

(0.1 g = 20% des Einsatzes) erwiesen sich durch Schmp. und Misch-Schmp. als unveränderte Ausgangsverbindung.

Beispiele für Umalkylierungen

Umwandlung des 5.5-Diäthyl-barbitursäure-n-butylimids-(2) in das 2-Phenylimid (Vers. Nr. 6 der Tab.): Ein Gemisch von 1 g (4 mMol) 5.5-Diäthyl-barbitursäure-butylimid-(2), 2 g (22 mMol) Anilin, 0.66 g (11 mMol) Essigsäure und 10 ccm Butanol wurde 81 Stdn. unter Rückfluß gekocht, sodann mit Wasserdampf destilliert. Das abgeschiedene braune Öl wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, sodann die heiße Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle ab, die aus wäßr. Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.15 g (14% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Produkt 248–250° (Lit.³⁾: 251–252°).

In einem zweiten Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Essigsäure, fand kein „Alkyl austausch“ statt: es konnte lediglich die Ausgangsverbindung isoliert werden.

Umwandlung des 5.5-Diäthyl-barbitursäure-phenylimids-(2) in 2-Morpholino-5.5-diäthyl-1H.5H-pyrimidin-dion-(4.6) (I) (Vers. Nr. 11 der Tab.): Ein Gemisch von 1 g (3.86 mMol) 5.5-Diäthyl-barbitursäure-phenylimid-(2), 1.7 ccm (19.5 mMol) Morpholin, 0.57 ccm (10 mMol) Essigsäure und 16 ccm Äthanol wurde 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht, sodann i. Vak. zur Trockene verdampft. (Dabei sublimierten kleine Mengen Morpholiniumacetat.) Der ölige Rückstand erstarrte über Nacht kristallin und wurde aus Essigester mit Äther umgefällt. Ausb. 1.4 g eines etwas hygroskopischen Gemisches, das neben dem gewünschten Produkt in seiner Hauptmenge aus Morpholiniumacetat bestand. Schmelzintervall 90–175°. Die Trennung beider Stoffe gelang mittels fraktionierter Kristallisation aus 2–3 Proz. Essigsäure enthaltendem Essigester, in welchem das Morpholiniumacetat gut löslich ist, oder besser durch Vakuumsublimation, da das Morpholiniumacetat bei 100°/15 Torr leicht sublimiert. Auf diese Weise konnten 0.30 g (31% d. Th.) I in farblosen, wasserlöslichen Kristallen gewonnen werden, Schmp. 216–218°, Misch-Schmp. mit authent. Präparat (s. oben) 217–219°.

ALFRED ROEDIG, RAINER MANGER und SIEGFRIED SCHÖDEL

Kondensationen von β,β -Dichlor-acrolein mit aktiven Methylenverbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 13. Juni 1960)

Die Kondensationen von β,β -Dichlor-acrolein mit aktiven Methylenverbindungen verlaufen in der Regel „normal“, d.h. unter Wasserabspaltung zwischen der Aldehydgruppe und der Methylengruppe. „Anomal“, d.h. unter Chlorwasserstoffabspaltung und Angliederung eines α -Pyroneinges vor sich gehende Kondensationen, die beim Trichloracrolein häufig auftreten, sind außerordentlich selten. Reaktionen dieses Typus werden durch die α -Chlorsubstitution des Aldehyds stark begünstigt.

