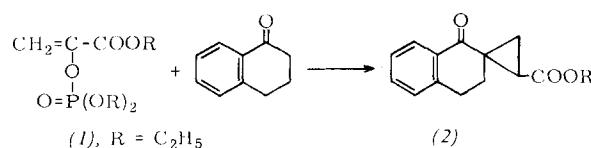


Mols Base (Methylsulfinyl-Carbonion [2] oder t-Butylat) mit Methylenverbindungen zu Cyclopropanverbindungen um. Mit Tetralon entsteht in 80-proz. Ausbeute Spiro[2-äthoxy-carbonylcyclopropan-1,2'-tetralon] (2), Fp = 86,5–87,5 °C.



Aus (1) und Acetophenon oder Acetessigester bilden sich 2-Benzoylcyclopropancarbonsäure-äthylester (3) (Ausb. 60%, Kp = 110 °C/0,1 Torr; nD²⁰ = 1,5242; Dinitrophenylhydrazone: Fp = 173–174 °C) bzw. 2-Acetylcylopropan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (4) (Ausb. 40%; Kp = 82–87 °C/0,1 Torr; nD²⁰ = 1,4668).

Beispiel: Zu einer Mischung aus 25 g Phosphenolbrenztraubensäure-triäthylester und 15 g α-Tetralon läßt man bei einer Innentemperatur von 45 °C unter N₂ eine Lösung von 2,5 NaH in 50 ml Dimethylsulfoxid [2] tropfen. Man gießt nach 30 min in 500 ml Wasser, extrahiert mit Chloroform und erhält (2) beim Aufarbeiten der Chloroformlösung. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äthanol oder durch Hochvakuumdestillation aus einem Säbelkolben (Badtemperatur 180 °C/0,01 Torr).

Die neue Cyclopropansynthese, die wohl über eine Michael-Addition gefolgt von einer 1,3-Eliminierung führt, verläuft in den Fällen (2) und (3) stereospezifisch. Es entsteht nur ein Isomeres (2) (auch dünnenschichtchromatographisch einheitlich) und aus diesem bei der Verseifung nur eine Carbonsäure (2), R=H, Fp = 117 °C. Carbonylgruppe und Äthoxy-carbonylgruppe stehen bei (2) vermutlich in trans-Stellung, da bei der entsprechenden Carbonsäure IR-spektroskopisch keine intramolekularen Wasserstoffbrücken nachzuweisen sind. Verbindung (3) erweist sich auch nach dem Gaschromatogramm als einheitlich. Bei der Verseifung entsteht das niedrig schmelzende Isomere der beiden beschriebenen [3] 2-Benzoylcyclopropancarbonsäuren. Verbindung (4) besteht nach gaschromatographischer Analyse aus zwei Isomeren im Verhältnis etwa 2:1.

Analoge Cyclopropansynthesen sind mit α-Halogenacrylsäureester möglich. So entsteht (2) mit 30-proz. Ausbeute aus α-Chloracrylsäureäthylester und Tetralon.

Eingegangen am 13. November 1964 [Z 873]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Perkow-Reaktion von Brombrenztraubensäure und Triäthylphosphit: V. M. Clark u. A. J. Kirby, Biochim. biophysica Acta 78, 732 (1963).

[2] Bezeichnung des Methylsulfinyl-methyl-Anions H₃C-SO-CH₂[⊖] nach E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).

[3] C. H. F. Allen u. H. W. J. Cressman, J. Amer. chem. Soc. 55, 2953 (1933).

¹⁷O-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum des [¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenoxyls

Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. F. Bär und Dipl.-Chem. A. Berndt

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an deuterierten und ¹³C-markierten 2,4,6-Triphenylphenoxylen [1] zur Ermittlung der Verteilung des ungepaarten Elektrons stellten wir [¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenoxyl als erstes ¹⁷O-markiertes Radikal mit C—O-Bindung dar [2].

