

sche und spektroskopische Selektivitätskontrolle zeigen, daß die Benzyloetherfunktion in (6) vollständig erhalten geblieben ist.

(7) aus (6) und (3) aus (2) (Schritt d): 0.43 g (2 mmol) (6) bzw. 1.33 g (5 mmol) (2) werden mit Ph_3PBr_2 in wasserfreiem DMF nach [7] bromiert. Kugelrohrdestillation ergibt 0.55 g (92%) (7) bzw. 1.45 g (88%) (3).

(8) aus (7) (Schritt e1): 0.48 g (1.6 mmol) (7) werden nach [2], Verfahren 1, mit 8.4 g (8 mmol) (10) SbCl_6^- und 0.5 g (6 mmol) NaHCO_3 gespalten. Kugelrohrdestillation führt zu 0.31 g (92%) (8).

(1) aus (6) (Schritt e2): 0.24 g (1 mmol) (6) werden nach [2], Verfahren 2, mit 0.064 g (0.1 mmol) (11) und 0.107 g (1 mmol) (12) gespalten. Kugelrohrdestillation ergibt 0.11 g (74%) (1).

Eingegangen am 11. Juni 1979 [Z 312b]

- [1] 8. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: [2].
- [2] W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 91, 850 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).
- [3] W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 90, 717 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 673 (1978).
- [4] H. J. Schäfer, C. van der Stouwe, Tetrahedron Lett. 1979, 2643.
- [5] Direkte anodische Oxidation von Benzylothern siehe a) L. L. Miller, J. F. Wolf, E. A. Mayeda, J. Am. Chem. Soc. 93, 3306 (1971); b) E. A. Mayeda, L. L. Miller, J. F. Wolf, ibid. 94, 6811 (1972); c) S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi, M. Reitano, J. Org. Chem. 40, 1356 (1975); d) S. Czernecki, G. Gorson, Tetrahedron Lett. 1978, 4113.
- [6] W. Schmidt, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [7] G. A. Wiley, R. L. Herskowitz, B. M. Rein, B. C. Chung, J. Am. Chem. Soc. 86, 964 (1964).
- [8] Alle Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte (C, H (Br)) sowie passende IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren.

Verpuffung von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

Von Horst Jäger, Johann Lütolf und Max W. Meyer^{1*}

Bei der Herstellung von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat (1) nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeitsvorschrift^[1] ereignete sich in unserem Laboratorium während der Trocknung der kristallinen Verbindung bei 80 °C/1 Torr eine Explosion.

Die Angaben von Schäfer et al.^[1] über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit (1) konnten wir experimentell bestätigen, die Angaben über die thermische Stabilität und Schlagfestigkeit dieses Reagens stehen jedoch im Widerspruch zu unseren Befunden.

Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat zersetzt sich beim Erwärmen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 °C/min im geschlossenen Probengefäß (Mettler Thermoanalyser TA 2000) brisant bei ca. 120 °C, wobei etwa – 350 kJ/mol an Wärme frei werden. Auch bei tieferen Temperaturen, hier aber erst nach Ablauf einer von der Temperatur abhängigen Induktionszeit (autokatalytische Zersetzung), zerfällt die Verbindung – z. B. Mengen von 2 g (1) im offenen Gefäß unter Selbstentzündung nach 14 h bei 60 °C oder schon nach 28 min bei 90 °C. Bei 50 °C konnte in 92 h keine meßbare Exothermie beobachtet werden.

Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat ist schlagempfindlich (Schlagklasse 3; 49 Nm).

Es wird empfohlen, Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat nicht auf Vorrat herzustellen und beim Trocknen im Vakuum Raumtemperatur nicht zu überschreiten^[2].

[*] Dr. H. H. Jäger, J. Lütolf, Dr. M. W. Meyer
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel (Schweiz)

Eingegangen am 12. Juni 1979 [Z 298a]

- [1] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, Angew. Chem. 91, 77 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 68 (1979).
- [2] Vgl. auch H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, Angew. Chem. 91, 852 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).