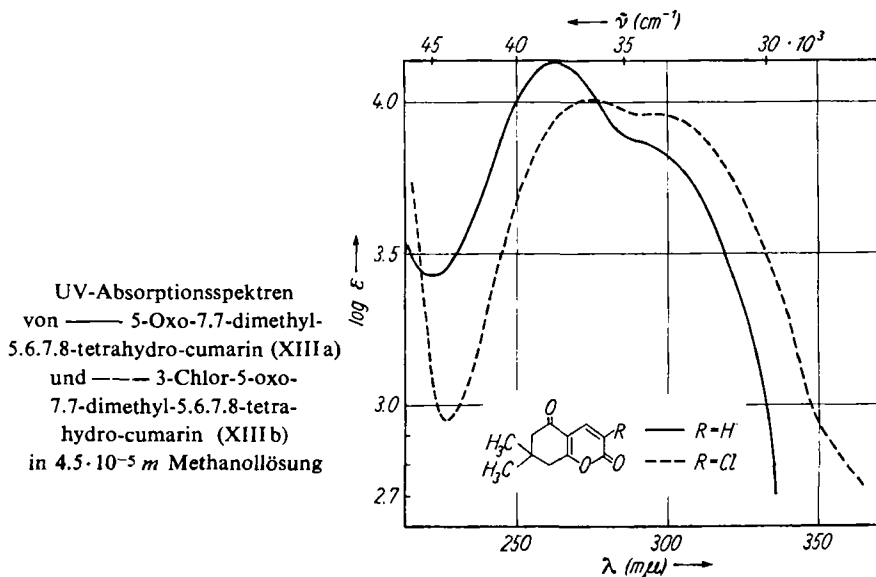
Vor einigen Jahren haben wir über Kondensationen von Trichloracrolein mit einer Reihe von aktiven Methylenverbindungen berichtet¹⁾. Trichloracrolein rea-

¹⁾ A. ROEDIG und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. **91**, 320 [1958].

giert je nach der Natur der Methylenkomponente „normal“ unter Wasserabspaltung oder „anomal“ unter Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff. Der anomale Reaktionsverlauf wurde am Beispiel des Dihydroresorcins genauer studiert und das in guter Ausbeute erhältliche Kondensationsprodukt als 3-Chlor-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin identifiziert²⁾. Da beim β,β -Dichlor-acrolein ein anomaler Verlauf der Kondensation grundsätzlich ebenfalls möglich ist, haben wir diesen Aldehyd nunmehr in unsere Untersuchungen einbezogen und zu unserer Überraschung festgestellt, daß hier die normalen Reaktionen bei weitem überwiegen.

Eine Übersicht der in normaler Reaktion gebildeten Kondensationsprodukte bringt die Tabelle auf S. 2296.

Von den in der Tab. aufgeführten Methylenverbindungen reagieren die fünf letztgenannten mit Trichloracrolein unter allen Umständen „anomal“³⁾, während die Reaktion von Trichloracrolein mit Tetralon-(1) je nach Wahl des Katalysators in die eine oder andere Richtung gelenkt werden kann¹⁾. Demgegenüber wurde bei β,β -Dichlor-acrolein eine unter Chlorwasserstoffabspaltung vor sich gehende Umsetzung nur mit Dimedon (nicht Dihydroresorcin) und mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) sicher nachgewiesen⁴⁾. Aus den Mutterlaugen des Xanthenderivates XIb ließ sich eine Verbindung vom Schmp. 93° isolieren, die bei Anwendung eines Dimedonüberschusses zum Hauptprodukt wurde. Die Summenformel $C_{11}H_{12}O_3$ spricht für das erwartete 5-Oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (XIIIa). Das UV-Spektrum (s. Abbild.) stimmt im Habitus mit dem des früher aus Trichloracrolein und Dimedon


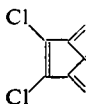
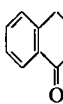
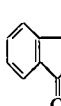
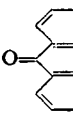
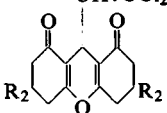


²⁾ A. ROEDIG und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. **91**, 330 [1958].

³⁾ Anthron reagiert mit Trichloracrolein im Mol.-Verhältnis 2:1; die übrigen Verbindungen setzen sich 1:1 um.

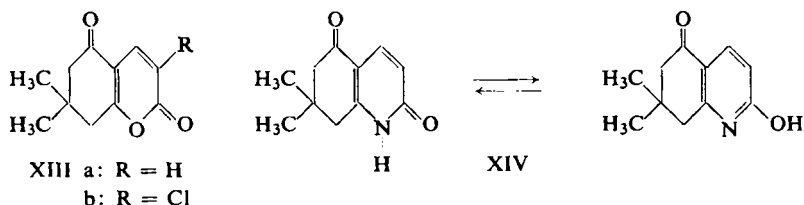
⁴⁾ Barbitursäure bildet ebenfalls ein anomales Kondensationsprodukt. Die Analyse stimmt nicht ganz auf die Formel $C_7H_4N_2O_4$.

