

wahlweise (4) oder (5) als Hauptprodukt entsteht. So erhält man z. B. bei 0.5–1 Torr und 150–200 W bei einem Umsatz von 95.4% 138 g/kWh (4) und 14 g/kWh (5), während bei 2 Torr und 150–300 W bei ca. 80% Umsatz 15 g/kWh (4) und 125.5 g/kWh (5) erzeugt werden. In geringem Anteil (bis zu 8 g/kWh) ließ sich als Nebenprodukt β -Morpholino-propionitril nachweisen.

Für die Versuche verwendeten wir eine Quarzglasapparatur mit kapazitiver Ankopplung eines Hochfrequenzgenerators^[2,4]. Das Reaktionsgemisch wurde in Tiefkühlfallen aufgefangen und gaschromatographisch untersucht. Zur Isolierung und Identifizierung der Hauptprodukte wurde der Reaktionsaustrag im Vakuum fraktioniert. (4): $K_p = 115\text{--}120^\circ\text{C}/3\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4802$; (5): $F_p = 59\text{--}60^\circ\text{C}$ (aus Methanol). Die Struktur von (4) und (5) wurde durch IR-, NMR- und Massenspektrum bewiesen.

Eingegangen am 29. Mai 1973 [Z 926a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Vgl. z. B. H. Suhr u. R. I. Weiß, Z. Naturforsch. 25 b, 41 (1970).

[2] H. Suhr, Angew. Chem. 84, 876 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 781 (1972).

[3] Herrn Dr. P. J. Frenzel danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.

[4] R. Weisbeck, Chem. Ing. Techn. 43, 721 (1971).

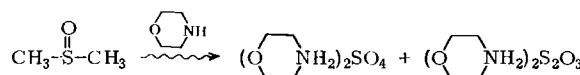
Plasmachemische Reaktionen von Dimethylsulfoxid

Von Klaus Gorzny und Günther Maahs^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Bedingungen einer Niederdruck-Hochfrequenz-Glimmentladung sind Dehydromerisierungen, Cyclisierungen und Eliminierungsreaktionen bevorzugt^[1]. Nur wenige Beispiele sind für den Typ der Abfangreaktion bekannt, wobei eine plasmachemisch erzeugte reaktive Spezies durch ein anderes Molekül abgefangen wird und so ein Hauptreaktionsprodukt ergibt^[1,2].

Morpholin eignet sich sehr gut als Fänger für plasmachemisch erzeugte reaktive Zwischenstufen^[2]. Leitet man z. B. Morpholin mit Dimethylsulfoxid durch das Plasma einer Glimmentladung, so entsteht neben nicht näher untersuchten gasförmigen Verbindungen ein Gemisch aus Morpholiumsulfat und -thiosulfat in Ausbeuten bis zu 163 g/kWh. Die gleichen Produkte werden auch erhalten, wenn man das Morpholin erst hinter der Plasmazone zudosiert, was seine Funktion als Fänger bestätigt.



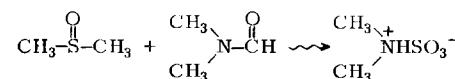
Dimethylsulfoxid zerfällt sowohl unter Einwirkung von Licht^[3] als auch im Massenspektrometer^[4] in Methyl- und Methylsulfinyl-Radikale. Eine analoge Fragmentierung sollte auch im Plasma zu erwarten sein^[1,2]. Produkte, die aus diesen intermediären Fragmenten gebildet werden könnten, z. B. 4-Methylsulfinylmorpholin, waren jedoch im Reaktionsaustrag nicht zu finden. Daraus ist zu schließen, daß das SO—CH₃-Fragment unter den Bedingungen des Plasmas nicht stabil ist, sondern weiter in SO- und CH₃-Bruchstücke zerfällt, wobei das SO-Fragment sich zum Sulfat- oder Thiosulfat-Ion stabilisiert.

[*] Dr. K. Gorzny und Dr. G. Maahs
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
4370 Marl, Postfach 1180

Analog, jedoch mit schlechterer Ausbeute (bis zu 54.5 g/kWh), verläuft die Reaktion zwischen Dimethylsulfoxid und Anilin.

Optimale Ergebnisse (zur Apparatur siehe^[2]) erhielten wir bei Drücken von 0.4–1 Torr und Energieaufnahmen zwischen 50 und 150 W. Die Reaktionsprodukte wurden durch Elementaranalyse sowie anhand der IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert. Die Zusammensetzung der Gemische schwankte innerhalb weiter Grenzen: der Anteil des Sulfats erreichte 10 bis 50%, der des Thiosulfats 50 bis 90%; außerdem waren stets geringe Mengen Sulfit nachweisbar.

