

## 2-Cyclopropen-1-carbonsäuren aus Trimethylsilyl-acetylenen

Von Oleg M. Nefedov, Igor E. Dolgij, Galina P. Okonnishnikova und Inna B. Schwedova<sup>[\*]</sup>

Wir haben die thermische, katalysierte Umsetzung von Trimethylsilyl-acetylenen (1) mit Alkyl-diazoacetaten (2) untersucht. Gibt man eine Lösung von (2),  $R^1 = \text{CH}_3$ , in der gleichen Gewichtsmenge von (1) in Gegenwart von  $6 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{CuSO}_4$  pro mol (2) bei 100 bis 110°C tropfenweise zum Überschuß von (1) [gesamtes Molverhältnis (1):(2) = 6:1 bis 10:1], so bilden sich – je nach Art von R in (1) – die 2-substituierten 3-Trimethylsilyl-2-cyclopropen-1-carbonsäureester (3) [Ausbeuten und Eigenschaften siehe Tabelle 1].

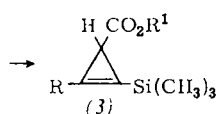
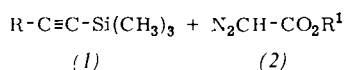
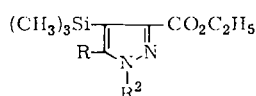


Tabelle 1. Eigenschaften der Cyclopropencarbonsäureester (3),  $R^1 = \text{CH}_3$ .

R	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ [4]	5–8	85–87/10	0.9020	1.4500	1900
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ [4]	10	76.5–77.0/8	0.8892	1.4435	1820
$\text{CH}_3$	54	67–69/10	0.9280	1.4460	1830
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	50	118/15	0.9074	1.4490	1820
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	35	151–151.5/7	0.8901	1.4538	1830

Unter den gleichen Bedingungen erhält man dagegen aus (1),  $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , und dem Äthylester (2),  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ , mit einer Gesamtausbeute von etwa 60% die Pyrazole (4a) [Fp = 138.5°C, aus  $\text{CH}_3\text{OH}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  (5:1)<sup>[1]</sup>] und (4b) [Fp = 70.8 bis 70.9°C, aus  $\text{CH}_3\text{OH}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  (5:1)<sup>[2]</sup>].



(4a),  $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $R^2 = \text{H}$

(4b),  $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $R^2 = \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

(4c),  $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^2 = \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Ähnlich entsteht aus (2),  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ , mit überschüssigem (1),  $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ , das Pyrazol (4c) [Fp = 73 bis 74°C, aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <sup>[3]</sup>, Ausbeute: 5%] neben einer kleinen Menge von (3),  $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ .

Der Unterschied im Verhalten von (2),  $R^1 = \text{CH}_3$ , und (2),  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ , dürfte auf die geringere thermische Stabilität des Methylesters zurückzuführen sein, die die Bildung von Methoxycarbonyl-carben und damit von (3) begünstigt.

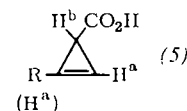
[\*] Prof. Dr. O. M. Nefedov, Dr. I. E. Dolgij, Dipl.-Chem. G. P. Okonnishnikova u. Dipl.-Chem. I. B. Schwedova N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR Moskau, B-334, Leninsky Prospekt 47 (UdSSR)

Die Einwirkung verdünnter wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösungen von NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder anderer Basen bei 20°C oder höherer Temperatur auf (3) führt nacheinander zur hydrolytischen Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe und zur Verseifung der Estergruppe unter quantitativer Bildung der

Tabelle 2. Eigenschaften der Cyclopropencarbonsäuren (5).

R	Fp (°C)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		NMR ( $\text{CCl}_4$ ) $\delta$ (ppm)	
		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\text{H}^a$	$\text{H}^b$
H [4]	147–148 (aus $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	—	—	—	—
$\text{CH}_3$	42.5–43.0 (aus Hexan)	1820	1690	6.23	2.00
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ [4]	41.5 (aus $\text{C}_6\text{H}_6$ )	1790	1700	6.08	2.06
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Öl $n_D^{20}$ 1.4610, $d_4^{20}$ 0.9783	1815	1690	6.02	2.00
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	Öl $n_D^{20}$ 1.4676, $d_4^{20}$ 0.9596	1805	1690	6.02	2.00

freien Carbonsäuren (5) [Tabelle 2]. Diese, besonders bei  $R = \text{H}$ , verwandeln sich oberhalb 50°C in polymere Produkte, die in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich sind.



