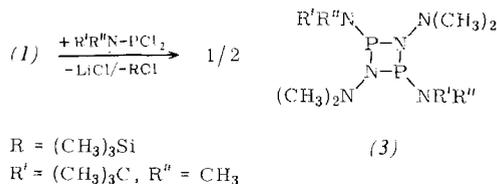


1. Die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten des isolierten Produkts liegen in der bei den „Phosphatriazenen“ $\text{RR}'\text{N}=\text{P}=\text{NR}''$ ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{R}'=\text{R}''=(\text{CH}_3)_3\text{C}^{[2a]}$; $\text{R}=\text{R}'=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{R}''=(\text{CH}_3)_3\text{C}^{[2b]}$) gefundenen Größenordnung. – 2. Die gezielten Versuche, das Phospha-2-tetrazen $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{N}=\text{P}=\text{NRR}''$ darzustellen, führten zu einem $(\text{PN})_2$ -Vierring^[3]:



(2): destillierbare, grünelbe Flüssigkeit, unter Luftabschluß bei Raumtemperatur wochenlang unzersetzt haltbar. In Lösung kann die Verbindung sogar einige Stunden (ca. 10 h) der Luft (offenes NMR-Rohr) ohne wesentliche Veränderung ausgesetzt werden. ^1H -NMR-Messungen in Toluol ergaben bis -70°C keine Änderung des Spektrums; ein durch Wanderung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe bedingtes Phosphatetrazen-Isomerengleichgewicht ist daher kaum wahrscheinlich^[4]. ^{31}P -NMR (20proz. Lösung in C_6H_6 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = -321$ ppm.

(3): farblose Kristalle, $\text{Fp} = 65\text{--}67^\circ\text{C}$ ($\text{Kp} = 83\text{--}85^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausbeute 25%), gut löslich in aprotischen organischen Lösungsmitteln. ^{31}P -NMR: $\delta = -79.2$ ppm. Die NMR-Befunde weisen darauf hin, daß die Verbindung ausschließlich in einer Isomerenform (*cis*- oder *trans*-) vorliegt.

Arbeitsvorschrift:

29.06 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ml Diäthyläther werden mit 124 ml (200 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Diese Lösung tropft man unter Eiskühlung zu 26.1 g (190 mmol) PCl_3 in 300 ml Äther, rührt 1 h bei Raumtemperatur und kühlt auf -78°C . Hierzu tropft man 200 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{N}=\text{Li}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [erhältlich durch Metallierung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] in 100 ml Äther, rührt das Gemisch 12 h weiter, engt im Wasserstrahlvakuum ein, nimmt mit 50 ml Pentan auf und filtriert über eine G3-Fritte. Fraktionierende Destillation (Vigreux-Kolonnen) ergibt 9.41 g (21%, bezogen auf PCl_3) (2), $\text{Kp} = 44\text{--}45^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

Eingegangen am 12. Juni 1975 [Z 270]

[1] Man kennt sowohl 1- als auch 2-Tetrazene. Alkylderivate liegen jedoch unseres Wissens nur als 2-Tetrazene vor; vgl. N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 105, 63 (1972).

[2] a) O. J. Scherer u. N. Kühn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 811 (1974); zit. Lit.; b) J. Organometal. Chem. 82, C3 (1974).

[3] Das Produkt (3) könnte sich auch aus der nicht destillierbaren Vorstufe $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{NR}=\text{P}=\text{NR}'\text{R}''$ durch intermolekulare RCl -Abspaltung bilden. Die Annahme eines intermediär entstehenden Phospha-2-tetrazens wird jedoch dadurch erhärtet, daß es inzwischen gelang, das Phosphatriazen $\text{R}_2\text{N}=\text{P}=\text{NR}'$ ($\text{R}=\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}'=(\text{CH}_3)_3\text{C}$) quantitativ in das Vierring-Dimer zu überführen; O. J. Scherer u. W. Gläfel, noch unveröffentlicht.

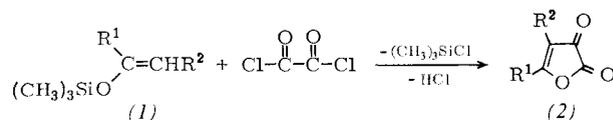
[4] Gegen einen selbst bei -70°C noch zu schnell ablaufenden Platzwechsel der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe spricht die Erfahrung mit verwandten Amin/Imin-Systemen [2a]. Das Phospha-2-tetrazen, das als *cis*- oder *trans*-Isomer vorliegen könnte, müßte bis -70°C ausschließlich in einer der beiden Formen existieren. Bei (2) wird durch die tert.-Butylgruppe am Iminstickstoff entweder dessen Inversionsbarriere drastisch erniedrigt [5a], oder die beiden Isomere unterscheiden sich bis -70°C nicht in der chemischen Verschiebung ihrer Protonensignale [5b].

