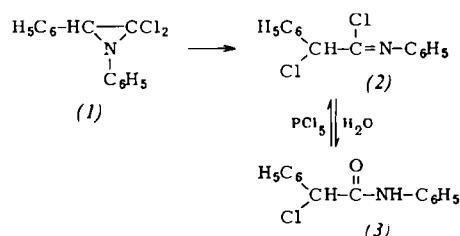


einer Mikrodestillationsapparatur N-Phenyl- α -phenyl- α -chloracetamidoylchlorid (2), $K_p = 146$ bis $148\text{ }^{\circ}\text{C}/0,2\text{ Torr}$. Man muß sehr schnell destillieren, und die Destillationssäule muß kurz sein; anderenfalls verkohlt das Produkt. Hydrolyse des ölichen Destillates ergab mit 95 % Ausbeute α -Chlor- α -phenylacetanilid (3). Dessen Behandlung mit PCl_5 führt zu (2) zurück. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen einer Verunreinigung (zwei zusätzliche Banden im IR-Spektrum), die sich durch Destillation nicht entfernen ließen.

Das IR-Spektrum von (2) enthält eine Bande bei 1680 cm^{-1} . Sie liegt im Gebiet der Imidchlorid-Absorption (N-Methylbenzimidoylchlorid: 1678 cm^{-1}). Die Bande bei 737 cm^{-1} , die Fields und Sandri [4] der CCl_2 -Gruppe des Dichloraziridins zuschrieben, ist im Spektrum des rohen Acetamidoylchlorids noch zu erkennen, fehlt aber im Spektrum des destillierten Produktes.

1,3-Diaryl-2,2-dichloraziridine lagern sich in Wasser in α -Chlor- α -phenylacetanilide um [4,5]. Imidchloride vom Typ (2) könnten dabei Zwischenprodukte sein.



Ein eingegangen am 27. Mai 1963 [Z 513]

[1] E. Vogel u. H. Kiefer, unveröffentlicht. Vgl. E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962).

[2] W. E. Parham, C. G. Fritz, R. W. Soeder u. R. M. Dodson, J. org. Chemistry 28, 577 (1963).

[3] J. Sonnenberg u. S. Winstein, J. org. Chemistry 27, 748 (1962).

[4] E. K. Fields u. J. M. Sandri, Chem. and Ind. 1959, 1216.

[5] A. G. Cook u. E. K. Fields, J. org. Chemistry 27, 3686 (1962).

Einfache Synthese von Alkoxy-cyclopropanen

Von Doz. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. J. Paust

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Alkoxy-cyclopropane (1) erhielten wir in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Dichlormethyl-alkyläthern [1] in Olefinen bis zum positiven Gilman-Test mit (ätherischem) Methylolithium. Das Methylolithium muß aus Methyljodid hergestellt sein, d.h. Lithiumjodid enthalten.

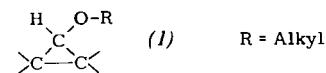
Tabelle 1. Alkoxy-cyclopropane ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{n-C}_6\text{H}_{13}$)

Olefin	$^{\circ}\text{C}$	Produkt	% Ausb. R	% Ausb. R'
Isobuten	-10	1,1-Dimethyl-2-alkoxy-cyclopropan	55	79
Cyclohexen	+25	exo/endo-7-Alkoxy-norcaran [a]	32	36
	-10		32	
trans-Buten-(2)	-10	trans-1,2-Dimethyl-3-alkoxycyclopropan	52	
cis-Buten-(2)	-10	exo/endo-cis-1,2-Dimethyl-3-alkoxycyclopropan [b]	49	
Butadien	-5	exo/endo-1-Vinyl-2-alkoxycyclopropan	65	76
Cyclopentadien	-5	exo/endo-6-Alkoxy-bi-cyclo-[3.1.0]-hexen-(2) [b]	50	65

[a] exo-Addukt in größerer Ausbeute (NMR-Spektren).

[b] endo-Addukt in größerer Ausbeute (NMR-Spektren).