Normale Kondensationsprodukte des β,β -Dichlor-acroleins mit aktiven Methylenverbindungen

Methylen- verbindung	Kondensations- mittel	Kondensationsprodukt	
Cyclopentanon	H ₂ SO ₄	$\text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{O}) = \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_2$	I
Cyclohexanon	H ₂ SO ₄	$\text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{O}) = \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_2$	II
Acetophenon	H ₂ SO ₄	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_2$	III
Indanon-(1)	Piperidinacetat		IV
<i>symm.</i> Diphenyl- acetone	H ₂ SO ₄	$\text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_2$	V
1.2-Dichlor- cyclopenten-(1)- dion-(3.5)	H ₂ SO ₄		VI
3-Phenyl- isoxazon-(5)	ohne	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{C}(\text{N}=\text{O}) = \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_2$	VII
Tetralon-(1)	H ₂ SO ₄ oder BF ₃ -Ätherat		VIII
Indandion-(1.3)	ohne		IX
Anthron	ohne		X
Dihydroresorcin Dimedon	ohne		XI
1-Phenyl- 3-methyl- pyrazolon-(5)	ohne	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{C}(\text{N}=\text{N}) = \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_2$	XII

a: R = H
b: R = CH₃

erhaltenen 3-Chlor-5-oxo-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-cumarins (XIIIb)⁵⁾ gut überein. Die Chlorverbindung absorbiert lediglich etwas längerwellig und breiter. Mit Ammoniumacetat/Eisessig geht XIIIa in bekannter Weise in das Pyridon- bzw. Hydroxychinolinderivat XIV über, womit seine Konstitution genügend gesichert ist.



Das chlorfreie Reaktionsprodukt des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) ist komplizierter gebaut. Die Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ verrät, daß sich 2 Moll. Pyrazolon mit 1 Mol. β,β -Dichlor-acrolein unter Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Wasser kondensiert haben.

β,β -Dichlor-acrolein unterscheidet sich vom Trichloracrolein durch eine größere Additionsfähigkeit der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung⁶⁾, eine geringere Alkaliempfindlichkeit und eine merklich herabgesetzte Beweglichkeit der β -Chloratome. Neben sauren Katalysatoren eignet sich Piperidinacetat, das beim Trichloracrolein eine alsbaldige Zersetzung hervorruft, als Kondensationsmittel für Methylenverbindungen. Wie mit Trichloracrolein, so ist auch mit β,β -Dichlor-acrolein ein normales Phenylhydrazon und ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon⁷⁾ erhältlich. Mit Anilin/Eisessig tritt aber im Gegensatz zum Trichloracrolein nur eines der β -Chloratome in Reaktion, wobei, wie beim Methyl- β -chlorvinyl-keton⁸⁾, ein gleichzeitiger Angriff der Aldehydgruppe anscheinend nicht zu vermeiden ist⁹⁾.

In der Herabminderung des Vinylogieffektes dürfte auch die Ursache für das überwiegend normale Verhalten des β,β -Dichlor-acroleins gegenüber Methylenverbindungen zu suchen sein. Anknüpfend an die früheren Überlegungen zum Mechanismus der Pyronbildung²⁾ erscheint es plausibel, den Elektronenzug des α -Chloratoms in der hypothetischen Zwischenstufe B²⁾, der die für den nucleophilen Ringschluß notwendige positive Aufladung des β -Kohlenstoffatoms unterstützt, als einen die unterschiedliche Reaktionsweise der beiden Aldehyde wesentlich bestimmenden Faktor anzusehen.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sprechen wir unseren ergebensten Dank für die Förderung unserer Arbeit aus. Den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, verdanken wir die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

5) A. ROEDIG und E. DEGENER, Chem. Ber. **86**, 1469 [1953].

6) E. LEVAS, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **235**, 61 [1952].

7) M. S. KHARASCH, O. REINMUTH und W. H. URRY, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1105 [1947].

8) M. JULIA, Ann. Chimie [12] **5**, 625 [1950].