[5] a) Vgl. Untersuchungen an Guanidinen: H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 26, 1805 (1970); b) vgl. N-tert.-Butylaziridine: F. A. L. Anet u. J. M. Oxyang, J. Am. Chem. Soc. 89, 352 (1967); S. J. Brois, ibid. 89, 4242 (1967).

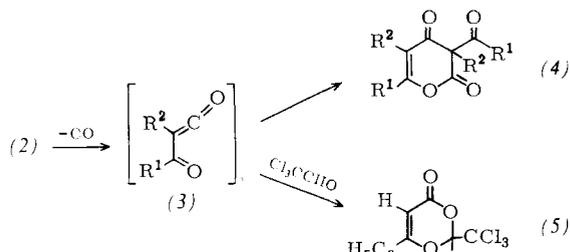
Synthese und thermische Decarboxylierung von 2,3-Furandionen^[1]

Von Shinji Murai, Kiichi Hasegawa und Noboru Sonoda^[*]

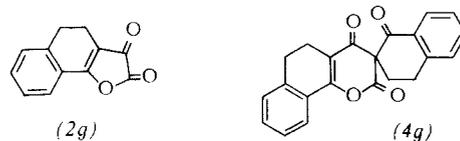
Wir berichten über die erste allgemeine Methode zur Synthese der 2,3-Furandione (2) – topologischen Isomeren von Maleinsäureanhydrid – und ihre thermische Zersetzung über α -Oxoketene (3) zu 3H-Pyran-2,4-dionen (4) (Tabelle 1). Bisher waren nur drei Verbindungen vom Typ (2) bekannt^[2].



Die Synthese von (2) (Tabelle 1) gelingt durch Zusatz von Oxalylchlorid zu einer Lösung der Alkenyloxysilane (1)^[3] in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur. Die in guter Ausbeute entstehenden Furandione (2) sind gelb, ihre stärkste UV-Absorption liegt bei 354–392 nm ($\epsilon = 10000\text{--}19000$) in Acetonitril. Ferner weisen sie drei intensive IR-Banden bei 1832–1851 (Lactoncarbonyl), 1743–1713 (Enon) und 1613–1588 cm^{-1} (Enon) auf. Interessanterweise zeigt das Massenspektrum aller 2,3-Furandione die Basis-Massenlinie bei $m/e = [M - 28]^+$, d. h. aus dem Molekül-Ion wird hauptsächlich Kohlenmonoxid abgespalten.



Die leichte Decarboxylierung zeigt sich auch bei der thermischen Zersetzung von (2). Beim halbstündigen Erhitzen von festem (2) über den Schmelzpunkt entstehen unter glatter Kohlenmonoxid-Abspaltung die Pyrandione (4) in hohen Ausbeuten. Die IR-Daten (Tabelle 1) lassen erkennen, daß die Verbindungen (4) mit $\text{R}^2 = \text{H}$ praktisch vollständig enolisiert sind, also als 4-Hydroxy-2-pyrone vorliegen. Die cheletrope Fragmentierung von (2) ergibt neben Kohlenmonoxid ein α -Oxoketen (3), das unter $[4\pi + 2\pi]$ -Cyclodimerisierung zu den Pyrandionen (4) reagiert. Aus (2a) wurde eine solche Zwischenstufe mit Chloral als 1,3-Dioxin-4-on (5) abgefangen^[5, 6].



5-Phenyl-2,3-furandion (2a)

Zu einer Lösung von 9.6 g (50 mmol) α -Trimethylsiloxystyrol (1a)^[3] in 50 ml wasserfreiem Äther wurden bei 25°C unter Rühren innerhalb einer Stunde 3.2 g (25 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Nach 5 h wurde die Reaktionsmischung mitsamt dem ausgefallenen gelben (2a) im Vakuum eingeeengt. (2a)

[*] Dr. S. Murai, K. Hasegawa und Prof. Dr. N. Sonoda
 Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
 Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)

Tabelle 1. Ausbeute und physikalische Eigenschaften der dargestellten Furandione (2a)–(2g) und Pyrandione (4a)–(4g).

	R ¹	R ²	(2)		Fp [°C] [a]	(4)	
			Fp [°C] [a] Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [b]		IR (Nujol) [cm ⁻¹]	Ausb. [%]
a	C ₆ H ₅	H	130–132 [c]	85	167.5–168 [d]	1742 [4] 1625 1545	95
b	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	130–131 [c]	80	199–200	1739 1620 1541	90
c	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	133–134 [c]	78	194–195	1740 1621 1541	88
d	p-BrC ₆ H ₄	H	145–146 [c]	83	268–269	1745 1624 1538	86
e	C ₆ H ₅	CH ₃	107.5–109.5	64	130–131	1760 1702 1674 1623	83
f	C(CH ₃) ₃	H	50.5–52 73–75/2	32	95–96	1768 1650 1555	83
g	s. o.		118–119.5 [c]	76	108–109	1772 1678 1657 1630	84

[a] Reinigung: (2a) durch Sublimation bei 100°C/0.2 Torr; (2b)–(2d) und (2g) durch Umkristallisieren aus Acetonitril; (2e), (4a) und (4g) durch Umkristallisieren aus Benzol/Hexan; (2f) durch Destillation; (4b)–(4f) durch Umkristallisieren aus Methanol. Die Verbindungen (2) sollten sehr schnell umkristallisiert werden.

