

synthetisiert. Alle beschriebenen Verbindungen konnten durch Hydrierung auf den gemeinsamen gesättigten Grundkörper — vom Fp 76 °C zurückgeführt werden. Als weitere Beweise wurden UV- und IR-Spektren sowie die Änderung der optischen Drehung mit der H₂-Aufnahme bei der Hydrierung von (–)-III zu (–)-IV und weiter über eine Zwischenstufe zu — herangezogen.

Eingegangen am 1. August 1961 [Z 135]

¹⁾ R. Riemschneider, S. Brenneke, D. Helm, H. Kampfer, O. Matzer, H. D. Otto u. K. D. Schneider, Chem. Ber. 89, 155, 2713 [1956]; Mh. Chemie 88, 1099 [1957]; 90, 518 [1959].

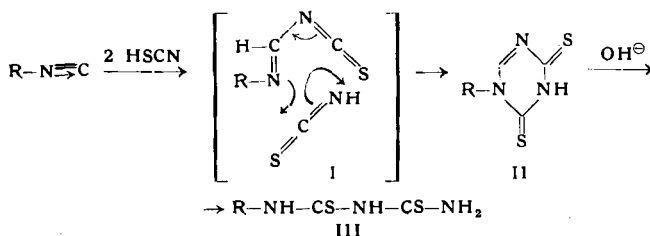
Triazin-Derivate aus Isonitrilen und Rhodanwasserstoffsäure

Von Doz. Dr. I. UGI und cand. chem. K. ROSENDAHL

Institut für Organische Chemie der Universität München

Beim Versuch, die Carbonsäure-Komponente der Passerini-Reaktion¹⁾ durch Rhodanwasserstoffsäure zu ersetzen, wurden direkte Reaktionen zwischen Isonitrilen und Rhodanwasserstoffsäure beobachtet²⁾.

Wir fanden nun, daß Isonitrile sich bei –20 °C in ätherischer Lösung mit Rhodanwasserstoffsäure rasch zu 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-2.4-dithioketo-1.3.5-triazinen (II) umsetzen, die sich aus der Reaktionslösung kristallin abscheiden. Die Konstitution geht aus der alkalischen Hydrolyse zu Dithiobiuret-Derivaten (III) hervor.



- | | |
|---|-----------------------|
| a) R = 1-C ₃ H ₇ – | (82 %; Fp 188–190 °C) |
| b) R = C ₆ H ₁₁ – | (78 %; Fp 202–203 °C) |
| c) R = C ₆ H ₅ –CH ₂ – | (81 %; Fp 170–172 °C) |
| d) R = C ₆ H ₅ – | (74 %; Fp 186–188 °C) |
| e) R = p-CH ₃ –C ₆ H ₄ – | (83 %; Fp 181–184 °C) |

Die Bildung von II vollzieht sich wahrscheinlich durch cyclische 1.4-Addition von Rhodanwasserstoffsäure an das Rhodanwasserstoffsäure- α -Addukt des Isonitrils (I).

Eingegangen am 24. August 1961 [Z 136]

¹⁾ M. Passerini, Gazz. chim. Ital. 61, 964 [1931] u. vorangehende Mitteil. — ²⁾ I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 94, 2229 [1961].

Pyrolytische Redoxreaktionen mit Benzoin

Von Prof. Dr. F. FEIGL

Laboratório da Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro (Brasilien)

Pyrolytische Hydrolysen und Ammonolysen von organischen Verbindungen bei Erhitzung mit wasser- bzw. ammoniakabspaltenden Verbindungen sowie pyrolytische Oxydationen durch MnO₂ oder geschmolzenes Benzoylperoxyd sind neuerdings in der organischen Tüpfelanalyse mehrfach verwendet worden¹⁾. Es wurde gefunden, daß geschmolzenes Benzoin (Fp 137 °C) bei 150 bis 240 °C als Wasserstoff-Donator fungieren und pyrolytische Reduktionen von organischen Verbindungen herbeiführen kann. Dieser Effekt ist leicht erkennbar, wenn flüchtige Spaltprodukte entstehen, die in der Gasphase nachweisbar sind. Als Beispiele seien nachfolgende Verbindungen angeführt, die in mg-Mengen unter Abspaltung der in Klammern angegebenen Verbindungen reagieren:

