

- (1a): R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; (2a): R = R' = OR''; (3a): R = R' = OR''; (5a): R = OR''; (7a): R = CH<sub>3</sub>; (1b): R' = CH<sub>3</sub>; (2b): R = CH<sub>3</sub>, R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; (3b): R = R' = CH<sub>3</sub>; (5b): R = CH<sub>3</sub>; R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; (7b): R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (1c): R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (2c): R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; (3c): R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; (5c): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (7c): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (2d): R = R' = CH<sub>3</sub>; (3d): R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (5d): R = R' = CH<sub>3</sub>; (7d): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (2e): R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; (3e): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (5e): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (7e): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (2f): R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (3f): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (5f): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (7f): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (2g): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (3g): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (5g): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (7g): R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

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  $\alpha,\alpha'$ -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. Eckell, 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 R-CO-Gruppe ausgeschlossen werden.

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

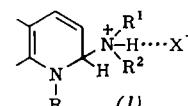
charakteristische Absorption im Sichtbaren („Halochromiebanden“ bei 435 und 415  $\text{m}\mu$ ) zum Verschwinden [2]:



Es handelt sich um reversibile, 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<sup>+</sup>) verwendet. Aromatische Amine, selbst das Tetramethyl-phenylenediamin, zeigen mit N-2,6-DCIBCh<sup>+</sup> optisch erst bei sehr hohen Konzentrationen Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung (reversible, konzentrationsabhängige Rotfärbung z. B. in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 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<sup>+</sup> in  $\text{CHCl}_3$  außerordentlich leicht und vollständig reversible Addukte (1) [3, 4]. Es handelt sich um lösungsmittel- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte, die bei  $\text{HCl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}^-$ -Zusatz zu Gunsten des freien Kations verschoben werden. Bei Zugabe steigender n-Butylamin-Mengen zu Lösungen der N-2,6-DCIBCh<sup>+</sup>X<sup>-</sup>-Salze in



$\text{CHCl}_3$  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 ( $\text{Tr}^+$ ), die in Lösungsmitteln höherer DK ohne ausgesprochene n-Donator-Eigenschaft aus Triphenylhalogenmethanen entstehen [1], an und bringen deren

Die Addukt-Bildungskonstanten K in Abhängigkeit einiger Anionen X<sup>-</sup> zeigt Tabelle 1.

Tab. 1. Addukt-Bildungskonstanten von N-2,6-DCIBCh<sup>+</sup>X<sup>-</sup>-Salzen mit n-Butylamin bei 20 °C in CHCl<sub>3</sub>, in Vergleich zu den Radien der Anionen X<sup>-</sup>.

X <sup>-</sup>	J <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>
K [1/Mol]	7,7	9,0	14,5	28	78
r [Å]	2,20	1,96	1,81	1,55	1,53

Die Zunahme von K mit abnehmendem Radius von X<sup>-</sup> dürfte sterisch bedingt sein, da das Amin als Elektronen-Donator in CHCl<sub>3</sub> mit den Ionenpaaren N-2,6-DCIBCh<sup>+</sup>X<sup>-</sup> reagiert. IR-Messungen an Addukten wie (1) zeigen breite, diffuse Banden um 3000 bis 2000 cm<sup>-1</sup>, die für eine Wasserstoff-Brückenbindung NH<sup>+</sup>...X<sup>-</sup> typisch sind [7] und somit die Struktur (1) bestätigen.

Eingegangen am 31. Mai 1963 [Z 522]

[1] A. G. Evans et al., Trans. Faraday Soc. 47, 711 (1951); 50, 16, 470, 568 (1954); 51, 481 (1955); 52, 332 (1956); J. chem. Soc. (London) 1957, 1021.

[2] W. Rüttiger, Dissertat. Würzburg 1957.

[3] G. Briegleb u. W. Jung, unveröffentl.

[4] F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 600, 21, 176 (1956), weist auf die Möglichkeit einer 2- oder 4-Addition von Piperidin an Cycloimmonium-Salze hin.

[5] N-CH<sub>3</sub>-1,2-Dihydrochinolin nach P. Karrer u. K. Sutterkostic, Helv. chim. Acta 39, 677 (1956).

[6] W. Jung, Dissertat. Würzburg 1963.

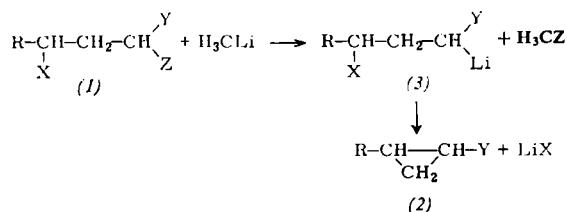
[7] U.a. G. Briegleb u. H. Delle, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 347 (1960); R. Mecke u. W. Kutzelnigg, ibid. 64, 1108 (1960).