[b] Bezogen auf Oxalychlorid.

[c] Zersetzung.

[d] Fp = 171°C [4].

wurde mit wasserfreiem Äther gewaschen; Ausbeute 3.7 g (85%). – Bei ätherlöslichen Furandionen wusch man die konzentrierten Reaktionsmischungen mit Hexan [bei (2e)] oder destillierte sie direkt [bei (2f)]. Zur Reinigung siehe Tabelle 1, Fußnote [a].

3-Benzoyl-6-phenyl-3H-pyran-2,4-dion (4a)

500 mg (2a) wurden ohne Lösungsmittel 2 h auf 120°C/30 Torr erhitzt. Das entstehende feste (4a) wurde nacheinander mit Hexan und Methanol gewaschen; Ausbeute 400 mg (93%).

6-Phenyl-2-trichlormethyl-1,3-dioxin-4-on (5)

Eine Suspension von 1.04 g (6 mmol) (2a) in 10 ml Xylol wurde innerhalb von 5 h zu einer auf 80°C erhitzten Lösung von 2.76 g (18 mmol) Chloral in 10 ml Xylol gegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb farbloses (5), das mit Äther gewaschen wurde; Ausbeute 1.25 g (71%), Fp = 196.5°C (Zers.); IR (Nujol): 1744, 1613 cm⁻¹.

Eingegangen am 2. April 1975,
in gekürzter Form am 13. Mai 1975 [Z 251]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 13735-81-4 / (1b): 54731-27-0 / (1c): 55991-65-6 /
(1d): 55991-66-7 / (1e): 37471-46-8 / (1f): 17510-46-2 /
(1g): 38858-72-9 / (2a): 55991-67-8 / (2b): 55991-68-9 /
(2c): 55991-69-0 / (2d): 55991-70-3 / (2e): 55991-71-4 /
(2f): 55991-72-5 / (2g): 55991-73-6 / (4a): 602-98-2 /
(4b): 55991-74-7 / (4c): 55991-75-8 / (4d): 55991-76-9 /
(4e): 55991-77-0 / (4f): 55991-78-1 / (4g): 55991-79-2 /
(5): 55991-80-5 / Oxalychlorid: 7937-8.

[1] Synthesen über Silyl-alkenyl-äther, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: K. Mizuno, H. Okamoto, C. Pac, H. Sakurai, S. Murai u. N. Sonoda, Chem. Lett. 1975, 237.

[2] a) W. J. Horton, C. E. Hummel u. H. W. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 944 (1953); b) K. Heusler, J. Keble, G. Meystre, H. Ueberwasser, P. Wieland, G. Anner u. A. Wettstein, Helv. Chim. Acta 42, 2043 (1959); c) E. Ziegler, G. Kollenz u. H. Igel, Monatsh. Chem. 102, 1769 (1971); d) E. Ziegler, G. Kollenz u. W. Ott, Synthesis 1973, 679; e) G. Kollenz, E. Ziegler u. W. Ott, Org. Prep. Proced. Int. 5, 261 (1973).

[3] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall u. H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2342 (1969).

[4] K. Balenovic, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 67, 282 (1948).

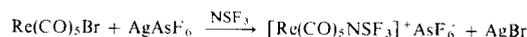
[5] Chloral wurde bereits zum Abfangen von α -Oxoketenen verwendet: a) H. Stetter u. K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1181, 2099 (1965); b) G. Jäger, ibid. 105, 137 (1972).

[6] Ziegler [2d, 2e] fand ein α -Oxoketen bei der thermischen Zersetzung von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion.

Umsetzung von Übergangsmetallcarbonylhalogeniden mit AgAsF₆ in flüssigem SO₂: eine Schlüsselreaktion zur Darstellung neuer Komplex-Kationen^[**]

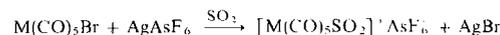
Von Rüdiger Mews^[*]

Vor kurzem berichteten wir^[1] über die Synthese von [Re(CO)₅NSF₃]⁺AsF₆⁻ nach



Als Zwischenstufe dieser Reaktion postulierten wir das koordinativ ungesättigte Kation Re(CO)₅⁺, das als Lewis-Säure fungiert und die Base NSF₃ addiert.

Auf ähnlich einfache Weise gelang uns jetzt die Darstellung von Schwefeldioxid-Komplexen:



(1a), M = Mn

(1b), M = Re

[*] Dr. R. Mews

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

[**] Dem Direktor des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität Göttingen, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.