

Tabelle 1. Aus (1) und Dinucleophilen synthetisierte Heterocyclen.

Produkt	Ausb. (%)	Fp (°C) Kp (°C/Torr)	NMR (CDCl ₃ , TMS=0) δ (ppm)
(6)	83	150/0.1	7.4 (9H, m); 3.1 (6H, s)
(7), R = —S—CH=C(CH ₃)—	93	70–73	6.35 (1H, s); 3.1 (6H, s); 2.5 (3H, s)
(7), R = —C ₆ H ₄ —CH ₂ —(1,2)	89	106–108	6.8–7.8 (6H, 2m); 3.06 (6H, s)
(8), R = —CH ₃	90	100/0.1	2.4 (3H, s); 3.1 (6H, s)
(8), R = —CH ₂ —C ₆ H ₅	93	75–76	7.3 (5H, s); 4.0 (2H, s); 3.0 (6H, s)
(8), R = 4-Pyridyl	95	118–120	3.2 (6H, s); 7.8–8.5 (4H, m)
(9), X = O, R ¹ = R ² = R ³ = H	81	90–91	7.3 (4H, m); 3.1 (6H, s)
(9), X = S, R ¹ = R ² = R ³ = H [a]	70	87	7.0 (4H, m); 3.1 (6H, s)
(9), X = O, R ¹ = R ² = H, R ³ = NO ₂	74	164	7.0–8.0 (3H, 2m); 3.16 (6H, s)
(9), X = O, R ¹ = H, R ² = NO ₂ , R ³ = Cl	71	163	7.8–7.9 (2H, m); 3.2 (6H, s)
(9), X = O, R ¹ = R ² = R ³ = Cl	60	139–140	7.03 (1H, s); 3.23 (6H, s)

[a] Diese Verbindung wurde auch synthetisiert von K. Nagarajan u. V. Range Rao, Indian J. Chem. 7, 964 (1969).

digen Bildung des Heterocyclus NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Strukturen aller Produkte wurden IR-, NMR- und massenspektrometrisch gesichert.

Phosgenimonium-Salze sind damit für Heterocyclen-Synthesen mindestens ebenso nützlich wie die mit ihnen verwandten Thioformamidchloride^[7], die den Nachteil haben, daß sie entweder HCl oder HSR eliminieren können.

Arbeitsvorschriften:

Synthese von (6): 1 mol (1) und 1 mol (2) werden in Chloroform unter Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhört (2 h). Man dampft das Lösungsmittel ab, behandelt den Rückstand mit 2N KOH, extrahiert das Gemisch mit Methylenchlorid, trocknet den Extrakt über Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird bei 0.1 Torr destilliert.

Synthese der Verbindungstypen (7) und (9): 1 mol (1) und 1 mol (3), (4) oder (5) werden in Chloroform unter Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhört (1 bis 2 h). Man dampft das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit Äther und behandelt ihn mit 2N KOH. Das Gemisch wird mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit.

Eingegangen am 29. Januar 1973 [Z 797b]

[1] 8. Mitteilung über Imonium-Chemie. – 7. Mitteilung: B. LeClef, J. Mommaerts, B. Stelander u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 85, 445 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 5 (1973).

[2] Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 574 (1971).

[3] H. G. Viehe, Z. Janousek u. M. A. Deffrenne, Angew. Chem. 83, 616 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 575 (1971).

[4] H. G. Viehe, Th. van Vyve u. Z. Janousek, Angew. Chem. 84, 991, 993 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 916 (1972).

[5] H. G. Viehe u. Z. Janousek, Angew. Chem. 83, 614 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 573 (1971).

[6] Z. Janousek, Dissertation, Univ. Louvain 1972.

[7] H. Eilingsfeld u. L. Möbius, Chem. Ber. 98, 1293 (1965).