Eingegangen am 28. Juni 1972 [Z 681]

[1] IR-Spektrum in KBr: 1730 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) und 3150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ ).

[2] IR-Spektrum in KBr: 1725 und 1755  $\text{cm}^{-1}$  (beide  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ).

[3] IR-Spektrum in KBr: 1718 und 1750  $\text{cm}^{-1}$  (beide  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ).

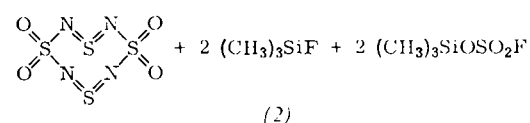
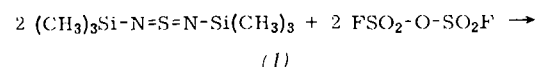
[4] I. E. Dolgij, G. P. Okonnishnikova u. O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 197.

## Darstellung des ersten Oxids von Tetraschwefeltetranitrid

Von Herbert W. Roesky und Olaf Petersen<sup>[\*]</sup>

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$ , des  $S,S,S'$ -Trioxides eines sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringes<sup>[1]</sup>. Es ist uns jetzt gelungen, erstmalig ein Oxid des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Ringes zu isolieren.

$N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (1)<sup>[2]</sup> reagiert mit dem Anhydrid der Fluorschwefelsäure unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan und Trimethylsilylfluorsulfat zu  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (2).



[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. O. Petersen Anorganisch-chemisches Institut I der Universität 6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

(2) ist ein gelber Festkörper, der sich im Ölpumpenvakuum bei 80 bis 90°C sublimieren läßt. Zersetzungspunkt: 115 bis 120°C. Die Verbindung entsteht nicht aus (1) und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Mit Feuchtigkeit zersetzt sie sich unter Braunfärbung und  $\text{SO}_2$ -Abgabe. Das Ergebnis der Elementaranalyse für sämtliche Elemente, Massen- und IR-Spektren sprechen für die angegebene Struktur.

Im Massenspektrum beobachtet man das Molekül-Ion bei  $m/e=248$  mit einer relativen Intensität von nur 0.1%. Daneben bilden sich folgende charakteristische Ionen:  $m/e=216$   $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  (16%), 184  $\text{S}_4\text{N}_4$  (1%), 170  $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_2$  (13%), 138  $\text{S}_3\text{N}_3$  (1%), 124  $\text{S}_3\text{N}_2$  (4%), 110  $\text{S}_3\text{N}$  (1.5%), 92  $\text{S}_2\text{N}_2$  (8%), 78  $\text{S}_2\text{N}$  (14%), 64  $\text{SO}_2$  (17%), 48  $\text{SO}$  (16%), 46  $\text{NS}$  (100%), 32  $\text{S}$  (9%), 28  $\text{N}_2$  (17%).

Im IR-Spektrum findet man Absorptionen bei ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1420 st, 1400 st, 1328 sst, 1280 s, 1218 m, 1202 m, 1175 st, 1137 sst, 1115 sst, 1072 s, 1018 s, 980 s, 895 s, 850 s, 830 s, 715 st und 704 st. Die Banden bei 1420 und  $1400\text{ cm}^{-1}$  werden den asymmetrischen  $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingungen zugeordnet.

#### Arbeitsvorschrift:

In einen 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0.1 mol (1) und 200 ml  $\text{CCl}_4$  gegeben. Dazu läßt man 0.1 mol  $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$  in 100 ml  $\text{CCl}_4$  innerhalb von 3 Std. zutropfen. Anschließend kocht man 4 Std. unter Rückfluß, zieht die flüchtigen Produkte und das Lösungsmittel im Vakuum in eine Kondensationsfalle ab und sublimiert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Zur vollständigen Reinigung mußte viermal sublimiert werden. Ausbeute: 2.5 g (5%).

Eingegangen am 18. Juli 1972 [Z 685]

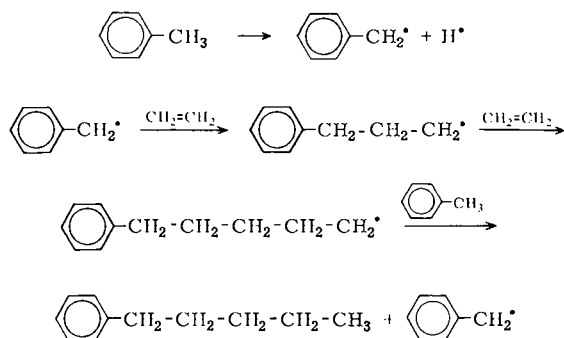
[1] H. W. Roesky, Angew. Chem. 83, 253 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 266 (1971).