2,4,6-Triphenylbenzoldiazonium-fluoroborat wurde mit H₂¹⁷O (ca. 13 Atom-% ¹⁷O) [3] in wenig Methanol (als Lösungsmittel) zum [¹⁷O]-2,4,6-Triphenylphenol umgesetzt und dieses zum Phenoxyl dehydriert. Aus dem Intensitätsverhältnis der ¹⁷O-Hyperfeinstrukturlinien im ESR-Spektrum

zum Hauptsignal der unmarkierten Verbindung ergibt sich ein Anreicherungsgrad von 13 Atom-% ¹⁷O im Phenoxyl. Bei der Synthese ist also keine Isotopenverdünnung eingetreten. Im ESR-Spektrum sind vier der erwarteten sechs Linien I(¹⁷O) = 5/2 deutlich zu erkennen, die restlichen beiden werden vom Hauptsignal der nicht markierten Verbindung überdeckt. Die ¹⁷O-Aufspaltungskonstante beträgt a(¹⁷O) = 9,7 Gauss. Dieser Wert deutet auf eine beträchtliche Spindichte ρ am Sauerstoff hin. Eine einfache HMO-Rechnung ergibt ρ₀ = 0,174 [4].

Zur Berechnung der Spindichte am Sauerstoff aus der Aufspaltungskonstante sind weitere Daten für ¹⁷O-markierte C—O-Radikale erforderlich, besonders weil der Einfluß der Spindichte am Nachbaratom [5] auf die Kopplungskonstante des Sauerstoffs noch nicht zu übersehen ist.

Eingegangen am 7. Januar 1965 [Z 898]

[1] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959); K. Dimroth, A. Berndt u. F. Bär, unveröffentlicht.

[2] ¹⁷O-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum eines organischen Radikals ist bisher nur beim Di-sec.butyl-nitroxyl beobachtet worden: J. C. Baird, J. chem. Physics 37, 1879 (1962).

[3] Professor D. Samuel, Rehovoth (Israel), sind wir für die Überlassung des H₂¹⁷O zu sehr großem Dank verpflichtet.

[4] A. Schweig, Marburg, unveröffentlicht.

[5] M. Karplus u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 35, 1312 (1961); P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, ibid. 37, 2795 (1962); R. L. Ward, J. Amer. chem. Soc. 84, 332 (1962); A. Carrington u. J. dos Santos Veiga, Molecular Physics 5, 21 (1962); P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 40, 609 (1963); C. A. McDowell u. K. F. G. Paulus, Molecular Physics 7, 541 (1963/64).

Synthese von o-Dihalogenbenzolen aus Benzoldiazonium-2-carboxylat

Von Dr. L. Friedman und F. M. Logullo

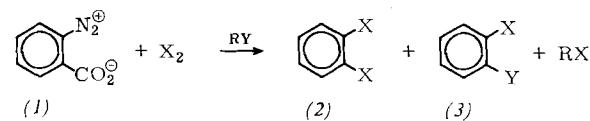
Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio (USA)

Benzoldiazonium-2-carboxylat (1) [1,2] und eine äquimolare Menge Halogen wurden in Gegenwart von Lösungsmittel (siehe Tabelle) unter Röhren und Rückfluß gekocht, bis die

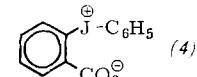
X ₂	RY	(2), X=Br	Ausbeute [%]
		(2), X=J	(3), X=J, Y=Cl
Br ₂	CCl ₄	29	
Br ₂	CHCl ₃	26	
Br ₂	CH ₂ Cl ₂	55	
Br ₂	Cl(CH ₂) ₂ Cl	59 [a]	
JCl	CHCl ₃		15
JCl	Cl(CH ₂) ₂ Cl		32
J ₂	CCl ₄	28	0,1
J ₂	CHCl ₃	67	2
J ₂	CH ₂ Cl ₂	41	8
J ₂	Cl(CH ₂) ₂ Cl	50	22

[a] o-C₆H₄BrCl (6 %) wurde ebenfalls gebildet.