## Synthese von Cyclopropylhalogeniden

Von Priv.-Doz. Dr. W. Kirmse [1]  
und Dipl.-Chem. B. Graf v. Wedel

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

1.1.3-Trihalogenalkane (1) (zugänglich durch peroxyd-katalysierte Addition von Haloformen an Olefine [2]) lassen sich durch Umsetzung mit Methylolithium in Äther bei -20 bis -30 °C in Cyclopropylhalogenide (2) überführen. Aus 1.1.3-Tribrompropan (1a) erhielten wir in 60-65 % Ausbeute Cyclopropylbromid (2a), identisch mit einem durch Hunsdiecker-Abbau von Cyclopropancarbonsäure [3] gewonnenen Präparat. 1.1.3-Tribrombutan (1b) lieferte cis- und trans-1-Brom-2-methylcyclopropan (2b). Bei diesem Ringschluß bleibt 1-ständiges Halogen erhalten, denn 1.1-Dibrom-3-chlorpropan (1c) ergab ausschließlich Cyclopropylbromid (2a), 1.3-Dibrom-1-chlorpropan (1d) dagegen Cyclopropylchlorid (2c). Die Reaktion beginnt mit einem Halogen-Metall-Austausch, dem die 1.3-Eliminierung von Lithiumhalogenid folgt.



(1a): R=H, X=Y=Z=Br; (1b): R=CH<sub>3</sub>, X=Y=Z=Br; (1c): R=H, X=Cl, Y=Z=Br; (1d): R=H, X=Z=Br, Y=Cl; (2a): R=H, Y=Br; (2b): R=CH<sub>3</sub>, Y=Br; (2c): R=H, Y=Cl; (2d): R=H, Y=J; (2e): R=CH<sub>3</sub>, Y=J.

Umsetzung von (1a), (1b) oder (1c) mit Methylolithium in Gegenwart von Lithiumjodid führte zu einem Gemisch von Cyclopropylbromiden (2a), (2b) und Cyclopropyljodiden (2d), (2e). Cyclopropyljodid (2d) wurde kürzlich in einer mehrstufigen Synthese dargestellt [4]; die physikalischen Daten, besonders das Kernresonanzspektrum, stimmen mit unserem Präparat überein. Da weder die Trihalogenalkane (1a), (1b), (1c) noch die Cyclopropylbromide (2a), (2b) unter den angewandten Bedingungen mit Lithiumjodid reagieren, muß die Substitution an der metallorganischen Zwischenstufe (3) stattfinden. Unsere Befunde zeigen einen Zweistufen-Mechanismus der  $\alpha$ -Eliminierung an geminalen Dihalogeniden.

Eingegangen am 12. Juni 1963 [Z 524]

[1] Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.

[2] M. S. Kharasch et al., J. Amer. chem. Soc. 68, 154 (1946); 69, 1100, 1105 (1947); J. org. Chemistry 13, 895 (1948).

[3] J. D. Roberts u. V. C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 3176 (1951).

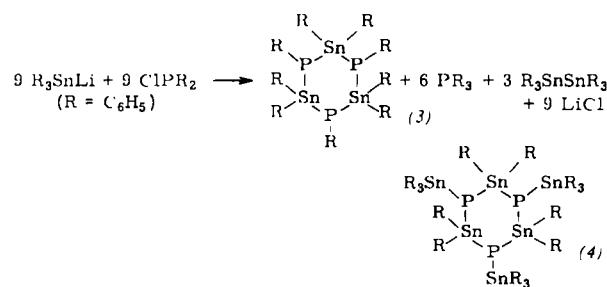
[4] D. E. Applequist u. D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. 85, 743 (1963).

## Organo-zinn-phosphide

Von Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. H. Köpf und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Eine Veröffentlichung über Ge-organische Verbindungen [1] veranlaßt uns, kurz über die Synthese entsprechender Sn-Verbindungen zu berichten, von denen bis jetzt erst ein einziger Vertreter kurz erwähnt wurde [2]. Bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit elementarem Phosphor entstehen, abhängig von Temperatur und Mengenverhältnis der Ausgangsprodukte, verschiedene Organo-zinnphosphide, die auch noch auf drei anderen Wegen darstellbar sind: 1. Aus Diorganyl-lithiumphosphid mit Organozinnhalogenid, 2. aus Diorganylphosphinen mit Organozinnhalogeniden in Gegenwart tertiärer Amine und 3. aus Lithium-zinntriorganylen mit Organochlorphosphinen. Nach 1. und 2. erhält man z.B. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (1), Fp 126 °C, und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (2), Fp 60 °C, nach 3. z. B. (3), Fp 64 °C.



Bei Verwendung von RP<sub>2</sub> erhält man (4), Fp 99 °C. (1), (3) und (4) entstehen auch direkt aus SnR<sub>4</sub> und Phosphor. Sie werden an der Luft rasch zu Organozinnphosphonaten oxidiert [(1) und (2) leichter als (3) und (4)] und von alkoholischer NaOH in charakteristische Bruchstücke gespalten. An die P-Atome läßt sich leicht CH<sub>3</sub>J addieren.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [Z 525]

[1] F. Glockling u. K. A. Hooton, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 146.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).