[2] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962). O. J. Scherer u. R. Wies, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

### Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen<sup>[1]</sup>

Von Ernst Oltay, Johannes M. L. Penninger und Hendrik Maatman<sup>[\*]</sup>

Mit metallischem Na oder K als Katalysator sowie mit oder ohne Promotor lassen sich die drei Wasserstoffatome in der Methylgruppe des Toluols stufenweise mit Äthylen alkylieren, wobei als höchste Alkylierungsstufe



[\*] Prof. Dr. E. Oltay, Dr. ir. J. M. L. Penninger und H. Maatman  
Technische Hochschule Twente  
Lehrstuhl für Chemie Technologie  
Enschede, Postbus 217 (Niederlande)

3-Äthyl-3-phenylpentan entsteht<sup>[2-4]</sup>. In Gegenwart von Butyl-Li und einem Di-tert.-amin reagiert Toluol mit Äthylen zu einer geradkettigen homologen Serie<sup>[5,6]</sup>.

Wir fanden, daß Toluol mit Äthylen ohne Katalysator schon bei ca. 400°C und 50 atm zu Alkylbenzolen mit gerader Alkylkette (z.B. n-Propylbenzol und n-Pentylbenzol) reagiert. Die Reaktion verläuft radikalisch.

Verbindungen, die Benzylradikale bilden, katalysieren die Reaktion. So werden der Toluol-Umsatz und die Selektivität der Seitenkettenalkylierung zu geradkettigen Alkylbenzolen durch Benzylchlorid und Benzylbromid günstig beeinflusst (Tabelle 1).

Tabelle 1. Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen. Cr-Ni-Mo-Stahlautoklav (314  $\text{cm}^3$ ), 20 g (217 mmol) Toluol, 7 g (250 mmol) Äthylen, 380°C, 55 atm, 2 Std.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ [Gew.-%]	Toluol- Umsatz [%]	n-Propyl- benzol	n-Pentyl- benzol	Ausbeute [mol.-%] geradkettige Alkyl- benzole insgesamt
	10.6	32.7	12.4	45.1
0.1	13.3	42.1	25.1	67.2
0.5 [7]	19.3	56.7	25.5	82.2
1.0	24.0	60.9	14.5	75.4

Alle Verbindungen wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und NMR-, IR- und massenspektroskopisch sowie durch ihre Retentionszeiten bei der Gaschromatographie identifiziert. Die neue Reaktion ist allgemein anwendbar.

Eingegangen am 17. Juli 1972 [Z 686]

[1] Seitenkettenalkylierung von Alkylbenzolen mit Olefinen, 1. Mitteilung.

[2] H. Pines, J. A. Vesely u. V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. 77, 554 (1955); H. Pines u. V. N. Ipatieff, US-Pat. 2721887 (1955).

[3] St. E. Voltz, J. Org. Chem. 22, 48 (1957).

[4] J. P. Napolitano u. R. D. Closson, US Pat. 3449455 (1969).

[5] G. G. Eberhardt, Belg. Pat. 633482 (1963).

[6] G. G. Eberhardt u. W. A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).

[7] Mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid erhielten wir praktisch die gleichen Resultate.

### Mechanismus der Bischler-Napieralski-Reaktion<sup>[1]</sup>

Von Gábor Fodor, Joseph Gal und Barry A. Phillips<sup>[\*]</sup>

Cyclische Benzamide vom Typ (1) zerfallen bei der Reaktion mit Phosphorpentabromid in  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen und Benzonitril<sup>[2]</sup>. Wir fanden, daß der erste Schritt dieser Reaktion in der Bildung des bromierten Iminiumtribromids (2a) besteht, das sich mit über 90% Ausbeute isolieren läßt<sup>[3]</sup>. Die Reduktion dieser Verbindung mit einem Olefin (z.B. Cyclohexen) ergibt quantitativ das Monobromid (2b)<sup>[4]</sup>. Bei mildem Erhitzen lagert sich (2b) in das N-( $\omega$ -Bromalkyl)imidoylbromid (3) um, das (mit  $n=5$ ) auch aus N-(5-Bromamyl)benzamid und Carbonylbromid<sup>[4]</sup> (oder Phosphorpentabromid), Reduktion von  $\text{Br}_3^-$  zu  $\text{Br}^-$  und mildes Erhitzen synthetisiert wurde.

[\*] Prof. Dr. G. Fodor, Dr. J. Gal und B. A. Phillips, PRF Fellow  
Department of Chemistry, West Virginia University  
Morgantown, West Virginia 26506 (USA)