Cystin (H ₂ S)	Hexachlorcyclohexan, Lindan (HCl)
Hexamethylentetramin (NH ₃)	Diacetyldioxim (NH ₃)
Nitroguanidin (HNO ₂)	p-Amino-bromacetophenon (HBr)
Nitroharnstoff (HNO ₂)	p-Trifluormethyl-benzoesäure (HF)
Hexahydro-1.3.5-trinitrotriazin, Hexogen (HNO ₂)	Phenylsemicarbazid (C ₆ H ₅ NH ₂)
Dibutylsulfon (SO ₂)	Carbanilid (C ₆ H ₅ NH ₂)
Trional (SO ₂)	Dicyandiamid (HCN)
Thio-Michlers Keton (H ₂ S)	1-Rhodan-2.4-dinitrobenzol (H ₂ S)
Thiobarbitursäure (H ₂ S)	Quecksilberphenylacetat (CH ₃ COOH)
Äthylenthioharnstoff (H ₂ S)	Quecksilberphenylnitrat (HNO ₂)
p-Hydroxy-azobenzol (C ₆ H ₅ NH ₂)	Quecksilbercyanid (HCN)

Ferner wurde festgestellt, daß nach Verschmelzen von Anthrachinon mit Benzoin und anschließender Alkalisierung mit Lauge eine rote Lösung entsteht; es ist demnach eine Reduktion von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon²⁾ eingetreten.

Bei Erhitzen von Benzaldehyd mit Quecksilbercyanid auf 150 bis 180 °C entsteht Cyanwasserstoff. Offenbar erfolgt an der Oberfläche des Cyanids die katalytisch beschleunigte Kondensation des Aldehyds zu Benzoin und anschließend dessen Redoxreaktion mit Quecksilbercyanid unter Abspaltung von Blausäure.

Über die Verwendung von pyrolytischen Redoxreaktionen mit geschmolzenem Benzoin in der organischen Tüpfelanalyse wird berichtet werden.

Eingegangen am 28. August 1961 [Z 137]

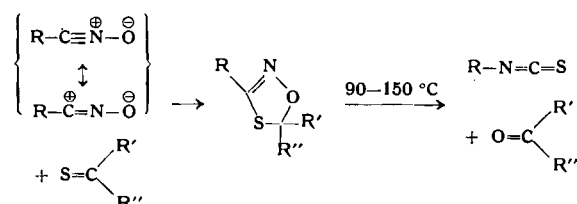
¹⁾ Vgl. F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis, 6. Aufl., Abschn. 4 u. 5; Elsevier Publ. Comp., New York 1961. — ²⁾ E. Grandmougin, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3563 [1906].

1.3-Dipolare Additionen der Nitriloxyle an CS-Doppelbindungen

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. W. MACK und E. ANNESER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Nitriloxyle vereinigen sich mit der CS-Doppelbindung von Thioketonen, Thioncarbonsäureestern, Thionkohlsäureestern, Dithiocarbonsäureestern und Trithiokohlensäureestern zu Derivaten des 1.4.2-Oxathiazols (Tabelle 1). Zweckmäßig bereitet man die Nitriloxyle *in situ* derart, daß man in die ätherische Lösung äquimolarer Mengen eines aromatischen Hydroxamsäurechlorids und der Schwefel-Verbindung langsam Triäthylamin einrührt. Aceto- und Propio-nitriloxyl sind aus primären Nitroalkanen zugänglich¹⁾. Eine niedrige Stationärkonzentration des Nitriloxyls hält dessen Dimerisation zum Furoxan in Schranken.