9) Trichloracrolein gibt unter den gleichen Bedingungen α -Chlor- β,β -dianilino-acrolein, A. ROEDIG und H. J. BECKER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 214 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*β,β-Dichlor-acrolein*¹⁰⁾: 2 g *Dibenzoylperoxyd* in 80 ccm trockenem *Tetrachlorkohlenstoff* werden zum Sieden erhitzt und unter Rühren im Laufe von 1½ Stdn. tropfenweise mit 25 ccm *Butylvinyläther* oder *Isobutylvinyläther* versetzt. Alsdann wird der Überschuß an *Tetrachlorkohlenstoff* i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende gelbe Öl wird in Benzol aufgenommen und mit 40-proz. Natriumhydrogensulfatlösung ½ bis 2 Stdn. geschüttelt. Die Hydrogensulfatverbindung wäscht man mit Benzol und Äther, trocknet sie und rührt zur Zerlegung 1 Stde. mit 200 ccm 20-proz. Schwefelsäure. Der abgeschiedene Aldehyd und der Ätherauszug der wäßr. Phase werden vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Durch Vakuumdestillation über P_2O_5 erhält man etwa 12 g vom Sdp.₁₀₀ 64°.

Phenylhydrazon: 2.5 g *β,β-Dichlor-acrolein* in 30 ccm Äther werden tropfenweise mit 2 ccm *Phenylhydrazin* versetzt. Am anderen Morgen wird der gelbbraune Niederschlag vorsichtig aus Äthanol oder Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2 g dunkelgrüne Blättchen vom Zers.-P. 82—83°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$ (215.1) Ber. N 13.01 Gef. N 12.71

β-Chlor-β-anilino-acrolein-anil: Eine Lösung von 1 g *β,β-Dichlor-acrolein* in 5 ccm Eisessig wird bei Raumtemp. unter Umschütteln mit 3.7 g frisch dest. *Anilin* versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und nimmt rote Farbe an. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der aus Chloroform/*Tetrachlorkohlenstoff* umkristallisiert wird. Ausb. 1 g vom Schmp. 144—146°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$ (256.7) Ber. C 70.17 H 5.10 N 10.91 Gef. C 70.01 H 5.15 N 10.97

2.5-Bis-[3.3-dichlor-allyliden]-cyclopentanon-(1) (I): 5 g *β,β-Dichlor-acrolein* und 1.7 g *Cyclopentanon* werden unter Kühlung auf -70° mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei Violettfärbung auftritt. Man kühlt über Nacht mit Eis/Kochsalz und bewahrt 2 Tage bei Raumtemp. auf. Dann wird der Kristallbrei mit Eiswasser verrieben und unter Nachwaschen mit Methanol abgesaugt. Aus Butanol oder Eisessig kristallisieren gelbbraune Nadeln vom Zers.-P. 155°. Ausb. 5.3 g.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}$ (298.0) Ber. C 44.33 H 2.71 Cl 47.59 Gef. C 44.61 H 2.80 Cl 47.25

2.6-Bis-[3.3-dichlor-allyliden]-cyclohexanon-(1) (II): 5 g *β,β-Dichlor-acrolein* und 2 g *Cyclohexanon* werden wie zuvor mit 0.7 ccm konz. Schwefelsäure behandelt. Ausb. 4.8 g orangefarbene Nadeln vom Schmp. 116°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$ (312.0) Ber. C 46.19 H 3.22 Cl 45.46 Gef. C 46.41 H 3.40 Cl 45.57

1.1-Dichlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) (III): Eine Mischung von 2.5 g *β,β-Dichlor-acrolein* und 2.3 g *Acetophenon* wird unter starker Kühlung tropfenweise mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Das nach 2 Tagen fest gewordene Produkt wird mit Eiswasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 4 g schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 76°.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ (227.2) Ber. C 58.19 H 3.55 Cl 31.21 Gef. C 58.01 H 3.63 Cl 31.15

2-[3.3-Dichlor-allyliden]-indanon-(1) (IV): 5 g *β,β-Dichlor-acrolein* und 2.7 g *Indanon-(1)* werden in wenig Eisessig gelöst und mit der Eisessiglösung von 0.5 ccm Piperidin versetzt. Das nach 4 Tagen abgeschiedene Reaktionsprodukt wird mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus Äthanol oder Eisessig umkristallisiert. Ausb. 4 g gelbe Kristalle vom Schmp. 156°.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ (239.1) Ber. C 60.28 H 3.37 Cl 29.66 Gef. C 60.75 H 3.50 Cl 29.94

¹⁰⁾ Ergänzte Vorschrift nach E. und M. LEVAS, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 521 [1951]; Ann. Chimie [12] **7**, 719 [1952].

