

Tabelle 1. Nachgewiesene Konzentrationen von Cr, Fe, Co, Ta und W in Niob (Probenbeschreibung und Reinigungsverfahren siehe Text).

Element	Probe		
	Nb-WCT	R-Nb-1 [a]	R-Nb-2 [a]
Cr	1.7 ± 0.5 ppb	3.6–16.7 ppb	10 – 24.7 ppt
Fe	15.5 ± 3.0 ppb	0.6– 1.8 ppm	2 – 6.6 ppb
Co	53.9 ± 2.0 ppt	0.2– 1.6 ppb	4 – 19.0 ppt
Ta	163 ppm	0.1– 6.0 ppm	0.1– 6.0 ppm
W	7.5 ppm	2 –60 ppb	2 –100 ppb

[a] Gehaltsbereiche von jeweils fünf separat gereinigten Proben.

zenden Metalle Cr, Fe und Co mit hohem Dampfdruck bei $T > 2500^\circ\text{C}$, wodurch sich ihre geringen Gehalte erklären; die hochschmelzenden Verunreinigungen Ta und W bleiben dagegen im Niob. Die Proben R-Nb-1 wurden elektrolysiert; dabei nehmen die Hauptverunreinigungen Ta und W stark ab, während Cr, Fe und Co offenbar eingeschleppt werden. Die Proben R-Nb-2 wurden zusätzlich zonengeschmolzen und gegläht, wobei der Gehalt an Cr, Fe und Co stark abnimmt.

Das so erhaltene Niob kann zusätzlich durch seinen spezifischen elektrischen Restwiderstand von $\rho(4.2\text{ K}) = 6 \times 10^{-10}\ \Omega\text{ cm}$ im normalen Zustand charakterisiert werden; die Summe der Nichtmetalle liegt bei etwa 100 ppb.

Diese Befunde zeigen, daß Niob besonders hoher Reinheit und struktureller Perfektion mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann. Das hierfür entwickelte Analyseverfahren für die Bestimmung von Cr, Fe und Co zeichnet sich durch extrem hohe Nachweisstärke und Fehlerfreiheit in bezug auf Kontamination und Verluste aus.

Eingegangen am 27. August 1979,
ergänzt am 21. Januar 1980 [Z 392]

CAS-Registry-Nummern: Nb: 7440-03-1 / Cr: 7440-47-3 / Fe: 7439-89-6 / Co: 7440-48-4 / Ta: 7440-25-7 / W: 7440-33-7.

- [1] C. Lieser: Vanadium, Niob, Tantal – ihre Verarbeitung und ihre Einsatzgebiete. Vortragsveranstaltung „Sonder-Werkstoffe“, Essen 1979; W. H. Taylor: Some studies of the $^{93}\text{Nb}(n,n)^{93m}\text{Nb}$ reaction; F. Aegedius: Fast neutron dosimetry by the reaction $^{93}\text{Nb}(n,n)^{93m}\text{Nb}$. Beide Vorträge: 2nd ASTM-EU-RATOM Symposium on Reactor Dosimetry, Palo Alto (USA) 1977; J. A. Martin, R. Braun, H. Stockert, Radiochem. Radioanal. Lett. 28, 59 (1977).
- [2] T. O. Niinikowski et al., Hyperfine Interactions 6, 229 (1979); P. Kneisel, O. Stolz, J. Halbritter, J. Appl. Phys. 45, 2296 (1974); A. Das Gupta, W. Gey, J. Halbritter, H. Küpper, J. A. Yasaitis, ibid. 47, 2146 (1976); R. Krevet, W. Schauer, K. Schulze, Appl. Phys. Lett., im Druck.
- [3] V. Krivan, Angew. Chem. 91, 132 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 123 (1979).
- [4] G. Auboin, F. Dugain, J. Laverlocher, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 547; J. I. Kim, H. Lagally, H.-J. Born, Anal. Chim. Acta 64, 29 (1973).
- [5] K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. 75, 1460 (1953).

