

- [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.

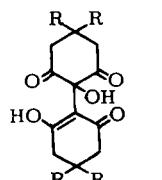
[7] Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; es handelt sich daher nicht um die wirklichen, sondern um scheinbare Kopplungskonstanten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kalium-nitrosobissulfat als spezifisches Oxidationsmittel in der organischen Chemie

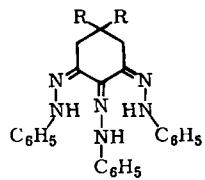
Von H.-J. Teuber^[*]

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



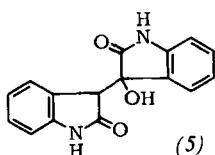
(1), R = H

(2), R = CH_3



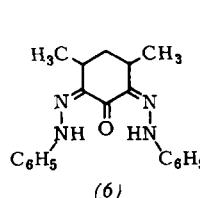
(3), R = H

(4), R = CH_3

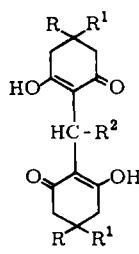


(5)

kann. (1) und (2) werden von Phenylhydrazin zum Tris(phenylhydrazone) (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“ (Aldolareaktion) aus. Das ähnlich wie mit Selendioxid gebildete Oxidationsprodukt kann als Bis(phenylhydrazone) (6) gefaßt werden.



(6)



(7a), R = R² = H, R¹ = C_6H_5

(7b), R = H, R¹ = C_6H_5 , R² = CH_3

(8), -R-R¹- = $-(\text{CH}_2)_5-$, 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 , CF_3 , SiF_2 , NF_2 , $\text{N}(\text{CF}_3)_2$, SO_3F und $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ wesentliche Fortschritte für die präparative anorganische Chemie erbracht.

BF und SiF_2 sind typisch für Radikale, die bei hoher Temperatur und geringem Druck aus einem Element und dem entsprechenden Elementfluorid (BF_3 bzw. SiF_4) entstehen. Wie Margrave und Mitarbeiter zeigen konnten, reagiert SiF_2 unter solchen Bedingungen, z. B. mit Äthylen, zu den cyclischen Verbindungen $(\text{CH}_2)_2(\text{SiF}_2)_2$ und $(\text{CH}_2)_4(\text{SiF}_2)_2$. Auch die Bildung höherer Bor- und Siliciumfluoride wie B_3F_5 und Si_4F_{10} und gemischter Bor-Silicium-Fluoride ($\text{SiF}_3\text{SiF}_2\text{BF}_2$, $\text{SiF}_3(\text{SiF}_2)_2\text{BF}_2$) wurde beschrieben.

NF_2 , dessen Auftreten bei der reversiblen Dissoziation von N_2F_4 Colburn nachgewiesen hat, vereinigt sich leicht mit anderen Radikalen. Mit NO wird so NF_2NO erhalten und mit SF_5 , das unter anderem bei der thermischen Dissoziation von S_2F_{10} entsteht, NF_2SF_5 . NF_2 läßt sich auch an Olefine anlagern und spaltet z. B. aus Thiolen Wasserstoffatome ab, wobei NF_2H gebildet wird.

Ähnlich ergibt das weniger reaktive $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ — obgleich nicht direkt — viele neue Derivate, z. B. $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$, $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$, $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{NSeCl}$. Addition von $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$ an PF_3 oder PF_2Cl führt zu entsprechenden Phosphor(v)-Verbindungen, und aus $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ und $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$ erhält man durch stufenweise Eliminierung von CF_3Cl schließlich $\text{P}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_3$.

Eine Anzahl typischer Additionsreaktionen des Radikals FSO_2O , das bei der reversiblen thermischen Dissoziation von Bis(fluorsulfonyl)peroxid, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, gebildet wird, ist weitgehend im Arbeitskreis von Cady untersucht worden. So reagiert FSO_2O mit C_2F_4 zu $\text{FSO}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OSO}_2\text{F}$ und mit SF_4 zu $\text{FSO}_2\text{OSF}_4\text{OSO}_2\text{F}$; die direkte Umsetzung mit Halogenen liefert Fluorsulfonate (z. B. ClSO_3F , $\text{J}(\text{SO}_3\text{F})_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$), ein violettes Gas mit ungefähr derselben Stabilität wie NO , wurde zuerst von Blackley und Reinhard bei der Oxidation von $(\text{CF}_3)_2\text{NOH}$ 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)