Sehr wahrscheinlich wird ein Chloratom des Dichlormethyl-alkyläthers nucleophil gegen Jod ausgetauscht, worauf mit Methylolithium ein Halogen-Metall-Austausch zum Lithium-chlormethyl-alkyläther folgt und dann der Zersfall zu Alkoxycarben und Lithiumchlorid. Das Carben addiert sich anschließend an die olefinische Doppelbindung [2].



Die Cyclopropan-Bildung vollzieht sich stereospezifisch als cis-Addition.

Beispiel: Darstellung von 1-Vinyl-2-n-hexoxy-cyclopropan. Zu 18,5 g (0,1 Mol) Dichlormethyl-n-hexyl-äther in 100 ccm Butadien tropfte man bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 2 Stdn. 0,14 Mol ätherisches Methylolithium (aus Methyljodid, 1,2 n Lösung). Nach Hydrolyse mit 100 ccm Wasser trennte man die ätherische Schicht ab, wusch gründlich mit Wasser und trocknete über Calciumchlorid. Durch Destillation erhielt man 12,7 g 1-Vinyl-2-n-hexoxy-cyclopropan, $K_{p65} 122\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Isomerenverhältnis $\approx 1,3:1$).

Ein eingegangen am 27. Mai 1963 [Z 517]

[1] H. Gross et al., Chem. Ber. 94, 544 (1961).

[2] Vgl. U. Schöllkopf et al., Tetrahedron Letters (London) 1962, 241.

