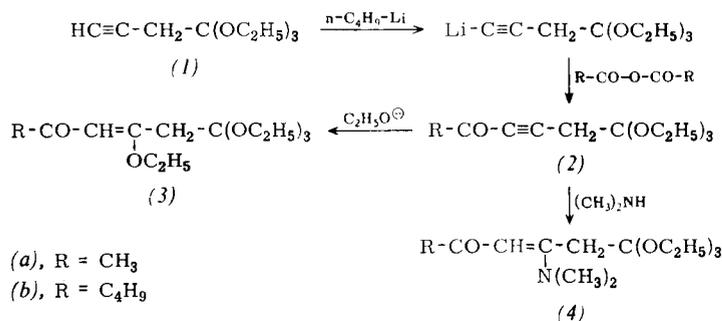
Von Rolf Finding und Ulrich Schmidt^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Im 3-Butensäure-orthotriäthylester (1) — den wir aus Propargylmagnesiumbromid und Orthokohlensäure-tetraäthylester gewannen — ist die Carboxylfunktion durch Maskierung als Orthoester vor dem Angriff durch Alkalimetallacetylide geschützt, und die Acetylenverbindung ist vor der Umlagerung

Verb.	n_D^{20}	K _p (°C/Torr)
(1)	1.4261	73–75/10
(2a)	1.4510	132–135/10
(2b)		156–160/10
(3a)	1.4586	60/0.001 [a]
(3b)	1.4624	80/0.001 [a]
(4a)	1.5003	70–80/0.001 [a]

[a] Badtemperatur bei Kugelrohrdestillation.



in die α,β -Stellung oder in die Allenstruktur gesichert. Die Verbindung läßt sich infolgedessen metallieren und anschließend acylieren zu 5-Oxo-3-alkinsäure-orthotriäthylestern (2), die bei der basenkatalysierten Alkoholaddition in Enoläther von 3,5-Dioxoalkansäureestern (3) übergehen. Dimethylamin wird an (2) nahezu quantitativ addiert zu 3-Dimethylamino-5-oxo-3-alkinsäure-orthotriäthylestern (4), die in wäßriger Kupfer(II)-acetatlösung/Eisessigsäure den Kupfer(II)-Komplex der β -Polycarbonylverbindung bilden. Die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) oder (4) ermöglicht die Verlängerung einer Carbonsäure um zwei „Acetyleinheiten“. Die Strukturen von (1)–(4) waren mit den NMR-Spektren im Einklang.

5-Oxo-3-hexensäure-orthotriäthylester (2a) über 3-Butensäure-orthotriäthylester (1)

Eine Lösung von 43 g Propargylmagnesiumbromid^[2] läßt man unter N₂ in eine Lösung von 48 g Orthokohlensäure-tetraäthylester in 80 ml wasserfreiem Äther langsam bei –30 °C Innentemperatur eintropfen. Bei langsamer Erhöhung der Temperatur setzt bei 25 °C eine exotherme Reaktion ein. Man sorgt durch Außenkühlung dafür, daß 30 °C nicht überschritten werden, hydrolysiert nach 30 min mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und erhält beim Aufarbeiten 17.3 g (1).

6.9 g (1) in 30 ml THF + 60 ml Äther wurden unter N₂ bei –60 °C mit der äquivalenten Menge einer 2 N Lösung von Butyllithium in Petroläther metalliert. Man läßt auf 0 °C erwärmen und tropft in eine bei –60 °C gehaltene Lösung von 5 g Acetanhydrid in 50 ml Äther ein. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, schüttelt mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und erhält durch Destillation 4.0 g (2a).

3-Äthoxy-5-oxo-3-hexensäure-orthotriäthylester (3a)

2.3 g (2a) in 2 ml Äthanol tropft man in eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.23 g Na in 10 ml Äthanol und erwärmt nach einigen min auf Raumtemperatur. Nach 30 min wird mit 50 ml H₂O verdünnt, ausgeäthert und destilliert [Ausbeute 1.25 g (3a)].

Eingegangen am 28. März 1970 [Z 191]

[*] R. Finding und Prof. Dr. U. Schmidt
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Forschungsrat unterstützt.

[1] β -Polycarbonylverbindungen, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: A. Hochrainer, S. Hellweger, W. Silhan u. U. Schmidt, Mh. 99, 2153 (1968).

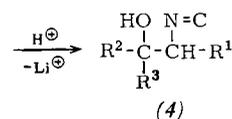
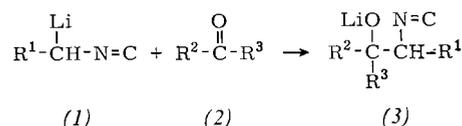
[2] M. Gaudemar, Ann. Chimie [13], 1, 161 (1956).

2-Isocyan-1-alkanole aus Carbonylverbindungen und α -metallierten Isocyaniden^[1]

Von Walter A. Böll, Fritz Gerhart, Axel Nürrenbach und Ulrich Schöllkopf^[*]

Läßt man α -Isocyanalkyllithiumverbindungen (1)^[2] mit Carbonylverbindungen (2) reagieren und neutralisiert nach ca. 10 min (bei –70 °C) mit Eisessig, so sind in guten Ausbeuten 2-Isocyan-1-alkanole (β -Hydroxy-isocyanide) (4) zu

erhalten. Diese verdienen Beachtung, weil sie in Vinylisocyanide überführbar^[3] oder zu 1,2-Aminoalkoholen verseifbar sind, das heißt: auf diesem Wege lassen sich Aminomethylgruppen nucleophil in Carbonylverbindungen einführen^[4].



(4)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)
(a)	H	H	C ₆ H ₅	80
(b)	H	CH ₃	C ₆ H ₅	75
(c)	(CH ₃) ₂ N–CH ₂ –CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	75

Zwischenstufen sind die Addukte (3)^[2]; setzt man statt Eisessig Benzoylchlorid oder Acetanhydrid zu, so erhält man die Benzoate bzw. Acetate von (4)^[5], z. B. beim Versuch mit Isocyanmethyllithium und Benzaldehyd das Benzoat von (3a) (Fp = 57 °C) bzw. das Acetat von (3a) (Fp = 85–86 °C).

1-Isocyan-2-phenyl-2-propanol (4b)

Zu 0.105 mol Butyllithium (66 ml einer 1.6 N Lösung in Hexan) in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei –70 °C unter Rühren (Stickstoffatmosphäre) 5.6 ml (0.1 mol) Methylisocyanid in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran. Zur Suspension des Isocyanmethyllithiums gab man nach 10 min bei der gleichen Temperatur 12.0 g (0.1 mol) Acetophenon in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und neutralisierte nach 10 min mit 6.3 g (0.105 mol) Eisessig in 10 ml