

Tabelle 1. Beispiele für Reaktionen nach Schema 1.

R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Ausb. [%]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	141	80,5
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	164–165	49
C ₆ H ₄ (p)Cl	H	C ₆ H ₅	201	82
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₄ (p)Cl	212–213	79,7
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₄ (p)OCH ₃	199–200	79,2
C ₆ H ₄ (p)Cl	H	C ₆ H ₄ (p)OCH ₃	210	42
3,4,5-Methoxyphenyl	H	C ₆ H ₄ (p)Cl	213–214	41

unter Ringschluß zu Derivaten des 1,2,6-Thiadiazin-1,1-dioxyds. Die Umsetzung wird zweckmäßig 1–2 h unter Rückfluß oder durch 15- bis 20-stündiges Rühren bei 20 bis 25 °C vorgenommen. Besonders glatt verläuft die Cyclisierung von Derivaten des Benzalacetophenons, die in p-Stellung mit Halogen substituiert sind. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Maleinsäure oder deren Ester werden von Sulfurylamid in Fumarsäureester umgelagert. Eine Cyclisierung wurde bisher nicht erreicht.

Eingegangen am 1. Oktober 1963 [Z 592]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

21. Internationaler IUPAC-Kongreß

vom 10. bis 17. Juli 1963 in London

Vom 10. bis 17. Juli 1963 veranstaltete die IUPAC in London den 21. Kongreß für reine und angewandte Chemie.

Aus den Vorträgen:

Asymmetrische Bromierung von Olefinen und ungesättigten Säuren

G. Berti und A. Marsili, Pisa (Italien)

Optisch aktive Dibromalkane lassen sich durch Behandlung von Olefinen mit Brom in Gegenwart von Cinchona-Alkaloiden erhalten. β - γ - und γ - δ -ungesättigte Säuren ergeben unter diesen Bedingungen optisch aktive Bromlactone. Diese neuartige asymmetrische Synthese gelang mit verschiedenen terminalen Alkenen sowie mit cis-2-Buten, Cyclopenten und Cyclohexen, aber nicht mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen, welche dreifach substituierte Doppelbindungen besitzen.

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Cinchonin oder Chinidin aus, so erhält man Produkte, in denen das (R)- oder (R:R)-Dibromid überwiegt, während bei Verwendung von Cinchonidin oder 9-Chlor-desoxycinchonidin das (S)- oder (S:S)-Enantiomere vorherrscht.

Die optische Aktivität der Produkte läßt sich durch die Annahme erklären, daß die von den Cinchona-Alkaloiden gebildeten Brom-Komplexe als asymmetrische Bromierungsmittel wirken und daß das Olefin den Komplex bevorzugt in der Weise angreift, daß die Wechselwirkung zwischen den Substituenten am Alkaloid und an der Doppelbindung möglichst klein bleibt.

Die neue Methode eröffnet einen einfachen Weg zur Darstellung optisch aktiver Halogenide, die auf andere Weise nur schwer zugänglich sind. Obwohl die optische Reinheit der Produkte gering ist, können sie für die Herstellung stereochemischer Beziehungen oder für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen verwendet werden.

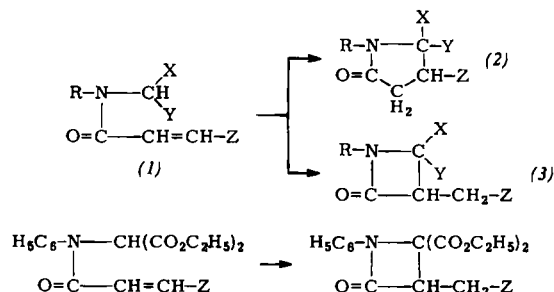
Eine neue β -Lactam-Synthese [1]

Ajay K. Bose und M. S. Manhas, Hoboken, N.J. (USA)

Die Cyclisierung eines substituierten Acrylamids (1) könnte ein γ -(2) oder ein β -Lactam (3) ergeben. Es erschien möglich, die intramolekulare Michael-Addition zu beeinflussen; wenn nämlich Z in (1) stärker elektronenentziehend

wirkt als die Carbonyl-Gruppe, sollte ein β -Lactam entstehen.

Tatsächlich bildete sich beim Behandeln von (4) mit Piperidin ein β -Lactam [2], dessen IR-Spektrum bei 5,64 μ (β -Lactam-Carbonyl) [3] und bei 5,75 μ (Ester-Carbonyl) starke Maxima zeigte.



