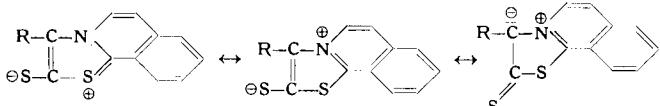


1.3-Dipolare Addition mit einem N-methylen-aktiven Cyclimmoniumsalz

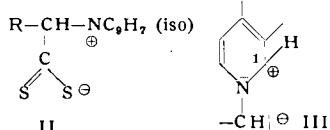
Von Prof. Dr. F. K RÖHNKE
und Dipl.-Chem. H. STEUERNAGEL
Chemisches Institut der Universität Gießen

Bei der Einwirkung von CS_2 auf Benzyl-isochinoliniumsalz in alkalischer Lösung hatten wir¹⁾ ein rotes Betain erhalten, dem u. a. nach Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum Formel I zukommt.



I ($R = p$ -Chlorphenyl-, p -Cyanphenyl- oder p -Nitrophenyl- oder auch Styryl-)

Wir hatten dabei als Zwischenprodukt II angenommen



Nach dem von R. Huisgen²⁾ gefundenen Prinzip der 1.3-dipolaren Addition ist es indessen möglich, daß in einem Schritt CS_2 an III herangeht, das danach allgemein mit geeigneten ungesättigten Verbindungen reagieren sollte.

Wir fanden³⁾, daß in Carbeniat-Zwitterionen⁴⁾ oder Pyridinium-Yilden wie III die nucleophile Reaktivität des Carbanions analoger Betaine in der Reihe Pyridinium-, Isochinolinium-, Benzothiazolium- abnimmt, die Positivierung des dem Stickstoff benachbarten Ring-C-Atoms („1“ in III) aber steigt. Es wäre deshalb nicht überraschend, wenn die in der Mitte der Reihe stehenden Isochinolinium-betaine des Typus III geeignete Substrate für die 1.3-dipolare Addition sind, während in vergleichbaren Pyridinium-betainen das Ring-C-Atom dafür zu wenig positiviert ist. Mit aktiven Doppelbindungen reagieren diese daher, wohl ausschließlich, im Sinne einer Michael-Addition mit folgender Pyridin-Abspaltung⁵⁾.

Prof. Dr. W. Lüttke, Freiburg/Br., danken wir für die Aufnahme des IR-Spektrums von I und für wertvolle Diskussionen, Prof. Dr. R. Huisgen, München, für sein freundliches Entgegenkommen.

Eingegangen am 18. Oktober 1960 [Z 12]

¹⁾ H. Steuernagel, Dissertation, Gießen 1960. — ²⁾ R. Huisgen in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“ Verband d. chem. Ind., Düsseldorf 1960, S. 73ff. — ³⁾ W. Friedrich, Dissertation, Gießen 1960. — ⁴⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 527 [1939]; Chem. Ber. 83, 253 [1950]. — ⁵⁾ W. Heffe 1952, zitiert bei F. Kröhnke u. W. Zecher, Chem. Ber., im Druck.

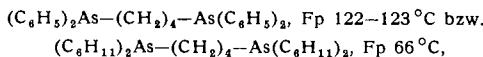
Über Alkali-organo-arsenide

Von Prof. Dr. K. ISSLEIB und Dr. A. TZSCHACH

Institut für anorganische Chemie der Universität Jena

Zur Darstellung von Kalium-diphenylarsenid wird Triphenylarsin und Kalium 4 bis 5 h in Dioxan erhitzt. Aus der intensiv roten Lösung kristallisiert $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan als rote, luftempfindliche, in Dioxan und Tetrahydrofuran gut lösliche Verbindung aus (71 % Ausb.). Mit Wasser entsteht daraus quantitativ Diphenylarsin. Diphenylarsin gibt mit metallischem Natrium in Dioxan gelbes, luftempfindliches $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan, welches aus der Lösung auskristallisiert und in Tetrahydrofuran gut löslich ist; mit Lithiumphenyl in Äther bildet es unter Metallierung quantitativ Lithium-diphenylarsenid. Die ätherlösliche, gelbe Substanz fällt mit Dioxan als Dioxanat ($\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan) aus. Um $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu gewinnen, war es erforderlich, Dicyclohexylarsin darzustellen. Durch Umsetzung des AsCl_3 mit 2 Mol Cyclohexyl-magnesiumchlorid konnte bei -20°C Dicyclohexyl-chlorarsin ($(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsCl}$), in guten Ausbeuten erhalten werden ($K_p 115-117^\circ\text{C}$, farbloses Öl, zersetzt sich in Licht und Wärme unter Braufärbung). Mit LiAlH_4 ist daraus in ätherischer Lösung Dicyclohexylarsin, $K_p 120-123^\circ\text{C}$, in 78 % Ausbeute als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit zu erhalten. $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsH}$ setzt sich mit überschüssigem CH_3J zum $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}] \text{J}$ ¹⁾ ($K_p 184^\circ\text{C}$) um. Mit Lithiumphenyl reagiert Dicyclohexylarsin zum Lithium-di-cyclohexylarsenid, das aus ätherischer Lösung als nahezu farblose, luftempfindliche Substanz auskristallisiert.

