

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]

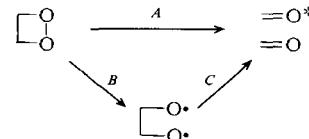
[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. H.-J. Schmidt
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [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^[**]

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.