Zur Stabilität von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

Von H.-Jürgen Schmidt und Hans J. Schäfer^{1*}

Vor kurzem haben wir über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen sowie von Ethern mit Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat (1) berichtet^[1]. Kristallines (1) ist weniger stabil, als wir aufgrund unserer Beobachtungen – unempfindlich gegen Hammerschlag, beständig bei 5 min Erhitzen auf 100 °C – annahmen^[1]. Wir bestätigen die Angaben von Jäger et al.^[2] über die thermische Empfindlichkeit und die geringe Schlagfestigkeit und schließen uns den Empfehlungen^[2] über den Umgang mit diesem Reagens an.

Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat zersetzt sich brisant nach 7 min bei 100 °C und verpufft nach 25 min bei 90 °C oder 90 min bei 80 °C. Bei der thermischen Zersetzung in der Stahlhülse (Stahlhülsenverfahren nach Bundesanstalt für Materialforschung, Düse: 2 mm) wird diese zerlegt^[3]. Das violette Salz (1) ist gegen harten Schlag empfindlich (30 Nm)^[3].

300 g Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat, hergestellt aus Benzyl(triethyl)ammonium-chlorid^[4], umkristallisiert bis zur Schmelzpunktikonstanz ($\text{Fp} = 198\text{--}199$ °C, aus Ethylacetat/Methanol) und handelsüblichem Kalium-permanganat, wurden von uns 1 Woche bei 40 °C über Sicapent (Merck) getrocknet.

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 298b]

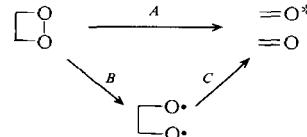
[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. H.-J. Schmidt
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [1] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, Angew. Chem. 91, 77, 78 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 68, 69 (1979).
- [2] H. H. Jäger, J. Lütolf, M. W. Meyer, Angew. Chem. 91, 852 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).
- [3] Für die Messungen danken wir Dr. M. Klünsch, Dynamit-Nobel AG, Leverkusen-Schlebusch.
- [4] S. D. Ross, M. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc. 79, 6547 (1957).

Herstellung und Chemilumineszenz von cis-1,2-Cyclobutylen-dinitrit^{1,2}

Von Nobutaka Suzuki^{1*}

Für die Chemilumineszenz einfacher 1,2-Dioxetane sind zwei Möglichkeiten vorgeschlagen worden: der konzertierte (Weg A) und der schrittweise (Radikal-)Mechanismus (Weg B, C)^[1].

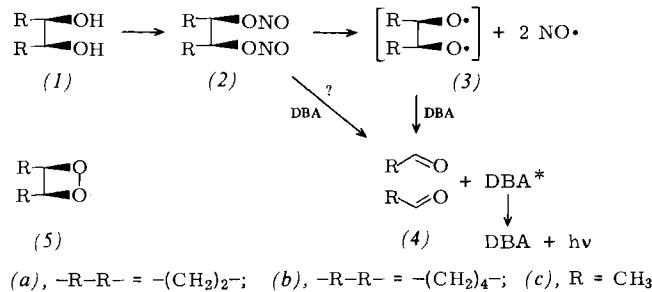


[*] Dr. N. Suzuki
Chemistry Department, Faculty of Engineering
Mie University, Tsu 514 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde am Department of Chemistry der Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218 (USA), ausgeführt und vom US Public Health Service (Grant GM 19488) unterstützt. Prof. E. H. Whitaker danke ich für Diskussionsbeiträge und der Naito Foundation für ein Reisestipendium.