1.1.9.9-Tetrachlor-4.6-diphenyl-nonatetraen-(1.3.6.8)-on-(5) (V): 3.75 g β,β -Dichlor-acrolein und 3.15 g *symm. Diphenylaceton* werden mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Nach der Behandlung mit Eiswasser wird das harzige Produkt in Äther aufgenommen, der Äther i. Vak. verdampft und der schmierige Rückstand mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.5 g hellgelbe Nadeln; Schmp. 114.5° (aus Methanol).

$C_{21}H_{14}Cl_4O$ (424.2) Ber. C 59.46 H 3.33 Cl 33.45 Gef. C 59.64 H 3.53 Cl 33.45

1.2-Dichlor-4-[3.3-dichlor-allyliden]-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (VI): 1.25 g β,β -Dichlor-acrolein, 1.65 g *1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)* und 2.5 ccm konz. Schwefelsäure werden so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. schlämmt man den harzigen Kristallbrei mehrmals mit Eiswasser auf und saugt ab. Ausb. 2 g vom Schmp. 147° (aus Methanol).

$C_8H_2Cl_4O_2$ (271.9) Ber. C 35.34 H 0.74 Cl 52.16 Gef. C 35.64 H 1.13 Cl 51.23

3-Phenyl-4-[3.3-dichlor-allyliden]-isoxazolon-(5) (VII): 5 g β,β -Dichlor-acrolein werden mit 3.2 g *3-Phenyl-isoxazolon-(5)* 3 Stdn. auf 70° erhitzt. Die Mischung färbt sich dabei rot und wird allmählich fest. Man kocht mit Methanol aus und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig oder Propanol um. Ausb. 3.7 g braune, glänzende Blättchen, Schmp. 157°.

$C_{12}H_7Cl_2NO_2$ (268.1) Ber. C 53.77 H 2.63 N 5.22 Gef. C 53.90 H 2.68 N 5.29

1-Oxo-2-[3.3-dichlor-allyliden]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VIII): 2.5 g β,β -Dichlor-acrolein und 3 g *Tetralon-(1)* werden in einem Eis/Kochsalz-Bad vorsichtig mit 0.6 ccm konz. Schwefelsäure vermischt. Bei Raumtemp. erstarrt der Kolbeninhalt in kurzer Zeit. Man läßt noch 2 Tage stehen und arbeitet mit Eiswasser auf. Ausb. 4.2 g gelbe Nadeln aus Benzin oder Methanol; Schmp. 95°.

$C_{13}H_{10}Cl_2O$ (253.1) Ber. C 61.68 H 3.98 Cl 28.02 Gef. C 61.66 H 4.14 Cl 27.84

2-[3.3-Dichlor-allyliden]-indandion-(1.3) (IX): 2.5 g β,β -Dichlor-acrolein werden mit 2.9 g *Indandion-(1.3)* einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, worauf die dunkelrote Schmelze beim Abkühlen erstarrt. Ausb. 1.1 g hellbraune Kristalle aus Eisessig oder Äthanol; Schmp. 146°.

$C_{12}H_6Cl_2O_2$ (253.0) Ber. C 56.94 H 2.37 Cl 28.14 Gef. C 57.29 H 2.57 Cl 28.03

10-[3.3-Dichlor-allyliden]-anthron-(9) (X): 2.5 g β,β -Dichlor-acrolein werden mit 3.4 g *Anthron* in wenig Methanol kurze Zeit auf 85° erwärmt, wobei sich alles löst und die Mischung sich orange färbt. Nach 8-tägigem Stehenlassen ist die Mischung erstarrt; Ausb. 4 g feine, dunkelgraue Nadeln aus Eisessig; Schmp. 142°.