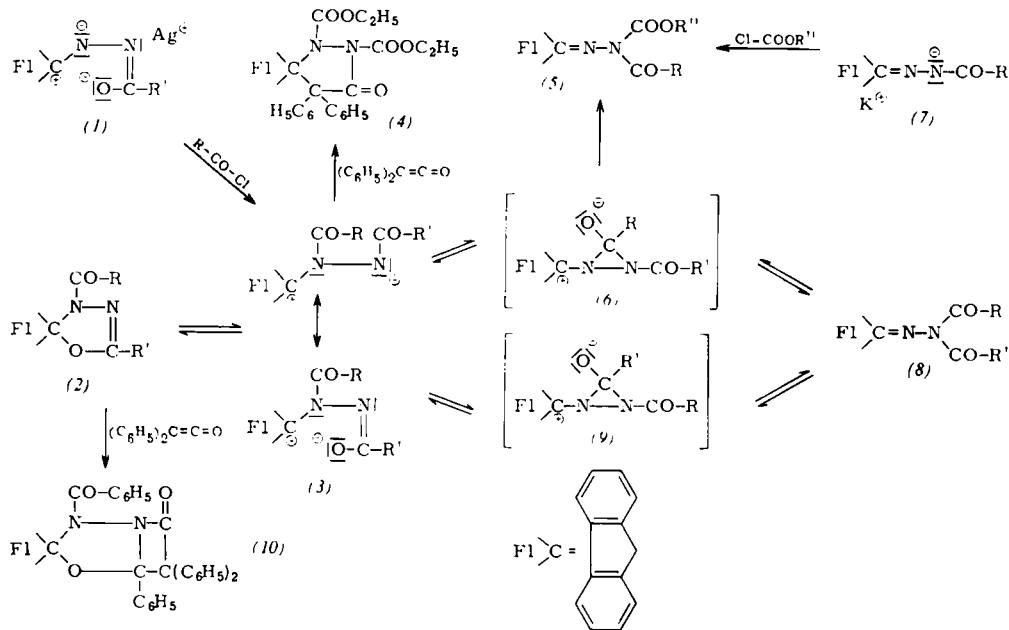
Die Isomerie der 1,3,4-Oxdiazoline

Von Priv.-Doz. Dr. E. Fahr, Dipl.-Chem. K. Döppert und Dr. F. Scheckenbach

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die aus Diazofluoren und α, α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen [1,2] sowie durch Umsetzen der Silbersalze (1) mit Acylchloriden [3] darstellbaren 1,3,4-Oxdiazoline (2) zeigen eine neuartige Form der Ring-Ketten-Isomerie. So geben die im festen Zustand als Oxdiazoline (2a) vorliegenden, aus Diazofluoren und Azodicarbonsäureestern entstehenden Substanzen in Lösung ein von der DK des Lösungsmittels abhängiges Gleichgewicht zwischen der Oxdiazolin-Form (2a) und der Azomethin-imin-Form (3a) [4] (für $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$ in Dichlormethan/n-Heptan isosbestische Punkte bei 242 und 263 μm ; spezifische Bandenlagen im IR (CCl_4): Oxdiazolin-Form 5,85 und 5,98 μ , Azomethin-imin-Form 5,62, 5,74, 6,08 μ). Mit zunehmender DK des Lösungsmittels verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Azomethin-imin-Form, die z.B. mit Diphenylketen als (4) abgefangen werden kann. Oberhalb $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt die irreversible Umwandlung in die Hydrazodicarbonsäureester (5a), die vermutlich über den Zwischenzustand (6) abläuft [5]. Die aus (1a) und Acetylchlorid sowie (1b) und Chlorkohlensäure-äthylester zugänglichen Oxdiazoline (2b) und (2c) lagern sich gleichfalls irreversibel in das aus (7a) und Chlorkohlensäure-äthylester darstellbare (5b) um. Anders verläuft dagegen die Isomerisierung von (2d) (dargestellt aus (1b) und Acetylchlorid), das sich beim Erwärmen reversibel über (3b) und (6) in das durch Umsetzen von (7a) mit Acetylchlorid zugängliche Hydrazon (8a) umlagert. (8a) geht bei Raumtemperatur langsam wieder in (2d) über. Bei (2e) führt die Umlagerung über (3c) \rightarrow (6) \rightarrow (8b) \rightarrow (9) \rightarrow (3d) zu (2f), das selbst in der Schmelze nicht isomerisiert. (2e) läßt sich aus (1b) und Benzoylchlorid, (2f) aus (1c) und Acetylchlorid darstellen. (8b) ist so instabil, daß es sich bei der Darstellung aus (7b) und Acetylchlorid sofort in (2f) umlagert. (2g) ist sehr beständig. Nur in der Schmelze bildet sich in geringem Maße die Azomethin-imin-Form (3e). Diphenylketen addiert sich an (2g) zu (10), das bei der Alkali-Behandlung (2g) zurück liefert.

Das verschiedenartige Verhalten des Silber- und des Kaliumsalzes der Monoacylhydrazone bei der Acylierung ist, wie die IR-spektroskopische Untersuchung der Salze gezeigt hat,



- (1a): $\text{R}' = \text{OC}_2\text{H}_5$; (2a): $\text{R} = \text{R}' = \text{OR}''$; (3a): $\text{R} = \text{R}' = \text{OR}''$; (5a): $\text{R} = \text{OR}''$; (7a): $\text{R} = \text{CH}_3$;
 (1b): $\text{R}' = \text{CH}_3$; (2b): $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{OC}_2\text{H}_5$; (3b): $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; (5b): $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$; (7b): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$;
 (1c): $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; (2c): $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; (3c): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$;
 (2d): $\text{R}' = \text{CH}_3$; (3d): $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; (8a): $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$;
 (2e): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; (3e): $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; (8b): $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 (2f): $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 (2g): $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;

darauf zurückzuführen, daß das Silbersalz in der Lactim-Struktur (1) (Fehlen jeglicher Carbonyl-Valenzschwingungsbanden [6]), das Kaliumsalz in der Struktur (7) (Lage der Carbonyl-Valenzschwingungsbande wie bei den Mono-acylhydrazonen selbst) vorliegt.

Eingegangen am 30. Mai 1963 [Z 523]

[1] E. Fahr, Angew. Chem. 73, 536 (1961).

[2] R. Breslow, C. Yaroslavsky u. S. Yaroslavsky, Chem. and Ind. 1961, 1961.

[3] K. Döppert, in Arbeit befindliche Dissertation, Universität Würzburg. Das Verfahren zur Darstellung der Oxdiazoline (2) aus den Silbersalzen (1) ist dem durch Umsetzen von Diazo-fluoren mit α, α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen im allgemeinen vorzuziehen, da Dicarbonyl-azo-Verbindungen oft nur schwer rein darzustellen sind. Weiterhin ist eine gezielte Synthese der unsymmetrisch substituierten Oxdiazoline [z. B. (2e) und (2f)] über Dicarbonyl-azo-Verbindungen nicht möglich.