Umlagerung von Cyclopropylketonoximen zu 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazinen

Von Costin N. Rentzea^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Cyclopropyl-(4-methylstyryl)-ketonoxim (2a), $R = p\text{-Tolyl}$, wurde durch Umsetzung des *trans*-Ketons (1a)^[1] mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in Ethanol bei 40°C als *Z/E*-Gemisch erhalten^[2]; $\text{Fp} = 118^\circ\text{C}$, Ausbeute 14% bzw. $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$, Ausbeute 57%. Sowohl das Keton (1a) als auch die Oxime (2a) führten unter härteren Bedingungen^[3] (8 h Rückfluß in Ethanol;

(1a) oder (2a): $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} = 1:1.5$) zum selben *trans*-3-(4-Methylstyryl)-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazin (5a)^[2] in 41% Ausbeute. Weitere Beispiele sind Tabelle 1 zu entnehmen.

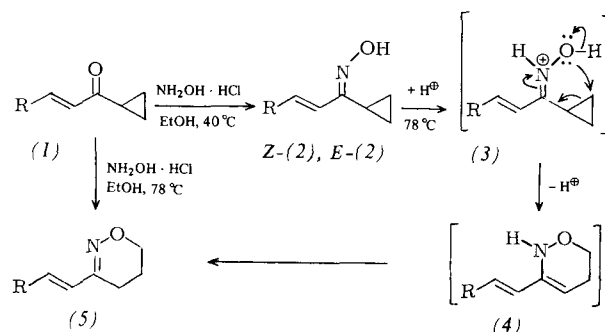
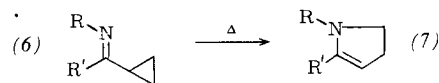


Tabelle 1. Physikalische Daten der aus den Ketonen (1a–k) [1] erhaltenen Verbindungen (5a–k) [2]. IR in KBr, $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , TMS int.

- (5a), $R = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 199^\circ\text{C}$ (aus Aceton); IR: 1545, 1225, 960, 800 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.06\text{--}2.2$ (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.84–2.95 (t, 2H), 4.0–4.11 (t, 2H), 6.77–6.86 (d, 1H), 7.11–7.2 (d, 2H), 7.31–7.42 (d, 1H), 7.37–7.46 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.63$, 139.42, 136.58, 133.50, 129.63 ($\times 2$), 127.36 ($\times 2$), 115.07, 62.71, 28.45, 21.28, 16.96
- (5b), $R = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Fp} = 164^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Ausb. 42%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.36$ (m, 2H), 2.83–3.1 (t, 2H), 4.0–4.25 (t, 2H), 6.8–7.02 (d, 1H), 7.3–7.7 (m, 6H)
- (5c), $R = 4\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 196^\circ\text{C}$ (aus Acetonitril); Ausb. 45%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.88\text{--}2.33$ (m, 2H), 2.55–2.96 (t, 2H), 3.70–4.10 (t, 2H); 6.52–6.38 (d, 1H), 7.05–7.55 (m, 10H)
- (5d), $R = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$; $\text{Fp} = 153^\circ\text{C}$ (aus Essigsäure); Ausb. 41%; IR: 1540, 1225, 962, 778 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.13\text{--}2.26$ (m, 2H), 3.0–3.08 (t, 2H), 4.08–4.17 (t, 2H), 7.42–7.57 (m, 4H), 7.62–7.75 (d, 1H), 7.77–7.91 (m, 3H), 8.06–8.15 (d, 1H)
- (5e), $R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Ausb. 30%; IR: 1540, 1232, 960, 805 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95\text{--}2.4$ (m, 2H), 2.73–3.1 (t, 2H), 3.88–4.25 (t, 2H), 6.55–6.9 (d, 1H), 7.10–7.50 (m, 5H)
- (5f), $R = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Ausb. 40%; IR: 1542, 1230, 963, 802 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.42$ (m, 2H), 2.75–3.1 (t, 2H), 3.84–4.18 (t, 2H), 6.48–6.82 (d, 1H), 7.10–7.45 (m, 5H)
- (5g), $R = 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Ausb. 40%; IR: 1550, 1220, 960, 810 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95\text{--}2.5$ (m, 2H), 2.80–3.20 (t, 2H), 3.9–4.35 (t, 2H), 6.9–7.48 (m, 4H), 7.55–7.85 (d, 1H)
- (5h), $R = 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Fp} = 175^\circ\text{C}$ (aus Acetonitril); Ausb. 47%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.58$ (m, 2H), 2.81–3.18 (t, 2H), 3.98–4.38 (t, 2H), 6.62–7.0 (d, 1H), 7.22–7.76 (m, 4H)
- (5i), $R = 4\text{-(F}_3\text{C)C}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 196^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Ausb. 47%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.86\text{--}2.35$ (m, 2H), 2.54–2.96 (t, 2H), 3.7–4.16 (t, 2H), 6.51–6.9 (d, 1H), 7.12–7.52 (d, 5H)
- (5j), $R = 4\text{-(O}_2\text{N)C}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 216^\circ\text{C}$ (aus Essigsäure); Ausb. 40%; IR: 1532, 1340, 975, 835 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0\text{--}2.48$ (m, 2H), 2.7–3.1 (t, 2H), 3.84–4.2 (t, 2H), 6.52–6.92 (d, 1H), 7.19–7.4 (d, 1H), 7.5–7.6 (d, 2H), 7.88–8.15 (d, 2H)
- (5k), $R = 4\text{-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_4$; $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Ausb. 29%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95\text{--}2.45$ (m, 2H), 2.7–3.12 (t, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.85–4.28 (t, 2H), 6.76–7.64 (m, 6H)