Ganz anders verläuft die Reaktion von Dimethylsulfoxid mit Dimethylformamid. Aus den Reaktanden entsteht im Plasma neben nicht identifizierten gasförmigen Produkten Dimethylamidoschwefelsäure (0.4–4.0 Torr, Energieaufnahme 100–150 W; Ausbeute ca. 5 g/kWh; F_p (Zers.) 161 bis 163 °C). Dieses Produkt bildet sich nicht, wenn eine der beiden Ausgangsverbindungen erst hinter der Plasmazone zudosiert wird. Es muß sich daher um das Reaktionsprodukt von reaktiven Spezies beider Komponenten handeln.



Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für eine plasmachemische Synthese, bei der ein Produkt aus Bruchstücken zweier verschiedener organischer Moleküle gebildet worden ist.

Eingegangen am 29. Mai 1973 [Z 926b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] H. Suhr, Angew. Chem. 84, 876 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 781 (1972); und dort zit. Lit.

[2] K. Gorzny u. G. Maahs, Angew. Chem. 85, 1054 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[3] K. Gollnick u. H. U. Stracke, Tetrahedron Lett. 1971, 207.

[4] Eight Peaks Index of Mass-spectra. AWRE, Aldermaston. Reading 1970, Vol. I, S. 15.

4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane aus Imino-diäthanolen und Nitrilen

Von Klaus Burzin und Roland Feinauer^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkylstoffzuvierte bicyclische Amidacetale des Typs (3) (R^1 oder $R^3 = H$) sind durch Cycloaddition von Epoxiden an Δ^2 -1,3-Oxazoline erst in den letzten Jahren zugänglich geworden^[1–3].

Die bisher untersuchten Amidacetale (3) (R^1 oder $R^3 = H$) erwiesen sich als sehr reaktionsfähige Verbindungen, durch deren Umsetzung mit Carbonsäuren, Phenolen, Aminen, Aldehyden und Alkylierungsmitteln eine Vielzahl neuer Substanzklassen präparativ zugänglich wurde^[3].

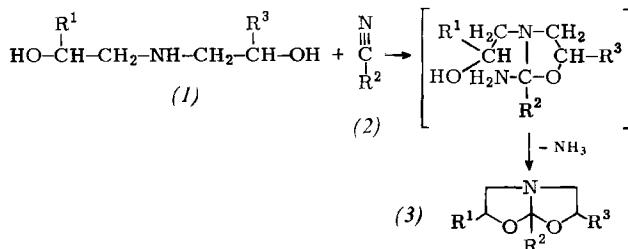
Im Rahmen von Untersuchungen zur Herstellung von Δ^2 -1,3-Oxazolinen aus Aminoalkoholen und Nitrilen^[4] fanden wir nun einen einfacheren Weg zur Herstellung alkylstoffzuvierte 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane (3) durch Umsetzung von Iminodiäthanolen (1) mit aliphatischen Nitrilen (2) in Gegenwart katalytischer Mengen des Natriumalkoholats des eingesetzten Iminodiäthans. Auf diese Weise sind in einem Einstufenverfahren auch trisubsti-

[*] Dr. K. Burzin und Dr. R. Feinauer
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
4370 Marl

tuerte Derivate (3i)–(3l) unter Umgehung der technisch oftmals schwierig herzustellenden Δ^2 -1,3-Oxazoline aus den wohlfeilen Komponenten (1) und (2) gut zugänglich geworden.

Die Struktur der Verbindungen (3) ist durch IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen gesichert. Bei (3a), (3b), (3e) und (3f) wurde festgestellt, daß ihre physikalischen Daten mit denen von anders dargestelltem Material^[1] übereinstimmen.

Aus den NMR-Spektren ist ersichtlich, daß die Verbindungen (3e)–(3l) als Diastereomerengemische vorliegen; eine Trennung ist bisher nicht versucht worden.