Gasentwicklung aufhörte. Die meisten Reaktionen waren nach weniger als 30 min beendet. Die Dihalogenbenzole wurden gaschromatographisch und IR-spektroskopisch identifiziert, die Ausbeuten durch quantitative Gaschromatographie bestimmt.



RY = Lösungsmittel



Neben den o-Dihalogenbenzolen bilden sich saure Produkte. Monohalogenbenzole wurden nicht beobachtet.

(1) und Jod in 1,2-Dimethoxyäthan ergaben o-Jodanisol (2%), o-Dijodbenzol (36%), 1-(o-Jodphenyl)-2-methoxyäthan (40%) sowie Methyljodid.

Aus 4-Jod-, 4-Chlor- und 4-Nitrobenzoldiazonium-2-carboxylat [2] und Jod in Chloroform erhält man: 1,2,4-Trijodbenzol (69%), 3,4-Dijodchlorbenzol (76%) bzw. 3,4-Dijodnitrobenzol (27%).

Diphenyljodonium-2-carboxylat (4) [3] ergab bei der Umsetzung mit Jod in o-Dichlorbenzol (60%) o-Dijodbenzol.

Die aprotische Diazotierung [4] von Anthranilsäure und ihren 5- oder 3-Methylderivaten in Gegenwart von Jod lieferte o-Dijodbenzol (53%), 3,4-Dijodtoluol (30%) bzw. 2,3-Dijodtoluol (55%).

Das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol in diesen Reaktionen beweist die Umsetzung von 4- und 5-Chlorbenzoldiazonium-2-carboxylat [2] mit Jodmonochlorid: es bildet sich stets das gleiche Gemisch (37:63) von 2,4- und 2,5-Dichlor-1-jodbenzol (76- bzw. 40-proz. Ausbeute).

Eingegangen am 4. Januar 1965 [Z 891]

[1] M. Stiles, R. G. Miller u. U. Burckhardt, J. Amer. chem. Soc. 85, 1792 (1963).

[2] L. Friedman, D. F. Lindow u. F. M. Logullo, unveröffentlicht.

[3] E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962). Die Verbindung enthält ein Mol Wasser (L. F. Fieser, persönliche Mitteilung).

[4] L. Friedman u. F. M. Logullo, J. Amer. chem. Soc. 85, 1549 (1963).

N-Substituierte 4H-1,3-Oxazinium-Salze

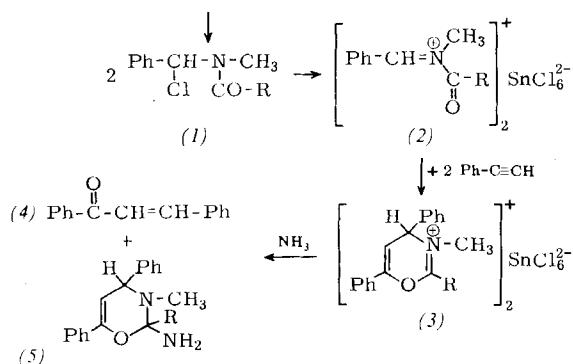
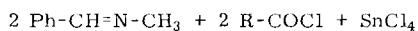
Von Dr. Richard R. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die überraschend leichte Bildung von Bis-(2,6-diphenyl-4H-1,3-oxazinium)-hexachlorostannat aus N-Chlormethylbenzoesäureamid, Phenylacetylen und Zinntetrachlorid [1] ermutigte uns, entsprechende N-substituierte Verbindungen (3) aus N-Methylbenzaldimin, Acylhalogeniden, Phenylacetylen und Zinntetrachlorid zu synthetisieren.

Die Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge bei Raumtemperatur in wasserfreiem Chloroform oder Äthylenchlorid zusammengegeben und 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das N-Methyl-4H-1,3-oxazinium-Salz (3) abfiltriert. Die Struktur der Produkte konnte durch die Reaktion mit Ammoniak bewiesen werden: Aus (3d) entstehen mit konz. Ammoniak (4) und (5), mit verd. Ammoniak nur (5).

Die Bildung von Pyrylium-Salzen aus Acylhalogenid, Phenylacetylen und Zinntetrachlorid [2], oder die Bildung von N-substituierten Phthalimidinen aus N-Methylbenzaldimin und Acylhalogenid [3] wurden nicht beobachtet.



Die Reaktion führt über die N- α -Halogenalkyl-carbonsäureamide (1) [4], die mit Zinntetrachlorid die N-Methyl-N-acylbenzaldimin-Salze (2) bilden. Phenylacetylen reagiert dann in einer 1,4-Addition unter Bildung von (3).

	R	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]
(3a)	Phenyl	210–215	39
(3b)	p-Tolyl	205–215	41
(3c)	p-Chlorphenyl	218	37
(3d)	Methyl	225–235	92

Eingegangen am 13. Januar 1965 [Z 893]

[1] R. R. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

[2] R. R. Schmidt, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 387 (1964).

[3] T. Cohen u. J. Lipowitz, J. Amer. chem. Soc. 86, 2514 (1964).

[4] H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 96, 600 (1963).

Darstellung von 1-Brom-2-chloräthan und 2-Chlor-1-jodäthan

Von Dr.-Ing. J. Lorenz und J. Auer

Forschungslaboratorium der Deutschen Advance Produktion GmbH., Marienberg bei Bensheim/Bergstr.

Tris-(β -chloräthyl)-phosphit, das leicht aus Äthylenoxyd und PCl_3 hergestellt werden kann [1], setzt sich in einer Arbusow-Reaktion mit Benzylbromid glatt zu 1-Brom-2-chloräthan um: Eine 1:1-Mischung aus Benzylbromid und Tris-(β -chloräthyl)-phosphit wird unter Rühren langsam auf 120 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt eine exotherme Reaktion. Das Gemisch wird danach drei Stunden auf 140 °C erhitzt. Bei 150 Torr wird das Produkt abdestilliert und durch fraktionierte Destillation von geringen Mengen 1,2-Dichloräthan befreit. $K_p = 106^\circ\text{C}$, Ausbeute 83–85 %.

Eine analoge Umsetzung mit Methyljodid statt Benzylbromid liefert nach exothermer Reaktion bei 70 °C und einstündigem Erhitzen auf 80–90 °C 2-Chlor-1-jodäthan, $K_p = 140^\circ\text{C}$, in 85-proz. Ausbeute.

Diese Darstellungsweisen sind den bisher beschriebenen Verfahren [2] in der Arbeitsweise und Ausbeute überlegen.

Die Reaktion mit Kaliumfluorid statt Benzylbromid gelingt nicht.

Eingegangen am 11. Januar 1965 [Z 892]

[1] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1964, Bd. XII/2, S. 69; Deutsche Patent-Anmeldung Nr. D 45 706 IVb/120, Deutsche Advance Produktion GmbH.

[2] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1960, Bd. V/4, S. 150; E. L. Gefter u. M. J. Kabachnik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 194; Chem. Abstr. 51, 11238 d (1957).

Synthese und Eigenschaften des roten Tantalnitrids Ta_3N_5

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dr. J. R. Weidlein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Wir stellenten die neue Verbindung Ta_3N_5 [1] aus reinem Tantalpentoxyd und extrem gereinigtem Ammoniak (2–4 l/Std.) bei 860–920 °C dar. Die Umsetzung von 1–2 g Oxyd ist nach 36–120 Stunden und nur bei Anwesenheit von Titan-Spänen als Getter für Sauerstoff vollständig. Wahrscheinlich katalysieren die Titan-Späne auch den Ammoniakerfall in günstiger Weise in unmittelbarer Nähe des Reaktionsgutes. Der Ersatz von Sauerstoff im Tantalpentoxyd durch Stickstoff