R-CNO	R'-CS-R''		1.4.2-Oxathiazol	
R =	R' =	R'' =	% Ausb.	Fp
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	65	110 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -O	C ₆ H ₅ -O	92	77–79 °C
C ₆ H ₅	α -Naphthyl	CH ₃ -S	46	107–108 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	HO ₂ C-CH ₂ -S	94	116 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	HO ₂ C-CH ₂ -S	84	95–96 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -S	C ₆ H ₅ -S	94	82–83 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	60	104–105 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -O	16	96–97 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	α -Naphthyl	CH ₃ -S	86	143–144 °C
CH ₃	α -Naphthyl	CH ₃ -S	49	85–86 °C
C ₂ H ₅	α -Naphthyl	CH ₃ -S	31	67–68 °C

Tabelle 1. Darstellung von 1.4.2-Oxathiazolen durch 1.3-Dipolare Addition von Nitriloxiden an Komponenten mit CS-Doppelbindung

Die neuen 1.4.2-Oxathiazole wurden analysiert und spektral gekennzeichnet. Wir identifizierten I, R = R' = R'' = C₆H₅ mit einem Präparat, das aus Thio-benzhydroxamsäure und Benzophenon-dichlorid bereitet wurde. Das einzige beschriebene 1.4.2-Oxathiazol-Derivat scheint die 2-Phenyl-5-imino-Verbindung²⁾ zu sein. Bei 90–150 °C erleiden alle Verbindungen der Tabelle 1 mit Ausnahme der ersten eine glatte exotherme Spaltung in Senföle und das Sauerstoff-Analogon der Ausgangs-Thiocarbonylverbindung. Die Wanderung von R an den Stickstoff dürfte mit der Eliminierung synchron ablaufen, da sich ein Thioketo-azen als Zwischenstufe nicht abfangen ließ.

Auch Thionamide treten mit Nitriloxiden zusammen, jedoch schließt sich hier bereits bei Raumtemperatur die erwähnte Spaltung an. Aus N-Dimethyl-thiobenzamid und p-Nitro-benzonitriloxyl erhält man 87 % p-Nitro-phenylsenföle und 90 % N-Dimethyl-benzamid, während N-Phenyl-N'-methyl-thioharnstoff mit Benzonitriloxyl 80 % Phenylsenföle und 85 % N-Phenyl-N'-methyl-harnstoff liefert.

Weitere 1,3-Dipolare Additionen der Nitriloxyside geben Alkene und Alkine³⁾, Carbonyl-Verbindungen⁴⁾, Schiff-Basen⁵⁾ und Nitrile⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung des Arbeitsprogramms zu Dank verbunden.

Eingegangen am 8. September 1961 [Z 138]

¹⁾ T. Mukaiyama u. T. Hoshino, J. Amer. chem. Soc. 82, 5339 [1960]. — ²⁾ C. Musante, Gazz. chim. Ital. 68, 331 [1938]. — ³⁾ Zahlreiche Arbeiten von A. Quilico; zuletzt N. Barbulescu, P. Grünanger, M. R. Langella u. A. Quilico, Tetrahedron Letters 1961, 89. — ⁴⁾ R. Huisgen u. W. Mack, Tetrahedron Letters 1961, im Druck. — ⁵⁾ R. Huisgen u. W. Mack, unveröffentlicht. — ⁶⁾ R. Huisgen, W. Mack u. E. Anneser, Tetrahedron Letters 1961, im Druck.

Fluor-Verbindungen des zweiwertigen Vanadins

Von Dr. H. J. SEIFERT

und Dipl.-Chem. B. GERSTENBERG

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Gießen

Versuche, durch Reaktion von HF mit VCl_2 ¹⁾ bzw. VH_2 ²⁾ bei etwa 400 °C wasserfreies VF_2 zu erhalten, führten zu H_2 und VF_3 . Wir erhielten nun durch kathodische Reduktion von in Flußsäure gelöstem V_2O_5 metastabile, violette Lösungen des zweiwertigen Vanadins, aus denen sich beim Einengen im Vakuumexsikkator Hydrate des VF_2 ausschieden, deren Zusammensetzung sich mit der Konzentration der Flußsäure änderte. Die elektrolytische Reduktion geschah unter Schutzgasatmosphäre in einem Polyäthylen-Gefäß mit einer Hg-Kathode; der Kathodenraum war von der Kohleanode durch ein Al_2O_3 -Diaphragma getrennt. Die angelegte Spannung betrug 8 bis 10 Volt.