Die beschriebenen Alkaliarsenide sind sehr reaktionsfreudig. So konnten in sehr guten Ausbeuten aus 1,4-Dichlorbutan und $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ das



dargestellt werden.

Mit $\frac{1}{2} \text{ J}_2$ reagiert $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsLi}$ zum $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ($K_p 114-116^\circ\text{C}$). Aus $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CISi}(\text{CH}_3)_3$ wird $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($K_p 122-124^\circ\text{C}$), als farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeit mit lauchartigem Geruch erhalten.

Bei der Umsetzung der Alkaliarsenide mit Benzophenon in Tetrahydrofuran oder Dioxan entstehen intensiv blaue, äußerst luftempfindliche Lösungen, die sich als Metallketetyl-Lösungen erwiesen. Der Reaktionsmechanismus ist analog dem der Wechselwirkung der Alkaliphosphide mit Benzophenon²⁾.

Über die Umsetzung der Alkaliarsenide mit Schwermetallsalzen, mit anorganischen und organischen Säurechloriden sowie mit Epoxiden und Doppelbindungssystemen vom Typ des 1,1-Diphenyläthylens soll an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 31. Oktober 1960 [Z 10]

¹⁾ W. J. Jones, W. J. C. Dyke, G. Davies, G. C. Griffiths u. J. H. Webb, J. chem. Soc. [London] 1932, 2284. — ²⁾ K. Issleib u. A. Tzsachach, Chem. Ber. 92, 1397 [1959].

Reaktionen von N,N'-Thionyl-di-imidazol

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. K. WENDEL
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg

SOCl_2 reagiert bei Raumtemperatur in trockenem Tetrahydrofuran mit Imidazol im Molverhältnis 1:4 in nahezu quantitativer Ausbeute zu N,N'-Thionyl-di-imidazol (I). I ist eine kristallisierte Verbindung, die stark hygroskopisch ist und sich schon bei Raumtemperatur schnell zersetzt; Fp etwa 55°C unter teilweiser Zersetzung. Für die folgenden Reaktionen ist eine Isolierung von I nicht erforderlich, sondern man verwendet unmittelbar die Lösung von I in Tetrahydrofuran, die bei der Reaktion von SOCl_2 mit Imidazol nach Abfiltrieren des Imidazol-hydrochlorids erhalten wird.

I reagiert bei Raumtemperatur mit Alkoholen und Phenolen zu Estern der schwefeligen Säure (z. B. Dimentholester, 95 % Ausb.). Mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren entstehen bei Raumtemperatur unter SO_2 -Entwicklung in ausgezeichneten Ausbeuten N-Acyl-imidazole (z. B. Adipinsäure-diimidazolid, 99 % Ausb.; p-tert. Butyl-benzoyl-imidazol, 83 % Ausb.). I kann somit ebenso wie N,N'-Carbonyl-di-imidazol¹⁾, von dem es sich durch seine größere Reaktionsfähigkeit unterscheidet, als Reagens zur Synthese von Amiden und Estern von Carbonsäuren verwendet werden. — I reagiert ferner mit Sulfonsäuren zu N-Sulfuryl-imidazolen²⁾.

Eingegangen am 14. November 1960 [Z 14]

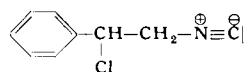
¹⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ²⁾ Vgl. H. A. Staab u. K. Wendel, Chem. Ber. (im Druck).

Darstellung von α,β -ungesättigten und β -Keto-isonitrilen

Von Dr. ILSE HAGEDORN und Dipl.-Chem. H. ETLING
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Im Laufe von Vorarbeiten für Synthesen des Lokalantibiotikums Xanthocillin^{1,2)} wurde ein Weg zur Darstellung von α,β -ungesättigten Isonitrilen gefunden.

Man reduziert ω -Formylamino-acetophenon (I) mit Natriumborhydrid zum Alkohol und spaltet aus der Formylamino-Gruppe Wasser ab. I. Ugi³⁾ hat gefunden, daß diese bei der Konstitutionsaufklärung von Xanthocillin einmalig angewandte Reaktion¹⁾ eine allgemeine Darstellungsmethode für Isonitrile ist. Behandelt man I mit POCl_3 in Pyridin nach Ugi, so erhält man β -Phenyl- β -chlor-äthylisonitril (II)



II, $K_p_{0,02}$ 70-72 °C, $\nu_{\text{NC}} = 2140 \text{ cm}^{-1}$, III, $K_p_{0,05}$ 55-56 °C, $\nu_{\text{NC}} = 2105 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$

Durch Abspaltung von HCl mit KOH in Petroläther entsteht aus II quantitativ Styrylisonitril (III).