- (4) Z = CO₂C₂H₅ → (8) Z = CO₂C₂H₅
 (5) Z = C₆H₄NO₂ (p), Fp = 137 °C → (9) Z = C₆H₄NO₂ (p), Fp = 119 °C
 (6) Z = C₆H₄NO₂ (o), Fp = 88 °C → (10) Z = C₆H₄NO₂ (o), Fp = 78 °C
 (7) Z = C₆H₄NO₂ (m), Fp = 119 °C

Das p-Nitrozimtsäure-Derivat (5) konnte in 80 bis 90 % Ausbeute zum β -Lactam (9) cyclisiert werden, dessen Struktur durch IR- und NMR-Spektrum sowie durch Analyse bestätigt wurde. Das o-Nitrozimtsäure-Derivat (6) ergab (10), während (7) – nicht unerwartet – keinen Lactamring bildete. Der Einfluß mehrerer elektronenentziehender Gruppen [X, Y in (1)] auf die Aktivierung des Methin-Wasserstoffs in (1) (Z = C₆H₄NO₂) wurde geprüft. Eine aktivierende Gruppe bewirkte keine Cyclisierung (X = H, Y = C₆H₅, CN, CO₂R oder COC₆H₅). Ringschluß trat ein, wenn X = Y = CO₂R war und wenn X = C₆H₅ und Y = CN waren. Dabei entsteht ein β -Lactam mit dem Fp = 157–159 °C.

Ein neuer Typ von Aromaten-Komplexen

J. Chatt und J. M. Davidson, Runcorn Heath, Cheshire (England)

Bei dem Versuch, den ebenen d⁸-Ru(0)-Komplex [Ru(PP)₂] (PP = (CH₃)₂P-CH₂-CH₂-P(CH₃)₂) durch Reduktion des d⁶-Komplexes [RuCl₂(PP)₂] mit Na/C₁₀H₈ in Tetrahydrofuran darzustellen, entstand ein Komplex [RuC₁₀H₈(PP)₂].

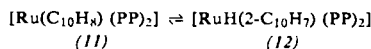
[2] Diese Verbindung wurde noch nicht völlig rein erhalten.

[3] J. C. Sheehan u. A. K. Bose, J. Amer. chem. Soc. 72, 5158 (1950); 73, 1761 (1951).

[1] Untersuchungen über Lactame IV. III. Mitteil.: A. K. Bose u. M. S. Manhas, J. org. Chemistry 27, 1244 (1962).

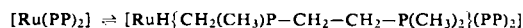
Sein Dipolmoment (6,0 D) und seine spektroskopischen Eigenschaften lassen sich mit einer Formulierung als Hydrido-2-naphthyl-Komplex, $\text{cis-[RuH(2-C}_{10}\text{H}_7\text{)(PP)}_2\text{]}$, vereinbaren, während seine chemischen Reaktionen größtenteils so ablaufen, wie man sie für den $\text{Ru(0)-naphthalin-Komplex [Ru(C}_{10}\text{H}_8\text{)(PP)}_2\text{]}$ erwarten würde.

Die „Hydrid“-Formulierung wird durch die IR-Absorption bei 1802 cm^{-1} ($\text{Ru-H-Valenzschwingung}$) veranlaßt, die in $[\text{RuC}_{10}\text{D}_8(\text{PP})_2]$ nach 1291 cm^{-1} verschoben wird, sowie durch eine NMR-Absorption bei $\tau = 18,6$. Reaktion mit DCl liefert hauptsächlich D_2 und C_{10}H_8 , doch erhält man auch 24 % HD und 28 % $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{D}$. Es wird daher auf ein tautomeres Gleichgewicht geschlossen:



(12) ist die Hauptkomponente in Lösung und liegt in fester Phase vor, während (11) chemisch reaktionsfähiger ist. In (11) benutzt das Naphthalin nur zwei Elektronen für die Bindung an Ruthen. (11) unterscheidet sich somit von den gewöhnlichen Aromaten-Komplexen, in denen der Kohlenwasserstoff sechs Bindungselektronen liefert. Ähnliche Komplexe wurden auch mit Benzol, Phenanthren und Anthracen sowie mit Osmium(II) dargestellt.

Die thermische Zersetzung von $[\text{RuC}_{10}\text{H}_8(\text{PP})_2]$ und von $[\text{RuC}_{10}\text{D}_8(\text{PP})_2]$ ergibt das gleiche Produkt, $[\text{Ru(PP)}_2]$. Dieses besitzt eine „Hydrid“-Bande bei 1791 cm^{-1} . Tracer-Untersuchungen mit Deuterodiphosphinen sowie seine chemischen Reaktionen zeigen, daß dieser Komplex gleichfalls tautomer ist:



Bestimmung kleiner Mengen Eisen und Chrom in Saphiren und Rubinen, die als Maser verwendet werden

R. C. Chirnside, H. J. Cluley, R. J. Powell und P. M. C. Proffitt, Wembley (England)

Bei synthetischen Saphir- und Rubin-Kristallen, die als Maser verwendet werden sollen, ist die Kenntnis der Menge und Verteilung paramagnetischer Ionen erforderlich. Spezielle analytische Probleme werden durch die extreme Härte und die chemische Beständigkeit der Probenmaterialien verursacht.