Geht man von einer nahezu neutralen Lösung des Pentafluorids aus, so fällt beim Erreichen der zweiwertigen Stufe ein blau-violetter Kristallgries von $\text{VF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus (der Vanadin-Gehalt der Ausgangslösung darf höchstens 5 % betragen). Er ist nur in verd. Säuren löslich. Beim Erhitzen im Vakuum auf 100 °C entsteht grünes, röntgenamorphes Monohydrat; bei 200 °C sind noch 0,5 Mol H_2O enthalten.

Enthalten die reduzierten Lösungen freie Flußsäure, so entstehen saure Fluorid-Hydrate der allgem. Zusammensetzung $\text{VF}_2 \cdot x\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 1$ bis 5. Bei einer Flußsäure-Konzentration von mindestens 10 % erhält man das wasserlösliche, violette $\text{VF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dessen Pulveraufnahme die gleiche Linienfolge zeigt wie das analoge $\text{NiF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³⁾. Diese Verbindungen zersetzen sich im Vakuum schon ab 100 °C.

Prof. Dr. P. Ehrlich, Gießen, möchten wir für freundliche Unterstützung danken.

Eingegangen am 11. September 1961 [Z 139]

¹⁾ H. J. Emeléus u. V. Gutmann, J. chem. Soc. [London] 1949, 2979. — ²⁾ Dipl.-Arb. H. J. Seifert, Gießen 1955, unveröffentlicht. — ³⁾ F. Edminster u. H. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 42, 2423 [1920].

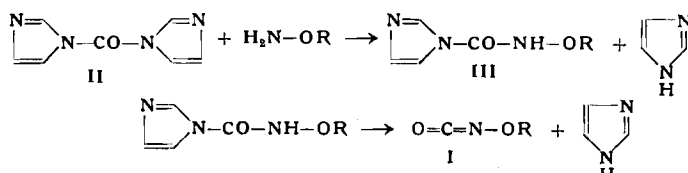
Neuer Verbindungstyp der Isocyanursäure-Reihe

Von Doz. Dr. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. W. BENZ

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

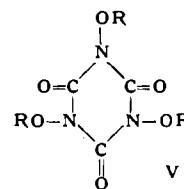
Trotz einiger älterer Darstellungsversuche¹⁾ sind bisher weder das Monoxim des Kohlendioxyds $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ noch seine Alkyl- oder Aryl-Derivate $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{OR}$ (I) mit Sicherheit bekannt. Diese Verbindungen, die wie die Isocyanate die additionsfähige Gruppierung $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$ enthalten würden, interessierten uns wegen der für sie zu erwartenden großen Reaktivität.

In Analogie zu der kürzlich von uns beschriebenen Synthese von Isocyanaten²⁾ hofften wir, eine Verbindung des Typs I zu erhalten, als wir N,N'-Carbonyl-di-imidazol (II) im Molverhältnis 1:1 mit O-Benzylhydroxylamin zu dem Zwischenprodukt III umsetzten, von dem wir erwarteten, daß es bei höherer Temperatur in die Verbindung I ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) und Imidazol dissoziieren würde:



III ist eine kristallisierte Verbindung, deren Struktur durch Analyse, Infrarot-Spektrum und Aminolyse mit Cyclohexylamin zu $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (IV, 90 % Ausbeute) sichergestellt ist; sie geht in der Tat bei etwa 90 °C unter Freisetzung von Imidazol in eine Verbindung über, deren Analyse der gesuchten Verbindung I ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) entspricht.

Das Molgewicht der erhaltenen Verbindung (Fp 241,5–242 °C) ist jedoch das des Trimeren (ber. 447, gef. 467). Die Verbindung ist ein 1,3,5-Trialkoxy-2,4,6-trioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (V, $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); es handelt sich also um ein Derivat der Isocyanursäure, von der uns bisher keine Verbindungen mit zusätzlichen Sauerstoff-Funktionen an den Stickstoffatomen bekannt gewesen sind. V wird durch Na in Äthanol zu Cyanursäure reduziert. Beim Erhitzen mit Cyclohexylamin entsteht der Benzoxymarnstoff IV; ob diese Reaktion über eine Dissoziation des Trimeren in das monomere I zustandekommt, wird noch zu klären versucht.