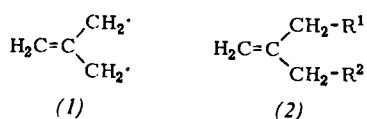
es sich bei Raumtemperatur zu kristallinem $\text{Hg}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$. Auch die Quecksilberverbindung eignet sich zur Übertragung der $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ -Gruppe: z.B. auf POCl_3 , PSCl_3 oder BCl_3 , wobei als Produkte $\text{PO}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$, $\text{PS}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ 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-propandiyil) und als Gerüst der α,α' -disubstituierten Isobutene (2) eine interessante allylsche Spezies.



Der theoretisch berechnete Tripletzustand 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 Tricarbonyleisenkomplex absangen.

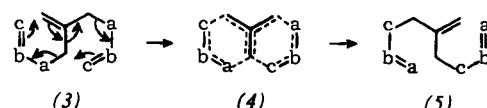
Die Eigenschaften dieses 1,3-Diradikals als Zwischenstufe lassen sich aufgrund seiner Triplettstruktur erklären. So bildet sich praktisch kein Methylenyclopropan, sondern 1,4-Dimethylenyclohexan, also ein Kopplungsprodukt, bei der Einwirkung von Kaliumdämpfen auf α,α' -Dihalogenisobutene in der Gasphase,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

[*] Dr. F. Weiss
Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
F-69 Pierre-Bénite (Frankreich)

sowie bei der Photolyse von Trimethylenmethaneisentri-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 Dijod-methan erzeugt wurde. Eine Cycloaddition von (1) an Olefine wie Butadien, Cyclopenten oder Cyclopentadien gelang bis jetzt nur bei den genannten photochemischen Umsetzun-gen.

Auch die unter nichtradikalischen Bedingungen erzeugten Trimethylenmethanzwischenstufen verhalten sich ungewöhnlich. Die Reaktion von α,α' -Dichlorisobuten mit Tetra-carbonylnickel führt mit guten Ausbeuten zu 1,4,7-Trimethylenencyclonanon, während mit Magnesium neben Methylen-cyclopropan und 1,4-Dimethylenyclohexan eine Reihe makrocyclischer und offenkettiger Oligomerer von (1) gebildet wird.

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

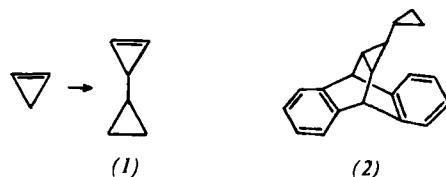


Andererseits lassen sich mit cyclischen Äthern des Isobutenediols interessante thermische Umlagerungen bewirken. 5-Methylen-1,3-dioxane geben bei 450 °C die isomeren Methallylestere sowie, wenn an C-2 eine Vinylgruppe steht, isomere Glutaraldehyde. 3-Methylen-2*H*,3,4-dihydrobenzo[*b*][1,4]-dioxepin 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 Furylcyclopentenon, umwandelt.

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

RUNDSCHAU

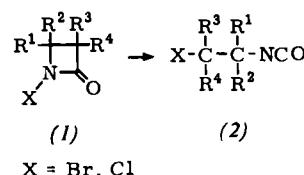
Die thermische Dimerisierung von Cyclopropenen, einem der reaktionsfähigsten Olefine, untersuchten P. Dowd und A. Gold. Während bei Raumtemperatur äußerst heftige Polymerisation stattfindet, wird bei -25°C in CH_2Cl_2 - oder n-Pentan-Lösung das Dimere (I) erhalten. Die Dimerisierung folgt möglicherweise dem „en“-Mechanismus. (I) 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), $\text{Fp} = 117\text{--}117,5^{\circ}\text{C}$, über. / Tetrahedron Letters 1969, 85 / -Ma. [Rd 969]

schwindigkeitsbestimmenden Schritt zu AgO und H^+ . Einmal gebildete AgO -Keime wachsen an der Grenzfläche $\text{Ag}_2\text{O}/$ 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 -Chlor-alkylisocyanate (2) um. Die Gruppen R^1-R^4 sind inerte Substituenten. / Tetrahedron Letters 1969, 117 / -Ma.