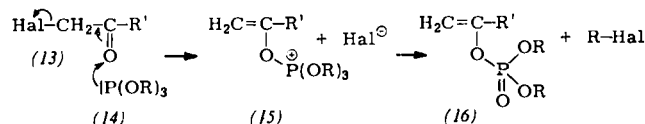
Zur Bestimmung von 0,002 bis 0,2 % Eisen in Saphir und Rubin und von 0,01 bis 0,5 % Chrom in Rubin wurden chemische und spektrographische Methoden entwickelt. Die Verfahren lassen sich auf geringe Probemengen ($> 20\text{ mg}$) anwenden, so daß man zur Prüfung der Homogenität Proben aus verschiedenen Bezirken eines Kristalls analysieren kann. Bei der spektrographischen Methode wird die gemahlene Probe mit Graphit-Pulver vermischt, das Kobaltoxyd als internen Standard enthält. Zur Bestimmung von Eisen und Chrom wird die Probe im Gleichstrombogen völlig verbrannt. Eine Standardisierung erreicht man durch Vergleich mit synthetischen Gemischen.

Bei der chemischen Bestimmungsmethode für Chrom wird die gemahlene Probe in einer Natriumcarbonat-borat-Schmelze aufgeschlossen und Chrom mit Diphenylcarbazid spektralphotometrisch bestimmt. Einen ähnlichen Aufschluß verwendet man auch für Eisen, das spektralphotometrisch mit Bathophenanthrolin bestimmt wird. Bei dieser Bestimmung ist es wichtig, die verwendeten Reagentien weitgehend zu reinigen, um möglichst niedrige Blindwerte zu erzielen. Für Routineanalysen ist die spektrographische Methode wegen ihrer Schnelligkeit und Einfachheit vorzuziehen. Hingegen ist die höhere Genauigkeit der chemischen Methoden, z. B. für die Untersuchung verschiedener Bezirke eines Rubin-Kristalls auf geringe Variationen im Chrom-Gehalt, vorteilhaft.

Der Mechanismus der Perkow-Reaktion

V. M. Clark und A. J. Kirby, Cambridge (England)

Die Perkow-Reaktion besteht in der Darstellung eines Enolphosphat-Esters (16) aus einem Trialkylphosphit (14) und einer α -Halogenacetyl-Verbindung (13). Bei dieser Reaktion kann der Primärangriff von (14) auf (13) an einer von vier möglichen Positionen erfolgen, nämlich am Halogen, am α -Kohlenstoff-Atom, am Carbonyl-Kohlenstoffatom oder am Carbonyl-Sauerstoffatom.



Ein Angriff am Halogen läßt sich ausschließen, da es nicht gelang, eine Zwischenstufe (Halogenphosphonium-Kation oder Enolat-Anion) abzufangen. Der direkte Ersatz des Halogenid-Ions durch Angriff am α -Kohlenstoffatom ist gleichfalls auszuschließen, da 2-Keto-phosphonium-Kationen (als Perchlorate) dargestellt werden können, die sich unter den Bedingungen der Perkow-Reaktion nicht umlagern. Es ließ sich zeigen, daß bei (13) = Chloraceton in Methanol zuerst das Carbonyl-Kohlenstoffatom angegriffen wird: hierbei entsteht das Enolphosphat (16) als Konkurrenzprodukt. Durch Änderung von R wurde gezeigt, daß die beiden Produkte nicht aus der gleichen Zwischenstufe entstehen, denn das Produktverhältnis ist gegen Änderungen von R unempfindlich.

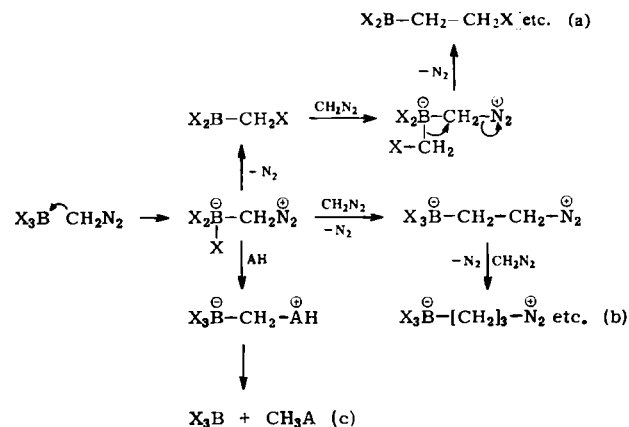
Es wird daher angenommen, daß bei der Perkow-Reaktion ein geschwindigkeitsbestimmender, nucleophiler Primärangriff des Phosphors am Sauerstoff eintritt, mit dem ein synchroner Ersatz des Halogenid-Ions verbunden ist. Dieses Ion verursacht dann die schnelle Dealkylierung der Enolphosphonium-Zwischenstufe (15) unter Bildung des Endprodukts (16).

Alle bekannten Fakten, darunter auch die Stereochemie der Produkte [4], lassen sich durch diese Annahme erklären.

Polymerisation von Diazomethan

A. G. Davies, D. G. Hare, O. R. Khan und J. Sikora, London (England)

Bor-Verbindungen katalysieren die Umwandlung von Diazomethan in Stickstoff und Polymethylen auf zwei Wegen. Der erste Mechanismus besteht in der mehrfachen Einschiebung von Methylen zwischen Bor und eine daran gebundene Gruppe durch nucleophile 1.2-Umlagerung (Gl. a). Unter geeigneten Bedingungen kann man die Produkte einer Mono- und einer Oligomethylierung erhalten.



[4] F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews 61, 607 (1961).