Da organische Nitrite über Radikale reagieren^[2], sollte sich der Chemilumineszenzmechanismus von 1,2-Dioxetanen mit 1,2-Dinitriten untersuchen lassen. Wir stellten das überaus hydrolyseempfindliche Dinitrit (2a) [und die Dinitrite (2b) und (2c)] her (siehe Arbeitsvorschrift) und prüften ihre Chemilumineszenz in Gegenwart von Sensibilisatoren. Eine Lösung von (2) ($1.7 \cdot 10^{-2}$ M) und 9,10-Dibrom- oder 9,10-Diphenylanthracen (DBA bzw. DPA; $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ M) in 2 ml Dimethylsulfoxid (über CaH_2 getrocknet) unter Argon zeigte beim Erhitzen auf 140°C eine schwache Lichtemission; die maximale Quantenausbeute der Chemilumineszenz betrug ca. 10^{-6} Einstein/mol^[2]. Der entstandene Aldehyd (4) wurde durch GLC sowie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unter Verwendung authentischer Proben nachgewiesen.

Die wenn auch geringe Lichtemission bei der thermischen Zersetzung von (2) zu (4) ist ein interessantes Phänomen. Demnach ergibt (2) direkt einen elektronisch angeregten Aldehyd (4*), oder es bildet sich zunächst ein Diradikal (3), das sich in den elektronisch angeregten Aldehyd (4*) umwandeln sollte^[3]. Diese Befunde legen nahe, daß die Lichtemission des 1,2-Dioxetans (5), das dem Dinitrit (2) entspricht, zum größten Teil nicht durch den Diradikalmechanismus, sondern durch den konzertierten Mechanismus bewirkt wird.



Arbeitsvorschrift

Synthese von (2) (alle Operationen unter Argon): Eine Lösung von 10.2 mmol (1) in 10 ml gesättigter wässriger NaNO_2 -Lösung wurde im Eis/Salz-Bad (-7 bis -10°C) abgekühlt. In diese Lösung wurden durch eine Injektionspritze mit Teflonspitze 1.6 ml (19.4 mmol) konz. HCl ($\rho = 1.187$) gegeben und zwar so langsam, daß die Temperatur -5°C nicht überstieg. Nach 5 min Röhren bei -5°C extrahierte man mit NaHCO_3 -haltigem Ether, wusch den Extrakt mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und trocknete ihn bei 0°C über NaHCO_3 -haltigem Na_2SO_4 . Nach Abziehen der Lösungsmittel aus den Extraktaten (Apparatur mit Kühlfaule (CO_2 /Ether)) destillierte man den Rückstand im Vakuum in eine Kühlfaule (CO_2 /Ether). (2a)-(2c) sind gelbe Flüssigkeiten mit fast gleichen Absorptionsspektren; Ausb. 35% (bezogen auf konz. HCl), 93% bzw. 88%; $K_p = 30^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}^{[4]}$, $40^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$ ($46^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}^{[5]}$) bzw. $30^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$ ($42^\circ\text{C}/50 \text{ Torr}^{[5]}$).

Eingegangen am 5. Juni 1979 [Z 300]

[1] a) Übersichten: W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. 21, 437 (1977); K. A. Horn, J.-y. Koo, S. P. Schmidt, G. B. Schuster, Mol. Photochem. 9, 1 (1978/1979); b) W. H. Richardson, F. C. Montgomery, P. Slusser, M. B. Yehlington, J. Am. Chem. Soc. 97, 2819 (1975); c) für 1,2-Dioxetane mit N-Atom(en) wurde der CIEEL- („Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence“)-Mechanismus vorgeschlagen: F. McCapra, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 946; J.-y. Koo, G. B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 99, 6107 (1977).

[2] Verglichen mit der Chemilumineszenz von Luminol in wässriger Lösung; J. Lee, H. H. Seliger, Photochem. Photobiol. 4, 1015 (1965); 15, 227 (1972); J. Lee, A. S. Wesley, J. F. Ferguson, H. H. Seliger in F. H. Johnson, Y. Haneda: Bioluminescence in Progress. Princeton University Press, Princeton 1966, S. 35.

[3] Vgl. W. Adam, I. Erdem, Angew. Chem. 90, 223 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 211 (1978).