Eingegangen am 19. September 1961 [Z 142]

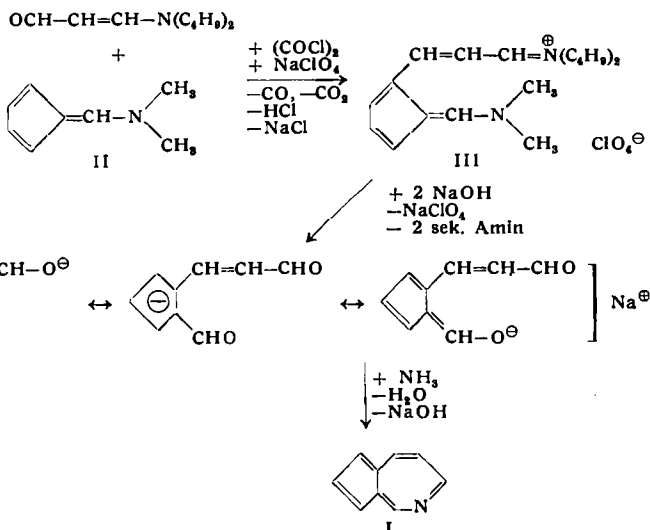
¹⁾ Siehe L. W. Jones u. L. Neuffer, J. Amer. chem. Soc. 39, 652 [1917]. — ²⁾ H. A. Staab u. W. Benz, Angew. Chem. 73, 66 [1961]; Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

5-Aza-azulen

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. M. KREUDER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Bicyclische Azulene mit einem Heteroatom im 7-Ring wurden bisher nicht bekannt. Wir erhielten das 5-Aza-azulen I auf folgendem Weg: Aus 6-N,N-Dimethylamino-fulven¹⁾ (II) und N,N-Dibutylamino-acrolein in Gegenwart von Oxalylchlorid entsteht das Im-



monium-Salz²⁾ III (orange Nadeln, Fp 176–178 °C) dessen alkalische Hydrolyse zu dem Natriumsalz des 6-Hydroxy-fulven 2-propen-1'-al-3' (IV) führt. Dieses liefert beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung mit Ammoniak unmittelbar das bicyclische System I, das dabei in violetten, wasserlöslichen Blättchen vom Fp 34–35 °C in 77 % Ausbeute anfällt. I bildet ein Pikrat vom Fp 203–204 °C. Das Spektrum von I gleicht dem des Azulens, besonders in seiner Strukturierung, doch sind die Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet gegenüber denen des carbocyclischen Systems um ca. 35 m μ hypsochrom verschoben (λ_{max} 652 (2,05), 623 (2,02) 593 (2,39), 568 (2,38), 547 (2,46), 527 (2,40), 509 (2,34) m μ (log ϵ)³⁾). I ist in seinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser beständig. In Substanz dagegen nur in inerte Atmosphäre. I ist stark basisch und löst sich in verd. Säuren unter Salzbildung mit roter Farbe. Mit Natronlauge läßt sich die Base aus ihren Salzen unverändert zurückgewinnen. Erwartungsgemäß bewirkt die Protonierung des Stickstoffs in I — ebenso wie elektronegative Substituenten in 5- bzw. 7-Stellung des Azulens — eine hypsochrome Verschiebung (27 m μ) der Absorptionsmaxima.

Eingegangen am 15. September 1961 [Z 140]

¹⁾ H. Meerwein u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 [1961]. — ²⁾ K. Hafner, Angew. Chem. 72, 574 [1960]. — ³⁾ Bevor die Substanz bekannt war, wurde von H. Kuhn für den Übergang vom Azulen zum 5-Aza-Derivat eine hypsochrome Verschiebung von 38 m μ und zu dessen protonierter Stufe eine solche von 58 m μ vorausgesagt.