

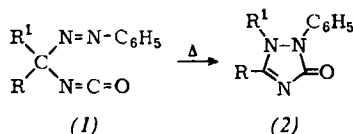
- [1] Wir danken Frau A. Dekoker für experimentelle Mitarbeit.
 [2] E. Ott, G. Dittus u. H. Weissenburger, Chem. Ber. 76 B, 80 (1943); V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 637, 119 (1960); A. J. Speziale u. R. C. Freeman, J. Amer. chem. Soc. 82, 904 (1960); A. J. Speziale u. L. R. Smith, ibid. 84, 1868 (1962); J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871; A. Yakulovitch, A. P. Sergeev u. T. N. Belyaeva, Doklady Akad. Nauk SSSR 161, 1362 (1965); R. Buyle u. H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 3987, 4217 (1968).
 [3] J. v. Braun u. A. Heymans, Chem. Ber. 62, 409 (1929).
 [4] R. Buyle, A. Halleux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 589 (1966).
 [5] H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, A. Merenyi u. J. M. F. Oth, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967).
 [6] M. Delaunois u. L. Ghosez, Angew. Chem. 81, 33 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 72 (1969).
 [7] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

Thermische Umlagerung von Phenylazomethylisocyanaten

Von H. Schildknecht und G. Hatzmann[*]

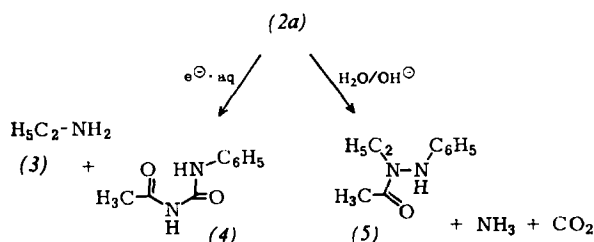
Die Oxidation von Semicarbazonen führt im allgemeinen zu 1,2,4-Triazolonen oder 1,3,4-Oxadiazolen. Bei 2-Phenylsemicarbazonen von Ketonen ist eine oxidative Cyclisierung nicht unmittelbar möglich. Sie werden mit Chromylacetat oder Bleitetraacetat zu Phenylazomethylisocyanaten (1) oxidiert^[1,2]. Diese Verbindungen lassen sich aber nachträglich zu 1,2,4-Triazolonen (2) cyclisieren.

Erhitzt man z. B. (1a) ohne Lösungsmittel einige Minuten auf 140 °C, so tritt unter Wanderung des Äthylrestes Ringschluß zu (2a) ein, Fp = 113–114 °C; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$ = 263 nm (log ϵ = 3.94).



(2)	R	R ¹	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	CH ₃	C ₂ H ₅	113–114	96
(b)	CH ₃	CH ₃	174–176	94
(c)	—	—(CH ₂) ₅ —	150–152	92
(d)	CH ₃	CH ₂ —C ₆ H ₅	142–144	94
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	236–238	90

Die Struktur des Umlagerungsproduktes ließ sich aus der Elementaranalyse und den Spektren ableiten. Im IR-Spektrum von (2a) fehlt die Isocyanatbande bei 2220 cm⁻¹. Dafür tritt eine neue Bande bei 1678 cm⁻¹ auf; NH-Banden sind nicht zu beobachten. Die Wanderung des Äthylrestes an ein N- oder O-Atom ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von (2a). Es zeigt neben dem Multiplett der aromatischen Protonen (τ = 2.62; 5H) und dem Singulett für die Protonen der C-Methylgruppe (τ = 7.60; 3H) ein Quadruplett (τ = 6.17; 2H) und ein Triplett (τ = 8.98; 3H) für eine Äthylgruppe, die an ein N- oder O-Atom gebunden ist. Eindeutig beweisen ließ sich die Struktur von (2a) als 2-Äthyl-3-methyl-1-phenyl-1,2,4-triazol-5-on durch Elektronenbrenzen^[3], das als hauptsächliche Fragmentierungsprodukte Äthylamin (3) und N-Acetyl-N'-phenylharnstoff (4) lieferte.



Wie (1a) ließen sich auch (1b)–(1e) in die Triazolone (2) umlagern. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Bei (1b) verläuft die Reaktion erst bei 170 °C, bei den übrigen Verbindungen genügen 140 °C.

Die in 1,2,3-Stellung substituierten Triazolone sind gut wasserlösliche Verbindungen, die im Gegensatz zu den in 1,3,4-Stellung substituierten Triazolonen gegen Säurehydrolyse stabil sind. Durch wäßrige Alkalien werden sie jedoch zu den Acylhydrazinen gespalten, z. B. (2a) zu (5).

Eingegangen am 2. Mai 1969 [Z 993]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dr. G. Hatzmann
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Schildknecht u. G. Hatzmann, Angew. Chem. 80, 287 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 293 (1968).

[2] Die bei der Oxidation von Aceton-2-phenylsemicarbazone mit Jod erhaltene Verbindung dürfte ebenfalls ein Phenylazomethylisocyanat sein; vgl. D. J. Blackstock u. D. A. R. Happer, Chem. Commun. 1968, 63.

[3] H. Schildknecht, Chimia, im Druck.

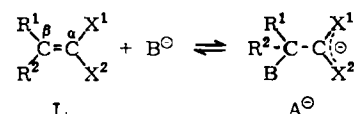
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Stabile organische Lewissäuren

Von O. E. Polansky[*]

Olefine der Struktur L (X¹, X²: starke Elektronenacceptorgruppen, die zur C=C-Doppelbindung voll konjugiert sind; R¹, R²: Gruppen ohne oder mit geringer Acceptor- oder Donorwirkung) verhalten sich in der Regel als elektrisch neutrale, reversibel titrierbare organische Lewissäuren: Sie binden Basen am β -C-Atom unter Polarisierung der C=C-Doppelbindung, wobei die negative Ladung über die Zentren von X¹ und X² verteilt wird, so daß im Anion A[⊖] nur eine relativ geringe Partialladung am β -C-Atom resultiert.

[*] Prof. Dr. O. E. Polansky
 Institut für Theoretische Chemie der Universität
 A-1090 Wien, Währinger Straße 38 und
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
 Abt. Strahlenchemie
 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36



Die scheinbaren pK_L'-Werte der Lewissäuren L sind u. a. durch potentiometrische Titration mit der dem Lösungsmittel konjugierten Base bestimmbar, wobei

$$\text{pK}'_{\text{L}} = \text{pK}_{\text{L}} + \text{pK}_{\text{HB}}$$

(pK_L = wahrer pK der Lewissäure, K_{HB} = Ionenprodukt des Lösungsmittels).

Die Substituenten R üben dabei auf den pK_L' der Lewissäuren einen stärkeren Einfluß als vergleichsweise auf den pK der entsprechenden Carbon- oder Ammoniumsäuren aus; zunehmende Acceptorstärke der Substituenten X¹ und X² erniedrigt den pK_L'.