[4] Zur Benennung von (3) s. R. Huisgen u. A. Eckel, Tetrahedron Letters 1960, 5; R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

[5] Durch Kreuzversuche konnte eine zwischenmolekulare Übertragung der $\text{R}-\text{CO}$ -Gruppe ausgeschlossen werden.

[6] Beim Vorliegen des Silbersalzes in einer anionischen Oxdiazolin-Struktur wäre die Ring- $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ -Bande zwischen 5,95 und 6,10 μ zu erwarten.

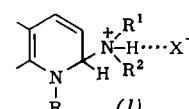
charakteristische Absorption im Sichtbaren („Halochromiebanden“ bei 435 und 415 $\text{m}\mu$) zum Verschwinden [2]:



Es handelt sich um reversible, konzentrations- und temperaturabhängige Gleichgewichte, wie am Triphenylbrommethan absorptionsspektroskopisch und leitfähigkeitsmäßig gezeigt wurde [2]. Die $\text{TrD}^+ \cdots \text{X}^-$ -Bildungskonstante bei 20 °C in sym. Tetrachloräthan beträgt $K_1 \approx 1,1 \cdot 10^5$ bis $6,6 \cdot 10^5$ 1/Mol. Das Triphenylmethyl-pyridinium-bromid ($\text{TrPyr}^+\text{Br}^-$) läßt sich als farbloses Salz isolieren.

Zur Untersuchung der Elektronen-Acceptor-Fähigkeit weiterer resonanzstabilisierter aromatischer Kationen wurde das N-2,6-Dichlorbenzyl-chinolinium-Kation (N-2,6-DCIBCh⁺) verwendet. Aromatische Amine, selbst das Tetramethyl-phenylenediamin, zeigen mit N-2,6-DCIBCh⁺ optisch erst bei sehr hohen Konzentrationen Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung (reversible, konzentrationsabhängige Rotfärbung z. B. in CHCl_3 und CH_3CN , bei $c_{\text{Salz}} = 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $c_{\text{Amin}} = 2 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ Mol/l).

Aliphatische Amine (n-Butylamin, Äthanolamin, Piperidin, Triäthylamin, Triisoamylamin) dagegen liefern mit N-2,6-DCIBCh⁺ in CHCl_3 außerordentlich leicht und vollständig reversible Addukte (1) [3, 4]. Es handelt sich um lösungsmittel- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte, die bei HCl^- , CH_3OH^- oder H_2O^- -Zusatz zu Gunsten des freien Kations verschoben werden. Bei Zugabe steigender n-Butylamin-Mengen zu Lösungen der N-2,6-DCIBCh⁺X⁻-Salze in



CHCl_3 nimmt die für das Kation charakteristische Bande bei 317 $\text{m}\mu$ nach Maßgabe der Adduktbildung ab. Es entsteht eine neue langwellige Bande (340 $\text{m}\mu$) des Addukts (1) mit zwei scharfen isosbestischen Punkten (341 und 291 $\text{m}\mu$). Das UV-Spektrum der Addukte ist weitgehend vom Lösungsmittel und vom Amin unabhängig und dem der 1,2-Dihydro-chinoline [5] außerordentlich ähnlich [6].

Wechselwirkung von Triphenylmethyl und quartären Cycloimmonium-Salzen mit Pyridin, aromatischen und aliphatischen Aminen

Von Prof. Dr. G. Briegleb, Dr. W. Rüttiger und
Dipl.-Chem. W. Jung

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Prof. Dr. F. Kröhnke zum 60. Geburtstag gewidmet

n-Elektronen-Donatoren (D) wie Pyridin lagern sich an Triphenylmethyl-Kationen (Tr^+), die in Lösungsmitteln höherer DK ohne ausgesprochene n-Donator-Eigenschaft aus Triphenylhalogenmethanen entstehen [1], an und bringen deren