Bildung von 1,2,4-Triazolin-5-onen aus tert.-Butylnitroacetylen und Phenylhydrazinen^[1]

Von Cécile Derycke, Volker Jäger,
Jean Paul Putzeys, Maurice van Meerssche
und Heinz Günter Viehe^[*]

Elektronen-arme Nitroacetylene^[2] reagieren mit Aminen zu β-Nitroalkenylaminen (2) und mit Hydrazinen zu β-Nitroalkylidenhydrazinen (3). Überraschend fanden wir, daß die Umsetzung von tert.-Butylnitroacetylen (1) mit Phenylhydrazin (4a) in Äther bei 0°C unter Abspaltung von Wasser zu einem neuen Kondensationsprodukt (5a) führt.

Tabelle 1. Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen.

Produkt	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (TMS=0) δ(ppm)
(5a)	88	86–87	2265	1.25 (9H, s); 6.7, 7.15 (5H, m); 8.22 (1H, s)
(6a)	62	59–60	2195	1.25 (9H, s); 7.25 (5H, m); 8.25 (1H, s)
(7a)	71[a]	209	1690	1.4 (9H, s); 7.4, 7.9 (5H, m); 12.1 (1H, s)
(7b)	73[a]	271	1710	1.4 (9H, s); 7.9 (4H, s); 11.7 (1H, s)
(7c)	87[a]	220	1685	1.4 (9H, s); 2.3 (3H, s); 7.15, 7.85 (4H, m); 12.1 (1H, s)

[a] Aus (1) und (4).

[*] C. Derycke, Dr. V. Jäger und Prof. Dr. H. G. Viehe
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)
J. P. Putzeys und Prof. Dr. M. van Meerssche
Laboratoire de Chimie Physique, Université de Louvain
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

Das IR-Spektrum von (5a) zeigt eine Bande bei 2265 cm^{-1} , die der Gruppe $\text{—C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ zugeordnet werden kann.

Entsprechend läßt sich (5a) mit Triäthylphosphit in siedendem Benzol zum Nitril (6a) reduzieren^[3]. Läßt man (5a) drei Tage bei 0°C in CHCl_3 stehen, so tritt ein Isomer auf, dessen Bildung sich durch Erhitzen der Lösung unter Rückfluß beschleunigen läßt. Die Röntgenanalyse bewies für das Isomer die Struktur des 3-tert.-Butyl-1-phenyl-1,2,4-triazolin-5-ons (7a).

Mit den substituierten Phenylhydrazinen (4b) und (4c) erhält man entsprechend die Verbindungen (7b) und (7c).

Die Nitriloxide (5) und die Triazolinone (7) lassen sich auch aus 3,3-Dimethyl-2-jod-1-nitrobuten (8) und den Phenylhydrazinen (4) mit KOH gewinnen.

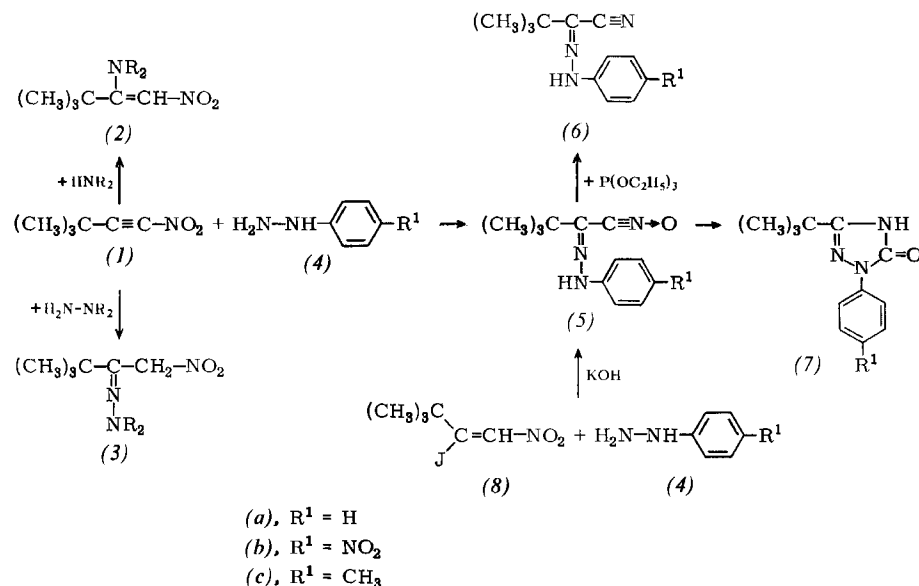
Geruch dieser Substanz verschwunden ist, wird die organische Schicht viermal mit Wasser gewaschen und dann vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl kristallisiert man aus Äther/Pentan. Ausbeute: 123 mg (62%) (6a).