Diese neuartige Umlagerung von Cyclopropylketonoximen (2) zu Oxazinen (5) scheint wie die Cloke-Umlagerung^[4] von (6) zu (7) unter Protonierung des Stickstoffatoms zu verlaufen.



Die Cyclisierung (3) \rightarrow (4) ist wahrscheinlich ein Beispiel für den bisher selten beobachteten 6-endo-tet-Ringschluß^[5].

Eingegangen am 6. November 1979 [Z 395]

[*] Dr. C. N. Rentzea
BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

[1] S. C. Bunce, H. J. Dorsman, F. D. Popp, J. Chem. Soc. 1963, 303; G. D. Diana, U. J. Salvador, E. S. Zalay, R. E. Johnson, J. C. Collins, D. Johnson, W. B. Hinshaw, R. R. Lorenz, W. H. Thielking, F. Panic, J. Med. Chem. 20, 750 (1977).

- [2] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und Molekulargewichte.
 [3] K. v. Auwers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 1320 (1929); K. v. Auwers, H. Brink, Justus Liebigs Ann. Chem. 493, 218 (1932).
 [4] J. B. Cloke, J. Am. Chem. Soc. 51, 1174 (1929); R. V. Stevens, M. C. Ellis, M. P. Westland, ibid. 90, 5576 (1968).
 [5] J. E. Baldwin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 734; P. A. Wade, J. Org. Chem. 43, 2020 (1978).

Oxidation von Isatinen zu Isatosäureanhydriden und 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazinen

Von Gernot Reibenweber und Dietrich Mangold^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Oxidation von Isatinen mit Chromtrioxid in Eisessig oder Essigsäureanhydrid^[1] erhält man die als Zwischen-

Wir konnten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und vom Oxidationsmittel eine regioselective Synthese von Isatosäureanhydriden (2) oder 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazinen (3) aus Isatinen (1) erreichen; Tabelle 1 zeigt Beispiele.

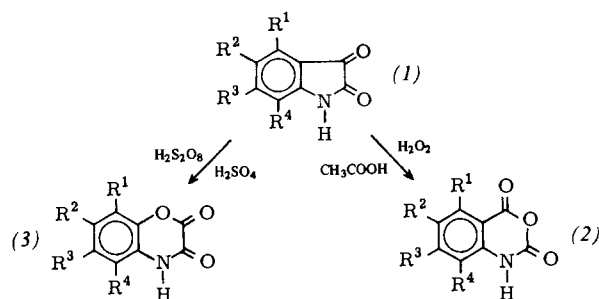


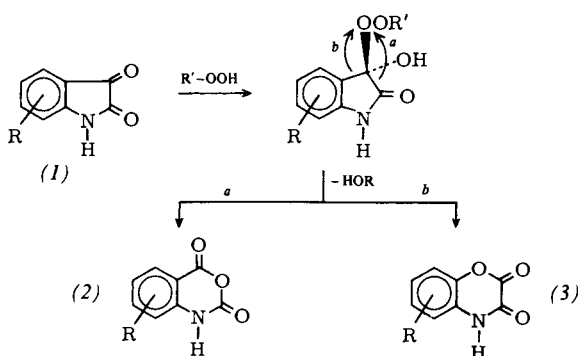
Tabelle 1. Isatosäureanhydride (2) aus Isatinen (1) mit H₂O₂ in Essigsäure; 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazine (3) aus Isatinen (1) mit H₂S₂O₈ in Schwefelsäure [a].