$C_{17}H_{10}Cl_2O$ (301.2) Ber. C 67.79 H 3.35 Cl 23.55 Gef. C 67.80 H 3.61 Cl 23.60

1.8-Dioxo-9-[2.2-dichlor-vinyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-xanthen (XIa): 1.8 g β,β -Dichlor-acrolein und 1.1 g *Dihydroresorcin* werden gut vermischt und vorsichtig erwärmt, wobei eine heftige Reaktion stattfindet. Ausb. 1.5 g Kristalle vom Schmp. 205°, nach Umkristallisation aus Essigester und Vak.-Subl. bei 0.1 Torr.

$C_{15}H_{14}Cl_2O_3$ (313.2) Ber. C 57.53 H 4.57 Cl 22.65 Gef. C 57.44 H 4.49 Cl 22.79

1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-[2.2-dichlor-vinyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-xanthen (XIb): 2.4 g β,β -Dichlor-acrolein werden mit 2.8 g *Dimedon* durch vorsichtiges Erwärmen in 3 ccm Methanol zur Reaktion gebracht, wobei alles in Lösung geht. Man erhitzt noch 3 Stdn. unter Rückfluß, worauf sich beim Abkühlen harte, durchsichtige Blättchen abscheiden. Ausb. 0.7 g vom Schmp. 161° (aus viel Methanol).

$C_{19}H_{22}Cl_2O_3$ (369.3) Ber. C 61.79 H 6.00 Cl 19.22 Gef. C 61.81 H 5.88 Cl 19.22

1-Phenyl-3-methyl-4-[3.3-dichlor-allyliden]-pyrazolon-(5) (XII): Eine Mischung von 1.2 g β,β -Dichlor-acrolein und 1.7 g *1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)* wird langsam auf 80° erwärmt.

Nach 45 Min. läßt man abkühlen und bringt das rote Harz durch Reiben mit Äthanol zur Kristallisation. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Essigester sind 0.9 g rötlichviolette Kristalle vom Schmp. 122–123° erhältlich.

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$ (281.1) Ber. Cl 25.22 N 9.96 Gef. Cl 24.53 N 9.70

Aus dem in Äthanol unlöslichen Rückstand lassen sich durch Extraktion mit Propanol 0.4 g eines dunkelroten, watteartigen Produktes isolieren; Schmp. 245° (Zers.).

$C_{23}H_{18}N_4O_2$ (382.3) Ber. C 72.28 H 4.74 N 14.66 O 8.37
Gef. C 71.74 H 4.80 N 14.70 O 8.64

5-Oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (XIIIa): 7 g (0.056 Mol) β,β -Dichloracrolein werden mit 2.8 g Dimedon (0.02 Mol) in 4 ccm Methanol wie oben zur Reaktion gebracht. Man hält die HCl-Entwicklung etwa 20 Min. in Gang, worauf das ölige Reaktionsprodukt beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton ergibt die Vak.-Sublimation bei 100° Badtemp./0.1 Torr 1.3 g gelbliche Nadeln; Schmp. 93°.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.73 H 6.30 Gef. C 68.69 H 6.42

Aus der Mutterlauge von XIb ließen sich nach Abtrennung einer Zwischenfraktion 0.4 g desselben Produktes isolieren, die aus Methanol umkristallisiert wurden.

2-Hydroxy-5-oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (XIV): 1 g XIIIa und 1 g Ammoniumacetat werden in 4 ccm Eisessig 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Methanol oder viel Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.8 g farblose Nadeln; Schmp. 276°.

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2) Ber. C 69.16 H 6.86 N 7.36 Gef. C 68.90 H 7.08 N 7.36

KARL BRÄNDLE, MARTIN SCHMEISSER und WOLFGANG LÜTTKE

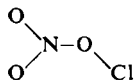
Infrarot-Spektrum und Struktur des NO_3Cl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. Dr. K. W. Merz zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Analyse des Infrarotspektrums der gasförmig aufgenommenen Substanz NO_3Cl ergibt, daß dieser die Struktur



zukommt, wobei die O_2NO -Gruppe mit Sicherheit, wahrscheinlich aber das ganze Molekül eben gebaut ist.

Nachdem kürzlich die Substanz NO_3Cl unabhängig von H. MARTIN und T. JACOBSEN¹⁾, sowie von M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE²⁾ erstmals in reiner

¹⁾ Angew. Chem. 67, 524 [1955]; Z. physik. Chem. N. F. 17, 375 [1958].

²⁾ Angew. Chem. 69, 780 [1957].