Eingegangen am 29. Januar 1973 [Z 797c]

Ein neuer, ungewöhnlich stabiler Typ von Organokupfer- und -silberverbindungen

Von Hubert Schmidbaur, Jürgen Adlkofer und Wolfgang Buchner^[*]

Die Einführung von Trimethylsilylmethyl-Resten anstelle einfacher Alkyl-Reste führt teilweise zu einer beträchtlichen



Arbeitsvorschriften:

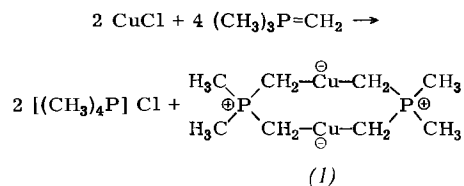
Synthese von (5a) aus (1): 258 mg (2.03 mmol) (1) in 5 ml Äther werden unter Rühren bei 0°C zu 216 mg (2 mmol) (4a) in 5 ml Äther gegeben. Das Lösungsmittel wird sofort verdampft und der Rückstand aus Äther/Petroläther ($K_p=40$ bis 60°C) umkristallisiert. Man erhält 385 mg (88%) (5a).

Synthese von (7a) aus (8): 510 mg (2 mmol) (8) in 5 ml Äther werden unter Rühren bei 0°C zu 216 mg (2 mmol) (4a) in 5 ml Äther und 200 mg KOH gegeben. Man läßt drei Tage stehen, dampft das Lösungsmittel ab und gewinnt (7a) durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CHCl_3 /Petroläther ($K_p=60$ bis 80°C). Ausbeute: 91 mg (42%).

Reduktion von (5a) zu (6a): Zu 225 mg (1.04 mmol) (5a) in 10 ml wasserfreiem Benzol gibt man innerhalb 5 min bei Raumtemperatur 665 mg (4 mmol) Triäthylphosphit. Man hält das Gemisch 15 min auf dem siedenden Wasserbad, verdünnt mit Benzol auf das doppelte Volumen und schüttelt mit 20 ml 5-proz. H_2SO_4 , um überschüssiges Triäthylphosphit zu zerstören. Sobald der charakteristische

Stabilisierung metallorganischer Verbindungen^[1, 2]. Es wurde jetzt gefunden, daß diese Wirkung der Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH}_2$ von der isoelektronischen^[3] Phosphoniumgruppierung $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{—CH}_2$ noch weit übertroffen wird und daß bei Verwendung dieses Liganden selbst extrem schwache Bindungselemente, z.B. die Cu—C- oder die Ag—C-Einheit^[4], unter Normalbedingungen existenzfähig werden.

Die Reaktion von wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid mit salzfreiem Trimethylmethylenphosphoran^[5] (Molverhältnis 1:2) in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur unter Schutzgas führt in einheitlicher Umsetzung zu Tetramethylphosphonium-chlorid und einem metallierten Ylid der Zusammensetzung und Struktur (1).



Die analoge Silberverbindung (2) entsteht besser aus dem tetrameren Trimethylphosphansilberchlorid^[6] und

[1] 4. Mitteilung über Nitroacetylene. – 3. Mitteilung: V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 795 (1970).

[2] V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 259 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 273 (1969).

[3] C. Grundmann u. H. D. Frommelt, J. Org. Chem. 30, 2077 (1965), und dort zitierte Literatur.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. J. Adlkofer und Dr. W. Buchner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr