

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67, 439 (1955).
 [2] T. V. van Auken u. K. L. Rinehart jr., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3736 (1962).
 [3] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 73, 170 (1961).
 [4] M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Letters* 1968, 2979.
 [5] Das Pyrazolin (4) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur unter Verpuffung. Sein NMR-Spektrum wurde deswegen unter

0 °C aufgenommen; auch kann keine genaue Extinktion im UV angegeben werden. Belichtungsversuche, um zum Bicyclo[2.1.0]pentansystem zu gelangen, schlugen fehl.

[6] E. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.* 615, 14 (1958); G. Koltzenburg, P. G. Fuss u. J. Leitich, *Tetrahedron Letters* 1966, 3409.

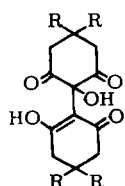
[7] Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; es handelt sich daher nicht um die wirklichen, sondern um scheinbare Kopplungskonstanten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

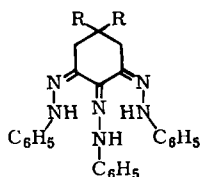
Kalium-nitrosobissulfat als spezifisches Oxidationsmittel in der organischen Chemie

Von H.-J. Teuber^[*]

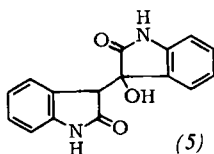
Außer Phenolen werden auch Enole von Kalium-nitrosobissulfat (Fremysches Salz), $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, oxidiert. Dihydroresorcin und Dimedon gehen in die tert. Alkohole (1) bzw. (2) über, von denen (1) auch aus den Komponenten 1,2,3-Cyclohexantrion und Dihydroresorcin synthetisiert werden



(1), R = H
 (2), R = CH₃

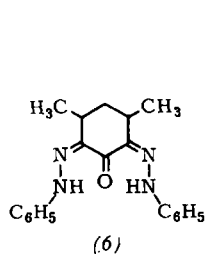


(3), R = H
 (4), R = CH₃

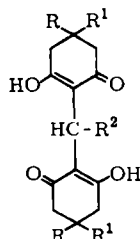


(5)

kann. (1) und (2) werden von Phenylhydrazin zum Tris(phenylhydrazon) (3) bzw. (4) gespalten und mit Säuren oder katalytisch angeregtem Wasserstoff zu Furan-Derivaten cyclisiert. Oxindol wird entsprechend zu (5) oxidiert, das unter Wasserabspaltung Isoindigo liefert. Beim 4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion bleibt die Bildung eines „Dimeren“ (Aldolreaktion) aus. Das ähnlich wie mit Selendioxyd gebildete Oxidationsprodukt kann als Bis(phenylhydrazon) (6) gefaßt werden.



(6)



(7a), R = R² = H, R¹ = C₆H₅
 (7b), R = H, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃
 (8), -R-R¹- = -(CH₂)₅-, R² = H

Beim 5-Phenyl- und Spiro[4.5]decan-7,9-dion überwiegt bei Oxidation in wäßrig-alkoholischer Lösung die auch schon bei (1) und (2) zu beobachtende Konkurrenzreaktion der

Kondensation des Ausgangsketons mit dem aus Methanol [Äthanol] gebildeten Aldehyd zu (7a), [(7b)] bzw. (8). Damit ist bewiesen, daß Alkohole unter diesen Bedingungen zu Aldehyden dehydriert werden. — Beim 2-Methyl-1,3-cyclohexandion wird der Ring gespalten, ebenso beim 1,2-Cyclohexandion, das in Adipinsäure übergeht (J. Hohn).

Benzoesäurehydrazid liefert unter Stickstoffentwicklung in saurer Lösung Benzoesäure, in alkalischer Benzaldehyd sowie Benzyliden-benzoyl-hydrazin (K. Köhler).

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 21. November 1968 und GDCh-Ortsverband Stuttgart, am 5. Dezember 1968]

[VB 180]

Fluorierte anorganische Radikale

Von H. J. Emeléus^[*]

In den letzten Jahren hat die eingehende Untersuchung fluorhaltiger Radikale wie BF, CF₃, SiF₂, NF₂, N(CF₃)₂, SO₃F und (CF₃)₂NO wesentliche Fortschritte für die präparative anorganische Chemie erbracht.

BF und SiF₂ sind typisch für Radikale, die bei hoher Temperatur und geringem Druck aus einem Element und dem entsprechenden Elementfluorid (BF₃ bzw. SiF₄) entstehen. Wie Margrave und Mitarbeiter zeigen konnten, reagiert SiF₂ unter solchen Bedingungen, z. B. mit Äthylen, zu den cyclischen Verbindungen (CH₂)₂(SiF₂)₂ und (CH₂)₄(SiF₂)₂. Auch die Bildung höherer Bor- und Siliciumfluoride wie B₃F₅ und Si₄F₁₀ und gemischter Bor-Silicium-Fluoride (SiF₃SiF₂BF₂, SiF₃(SiF₂)₂BF₂) wurde beschrieben.

NF₂, dessen Auftreten bei der reversiblen Dissoziation von N₂F₄ Colburn nachgewiesen hat, vereinigt sich leicht mit anderen Radikalen. Mit NO wird so NF₂NO erhalten und mit SF₅, das unter anderem bei der thermischen Dissoziation von S₂F₁₀ entsteht, NF₂SF₅. NF₂ läßt sich auch an Olefine anlagern und spaltet z. B. aus Thiolen Wasserstoffatome ab, wobei NF₂H gebildet wird.

Ähnlich ergibt das weniger reaktive N(CF₃)₂ — obgleich nicht direkt — viele neue Derivate, z. B. Hg[N(CF₃)₂]₂, [(CF₃)₂N]₂S, [(CF₃)₂N]₂S₂, [(CF₃)₂N]₂Se und (CF₃)₂NSeCl. Addition von (CF₃)₂NCl an PF₃ oder PF₂Cl führt zu entsprechenden Phosphor(v)-Verbindungen, und aus P(CF₃)₃ und (CF₃)₂NCl erhält man durch stufenweise Eliminierung von CF₃Cl schließlich P[N(CF₃)₂]₃.

Eine Anzahl typischer Additionsreaktionen des Radikals FSO₂O, das bei der reversiblen thermischen Dissoziation von Bis(fluorsulfonyl)peroxid, FSO₂OOSO₂F, gebildet wird, ist weitgehend im Arbeitskreis von Cady untersucht worden. So reagiert FSO₂O mit C₂F₄ zu FSO₂O(CF₂)₂OSO₂F und mit SF₄ zu FSO₂OSF₄OSO₂F; die direkte Umsetzung mit Halogenen liefert Fluorsulfonate (z. B. ClSO₃F, J(SO₃F)₃). (CF₃)₂NO, ein violettes Gas mit ungefähr derselben Stabilität wie NO, wurde zuerst von Blackley und Reinhard bei der Oxidation von (CF₃)₂NOH isoliert. Mit Quecksilber verbindet

[*] Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber
 Institut für Organische Chemie der Universität
 6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7–9

[*] Prof. Dr. H. J. Emeléus, F.R.S.
 University Chemical Laboratory
 Cambridge, Lensfield Road (England)

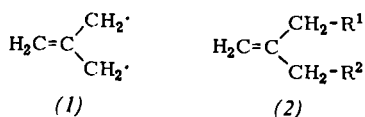
es sich bei Raumtemperatur zu kristallinem $\text{Hg}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$. Auch die Quecksilberverbindung eignet sich zur Übertragung der $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ -Gruppe: z. B. auf POCl_3 , PSCl_3 oder BCl_3 , wobei als Produkte $\text{PO}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$, $\text{PS}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ bzw. $\text{B}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ isoliert werden.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 4. Juli 1968] [VB 179]

Trimethylenmethan, ein theoretisch und synthetisch wertvolles allylisches Gerüst

Von F. Weiss^[*]

Trimethylenmethan ist als Diradikal (1) (2-Methylen-1,3-propandiyl) und als Gerüst der α, α' -disubstituierten Isobutene (2) eine interessante allylische Spezies.



Der theoretisch berechnete Triplettzustand von (1) wurde kürzlich durch EPR-Studien an dem durch Tieftemperatur-photolyse von 4-Methylen-1-pyrazolin und von 3-Methylen-cyclobutanon erzeugten Diradikal bestätigt. Dieses reaktive 1,3-Diradikal läßt sich, ähnlich wie die Cyclobutadiene, als stabiler Tricarbonylisenkomplex abfangen.

Die Eigenschaften dieses 1,3-Diradikals als Zwischenstufe lassen sich aufgrund seiner Triplettstruktur erklären. So bildet sich praktisch kein Methylencyclopropan, sondern 1,4-Dimethylencyclohexan, also ein Kopplungsprodukt, bei der Einwirkung von Kaliumdämpfen auf α, α' -Dihalogenisobutene in der Gasphase, bei der Pyrolyse von 6-Methylen-1,4-dioxepan-2,3-dion, bei den obengenannten Photolysen

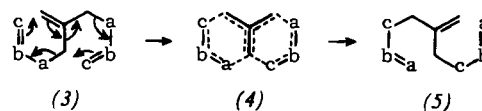
[*] Dr. F. Weiss

Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
F-69 Pierre-Bénite (Frankreich)

sowie bei der Photolyse von Trimethylenmethaneisentr-carbonyl in Pentan. Werden im ersten Fall gleichzeitig andere Triplettmoleküle erzeugt, so kann (1) teilweise mit diesen reagieren, z. B. mit Triplett-Methylen, das aus Dijodmethan erzeugt wurde. Eine Cycloaddition von (1) an Olefine wie Butadien, Cyclopenten oder Cyclopentadien gelang bis jetzt nur bei den genannten photochemischen Umsetzungen.

Auch die unter nichtradikalischen Bedingungen erzeugten Trimethylenmethanzwischenstufen verhalten sich ungewöhnlich. Die Reaktion von α, α' -Dichlorisobuten mit Tetracarbonylnickel führt mit guten Ausbeuten zu 1,4,7-Trimethylen-cyclononan, während mit Magnesium neben Methylencyclopropan und 1,4-Dimethylencyclohexan eine Reihe makrocyclischer und offenkettiger Oligomere von (1) gebildet wird.

Das symmetrische Gerüst erlaubt bei den α, α' -disubstituierten Isobutenen doppelte allylische Umlagerungen nach dem allgemeinen Schema (3) \rightarrow (4) \rightarrow (5). Diese Reaktionen wurden besonders bei Claisen-Umlagerungen untersucht; Beispiele sind die Umlagerungen von Isobutenylen-dicarbon-säureestern zu γ -Methylenpimelinsäuren mit NaH und von Arylthern des Isobutendiols zu Bisphenolen bei 200 °C.

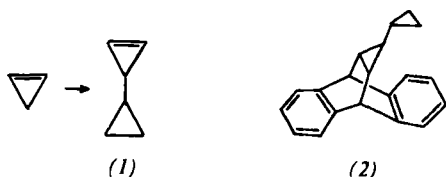


Andererseits lassen sich mit cyclischen Äthern des Isobutendiols interessante thermische Umlagerungen bewirken. 5-Methylen-1,3-dioxane geben bei 450 °C die isomeren Methallyl-ester sowie, wenn an C-2 eine Vinylgruppe steht, isomere Glutaraldehyde. 3-Methylen-2H,3,4-dihydrobenzo[b][1,4]-dioxepin gibt bei 200 °C ein 2,4-Cyclohexadienon durch eine vermutlich stufenweise Claisen-Umlagerung, welches sich bei 450 °C weiter in isomere Produkte, hauptsächlich in ein Furfurylcyclopentenon, umwandelt.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 21. November 1968 in Mülheim/Ruhr] [VB 181]

RUNDSCHAU

Die thermische Dimerisierung von Cyclopropen, einem der reaktionsfähigsten Olefine, untersuchten P. Dowd und A. Gold. Während bei Raumtemperatur äußerst heftige Polymerisation stattfindet, wird bei -25 °C in CH_2Cl_2 - oder n-Pentan-Lösung das Dimere (1) erhalten. Die Dimerisierung folgt möglicherweise dem „en“-Mechanismus. (1) läßt sich

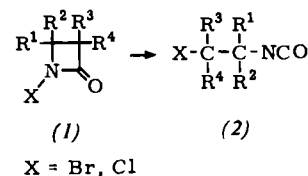


bei Raumtemperatur gaschromatographisch isolieren, muß aber wegen extremer Labilität bei -78 °C aufbewahrt werden. Bei 10 °C geht es in CHCl_3 mit Anthracen in das Addukt (2), $\text{Fp} = 117\text{--}117,5$ °C, über. / Tetrahedron Letters 1969, 85 / -Ma. [Rd 969]

Die anodische Oxidation von Ag_2O zu AgO in KOH-Lösung untersuchten M. Fleischmann, D. J. Lax und H. R. Thirsk. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ -Elektroden wurden bei kontrolliertem Potential, das in 20-mV-Stufen über 300 mV geändert wurde, oxidiert und die Spannungs-Zeit-Kurven aufgenommen. Ag^+ -Ionen in Ag_2O reagieren mit adsorbierten OH-Radikalen im ge-

schwindigkeitsbestimmenden Schritt zu AgO und H^+ . Einmal gebildete AgO -Keime wachsen an der Grenzfläche $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Elektrolyt}$ dreidimensional weiter. Bei niedrigen Elektrodenpotentialen findet man wegen des vorgelagerten OH^- -Entladungsgleichgewichtes Reaktion 1. Ordnung bezüglich OH^- ; bei hohen Elektrodenpotentialen sind die Bereiche, an denen AgO wächst, voll belegt, und die Reaktion wird vom Potential und der OH^- -Konzentration unabhängig. / Trans. Faraday Soc. 64, 3137 (1968) / -Hz. [Rd 958]

Eine neue Umlagerung der β -Lactame beobachtete K.-D. Kampe. N-Brom- und N-Chlor-2-azetidinone (1) lagern sich in Anwesenheit C-C-ungesättigter Verbindungen, z. B.



Allylchlorid, Vinylchlorid und Vinyläther, sowie katalytischer Mengen von Radikalbildnern in β -Brom- bzw. β -Chloralkylisocyanate (2) um. Die Gruppen $\text{R}^1\text{--}\text{R}^4$ sind inerte Substituenten. / Tetrahedron Letters 1969, 117 / -Ma. [Rd 968]