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	(2) Fp [°C] (Zers.)	Fp [°C] in [1]	Ausb. [%]	(3) Fp [°C] (Zers.)
a	H	H	H	H	79	252–253	233–235 Zers.	95	285 [b]
b	H	H	H	CH ₃	75	237–239	277	89	247–249
c	H	H	H	CF ₃	81	184–186		82	207–210
d	H	Cl	H	Cl	90	252–256	254–256 Zers.	95	255–257
e	H	Br	H	H	83	270–275	270–275 Zers.	95	318–320
f	H	NO ₂	H	H	80	224–232	220–230 Zers.		
g	H	H	H	Cl	85	210–215			
h	CH ₃	H	H	OCH ₃	70	235–242			
i	H	F	H	H	83	265–268	260		
j	H	H	F	H	84	229–231	241		
k	H	H	CH ₃	CH ₃				90	278–284

[a] Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte sowie passende IR- und NMR-Spektren. [b] Fp = 275–276 °C (Zers.) [4].

produkte für eine Vielzahl von Heterocyclensynthesen interessanten Isatosäureanhydride^[2]. Um das toxische Chromtrioxid durch ein anderes Oxidationsmittel zu ersetzen, untersuchten wir die Baeyer-Villiger-Oxidation von Isatinen, zumal bekannt ist, daß sich *N*-Phenylisatine durch Persäuren in Isatosäureanhydride umwandeln lassen^[3].

Bei einer Baeyer-Villiger-Oxidation von Isatinen (1) sind – bei Angriff des Peroxids an C³ – zwei Produkte möglich: Die



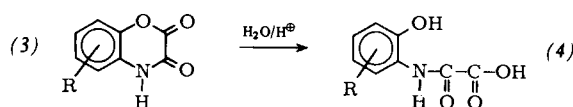
Umlagerung des primär gebildeten Criegee-Adduktes ergibt über Weg a Isatosäureanhydride (2) und über Weg b die isomeren 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazine (3).

Wird zu einer Isatinsuspension in Eisessig bei 25–35 °C die äquimolare Menge oder ein leichter Überschuß 30proz. wäßriger Wasserstoffperoxidlösung gegeben, so tritt nach kurzer Zeit eine leicht exotherme Reaktion ein; die Suspension geht in Lösung, und nach wenigen Minuten beginnt das Isatosäureanhydrid (2) aus der warmen Lösung auszufallen. Die Verbindungen (2) sind in der Regel isomerenfrei.

Die Reaktion wird durch katalytische Mengen Schwefelsäure, Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure beschleunigt. Führt man die Reaktion in Ameisensäure als Lösungsmittel durch oder erhöht den Zusatz an Schwefelsäure, so liegen die Ausbeuten an (2) insgesamt niedriger, und das Rohprodukt ist mit unterschiedlichen Mengen an (3) verunreinigt.

Die Oxidation von Isatinen (1) mit Kaliumperoxodisulfat in Schwefelsäure bei Raumtemperatur oder darunter ergibt dagegen in exothermer Reaktion in hohen Ausbeuten 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazine (3). Isatosäureanhydride (2) als Nebenprodukte werden nicht beobachtet.

Einige der so dargestellten Verbindungen, z. B. (3c) und (3d), sind schon in schwach saurer Lösung bei Raumtemperatur stark hydrolyseempfindlich, so daß mitunter nach dem Aufarbeiten Gemische aus Benzoxazin (3) und *N*-(2-Hydroxyphenyl)oxamidsäure (4) erhalten werden.



Verglichen mit der Synthese von 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazinen (3) aus *o*-Aminophenolen und Oxalylchlorid^[4] bietet die

[*] Dr. G. Reibenweber [°], Dr. D. Mangold
 BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium, WHW
 D-6700 Ludwigshafen

[°] Korrespondenzautor.