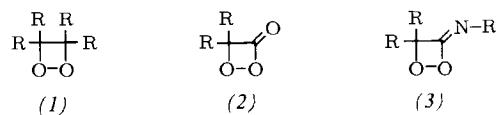
[4] (2a) wurde trotz seiner außerordentlich leichten Hydrolysierbarkeit charakterisiert: $\lambda_{\text{max}}(\text{CCl}_4) = 390 \text{ nm}$ (sh) ($\lg \epsilon = 1.95$), 375 (2.20), 360 (2.24), 340 (2.18), 335 (2.08); $\nu_{\text{max}}(\text{rein}) = 2950 \text{ w}, 1670 \text{ s}, 1380 \text{ vs}, 830 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.44$ (m, 4H, CH_2), 6.03 (m, 2H, CHO).

[5] L. P. Kuhn, L. DeAngelis, J. Am. Chem. Soc. 76, 328 (1954); L. P. Kuhn, R. Wright, L. DeAngelis, ibid. 78, 2719 (1956).

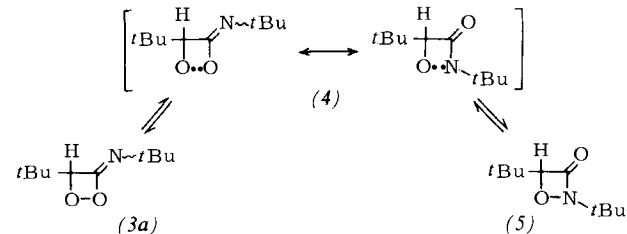
Ein 3-Imino-1,2-dioxetan durch Singulett-Oxygenierung eines Ketenimins^[**]

Von Waldemar Adam, Ottorino De Lucchi, Helmut Quast, Rautgundis Recktenwald und Faris Yany^[*]

Die Synthese stabiler 1,2-Dioxetane (1) wurde vielfach dokumentiert und extensiv zur mechanistischen Untersuchung der energochemischen Elektronenanregung herangezogen^[1].



Die erheblich weniger stabilen α -Peroxylactone (2) werden als Zwischenstufen der Luciferin-Biolumineszenz postuliert, welche die elektronische Anregung durch den neuartigen Elektronenaustausch-Mechanismus bewirken (CIEEL, „Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence“)^[2]. Sie wurden ebenfalls isoliert und charakterisiert. Wir konnten jetzt 4-*tert*-Butyl-3-*tert*-butylimino-1,2-dioxetan (3a) synthetisieren und charakterisieren; dies ist die erste Verbindung vom Typ (3). Außer der thermischen Stabilität von (3a) und seiner Effizienz bei der energochemischen Anregung interessierte uns, ob (3a) zu (5) isomerisiert; diese Reaktion müßte über das schwer faßbare 1,4-Dioxyl-Radikal (4)^[3] verlaufen.



Beim Erhitzen des *N*-*tert*-Butylimidsäureesters (6) mit überschüssigem Methylolithium in Ether oder *tert*-Butyllithium in Hexan entstand das Ketenimin (7)^[4] in hoher Ausbeute unter Abspaltung von Methanol. Die Tetraphenylporphyrin-sensibilisierte Photooxygenierung von (7) (0.02 M in Trichlorfluormethan, Dichlormethan oder Xylol, -78°C , 150W-Natrium-Straßenlampe, kontinuierlicher, langsamer Strom trockenen Sauerstoffs) führte in 50 min zum vollständigen Verbrauch von (7).

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung bei tiefer Temperatur bestätigte die Anwesenheit eines thermisch labilen Produkts, das $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 1.22$ (9H, s), 1.60 (9H, s)

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980), Dr. O. De Lucchi, Dr. F. Yany

Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. R. Recktenwald
Institut für Organische Chemie der Universität
D-8700 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde durch den Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC1), die National Science Foundation (CHE-78-12621), die National Institutes of Health (GM-00141-05 und RR-8102-07) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Qu 25/6) unterstützt.