(3)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]	Methode	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰
a	H	CH ₃	H	33	A	75/22	1.4562
b	H	C ₂ H ₅	H	41	A	81–83/22	1.4569
c	H	C ₃ H ₇	H	31	B	106/25	1.4450
d	H	C ₄ H ₉	H	44	B	114/24	1.4448
e	H	CH ₃	CH ₃	42	A	86/24	1.4471
f	H	C ₂ H ₅	CH ₃	52	A	93/24	1.4492
g	H	C ₃ H ₇	CH ₃	36	B	109/19	1.4504
h	H	C ₄ H ₉	CH ₃	38	B	124/24	1.4520
i	CH ₃	CH ₃	CH ₃	37	A	86/19	1.4402
j	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	33	A	93/24	1.4492
k	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	39	B	114/24	1.4448
l	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	26	B	127/24	1.4472

[a] Bezogen auf eingesetztes Nitril. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert; die Umsätze betragen über 95%.

4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane (3)

1 mol (2) wird mit 1–1.1 mol (1), in dem zuvor 1 Mol-% Natrium aufgelöst wurde, in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß 20 (A) oder 40 h (B) auf 140°C erhitzt, wobei Ammoniak abgetrieben wird. Da alle Verbindungen (3) Wasser und Kohlendioxid anziehende Basen sind, wird nach der Reaktion unter trockenem Stickstoff im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 21. August 1973,
ergänzt am 4. September 1973 [Z 913]

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 698, 174 (1966).
[2] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 875 (1966).

[3] R. Feinauer, Synthesis 1971, 16.

[4] H. Witte u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck; Angew. Chem. 84, 343 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 287 (1972).

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^{[1][**]}

Von Günther Maier und Arnaldo Alzérreca^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die vorausgesagte Antiaromatizität von Cyclobutadien fordert eine hohe Reaktivität, insbesondere bezüglich der

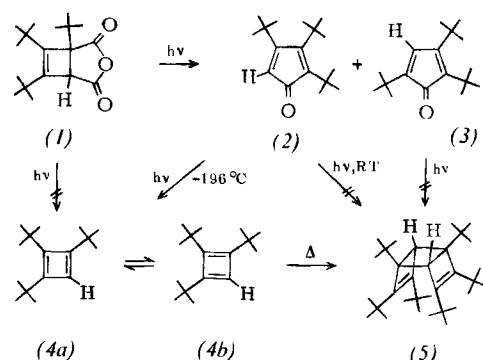
[*] Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. A. Alzérreca
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

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

Dimerisierung. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste sollte es möglich sein, die Lebensdauer des Moleküls zu verlängern, ohne den elektronischen Charakter des Ringsystems zu stören. Die Richtigkeit dieses Konzepts wird dadurch bekundet, daß die Reaktionsbereitschaft vom unsubstituierten^[2] und Mono-tert.-butyl-cyclobutadien^[2] über das 1,2-Di-tert.-butyl-^[3,4] zum 1,3-Di-tert.-butyl-cyclobutadien^[4] stetig abnimmt. Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) könnte danach bei Raumtemperatur monomer existenzfähig sein. Diese Erwartung wird durch das Experiment bestätigt.

Belichtung des Anhydrids (1)^[4] bei Raumtemperatur führt zu den Cyclopentadienonen (2) und (3). Angeregt durch die Beobachtung, daß bei längerer Bestrahlung von (1) in einer Matrix bei –196°C die Carbonylbande der Dienone partiell wieder abnimmt, haben wir ihr photochemisches Verhalten näher untersucht und dabei festgestellt, daß (3) in allen Temperaturbereichen photostabil ist, (2) aber nur bei Raumtemperatur. Bestrahlung von (2) bei –196°C induziert eine Eliminierung von Kohlenoxid. Während sich dieses IR-spektroskopisch leicht nachweisen läßt, folgt die Struktur des entstehenden Kohlenwasserstoffs aus dem

Ergebnis der präparativen Belichtung von (2) in einer Matrix aus Rigisolve^[***] bei –196°C. Hierbei kann, sofern die Lösung nach dem Aufstauen einen Tag bei Raumtemperatur belassen wird, in 82 % Ausbeute das Dimere (5) (Fp = 126–127°C, MS: m/e = 440 (M^+)), korrekte Elementaranalyse^[5]) von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) isoliert werden.



Durch dreistündige Bestrahlung bei –196°C in einem Glas aus perdeuteriertem Methylocyclohexan (abgeschmolzenes Quarz-NMR-Rohr) wird (2) praktisch vollständig in eine neue Spezies umgewandelt, die auch nach dem Auf-

[***] Rigisolve (Merck): 2,2-Dimethyl-butane/n-Pentan (8:3).