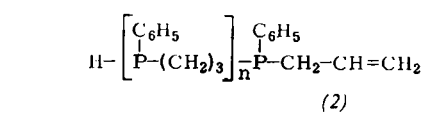
$Kp_{0,1}$ = 57 °C). Beim Lagern tritt selbst bei 0 °C, allmählich Polyaddition des Phosphins mit sich selbst zu *(2)* ein:



(2)

Die Polyaddition verläuft rasch beim Erwärmen oder im kurzwelligen Licht. Bei der Destillation von *(1)* tritt daher stets *(2)* als Nebenprodukt auf.

Eingegangen am 14. November 1962 [Z 391]

[1] *F. Pass, E. Steininger* u. *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. *90*, 792 (1959).

Zur Quaternierung von Triphenylphosphin

Von Priv.-Doz. Dr. D. Klamann und Dr. P. Weyerstahl

ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Eine Mitteilung [1] über die Reaktion von Trimethylphosphin mit NO veranlaßt uns, über einige Umsetzungen von Triphenylphosphin *(1)* zu berichten.

Bei der Reaktion von *(1)* mit NOCl in Äther bei tiefen Temperaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erhielten wir quantitativ Triphenylphosphinoxyd; ein quaternäres Salz konnte selbst bei −50 °C nicht gefaßt werden. Daneben entstand außer Stickstoff NCl_3, das durch Siedeverhalten und Reaktion mit NH_4OH nachgewiesen wurde. Die Reaktion von *(1)* mit NOCl verläuft somit im Sinne der Gleichung

$$3\,(C_6H_5)_3P + 3\,NOCl \rightarrow 3\,(C_6H_5)_3PO + N_2 + NCl_3$$

Eine Quaternierung von *(1)* tritt bei der Umsetzung mit Tosylaten ein. Besonders eignen sich niedere Alkyltosylate sowie Benzyltosylat. Beim n-Octyltosylat ist die Oxydation von *(1)* bereits wieder gegenüber der Quaternierung begünstigt.

$$(C_6H_5)_3P + R{-}O{-}Ts \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}R\ TsO^{\ominus}$$

Tabelle 1. Triphenylalkylphosphonium-tosylate $(C_6H_5)_3P{-}R^+\ TsO^-$

R	Fp [°C]	% Ausb.
CH_3	139,5–140,5	80
C_2H_5	93–94	87
n-C_4H_9	140,5–142	44
$C_6H_5{-}CH_2$	172,5–173,5	92

Die Phosphoniumtosylate sind einer normalen Wittig-Reaktion zugänglich; aus Benzyl-triphenylphosphoniumtosylat und Cyclohexanon z. B. erhielten wir in guter Ausbeute Benzyliden-cyclohexan [2].

Eingegangen am 25. Oktober 1962 [Z 390]

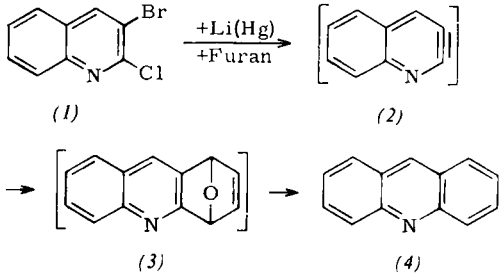
[1] *M. Halman* u. *L. Kugel*, J. chem. Soc. (London) *1962*, 3272.
[2] *G. Wittig* u. *W. Haag*, Chem. Ber. *88*, 1654 (1955).

Über intermediäres Auftreten von 2.3-Dehydrochinolin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. K. Udluft

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Während andere Versuche, 2.3-Dehydrochinolin als Intermediärprodukt nachzuweisen, negativ verliefen [1], war die Anwendung der Arin-Nachweismethode von *G. Wittig* und *L. Pohmer* [2] auf 2-Chlor-3-brom-chinolin [3] *(1)* erfolgreich: Beim 5-tägigen Schütteln einer Furan-Lösung der Base *(1)* mit Lithiumamalgam bei Raumtemperatur bildete sich eine geringe Menge Acridin *(4)*, das analog zur Bildung von Isochinolin [4] und Phenanthridin [1] aus 4-Chlor-3-brompyridin bzw. -chinolin über die Zwischenstufen 2.3-Dehydrochinolin [5] *(2)* und 1.4-Dihydro-acridin-1.4-endoxyd *(3)* entstanden sein dürfte.



Das Acridin wurde durch zweidimensionale Papier- und Dünnschichtchromatographie sowie durch vergleichende Chromatographie der beim Belichten entstehenden Zersetzungsprodukte eindeutig identifiziert und nach Anreicherung durch Säulenchromatographie in Form seines – nicht ganz rein erhaltenen – Chloroaurats in 0,1-proz. Ausbeute isoliert.

Als 2.3-Dichlor-chinolin an Stelle von *(1)* mit Lithiumamalgam und Furan umgesetzt wurde, konnte kein Acridin im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 388]

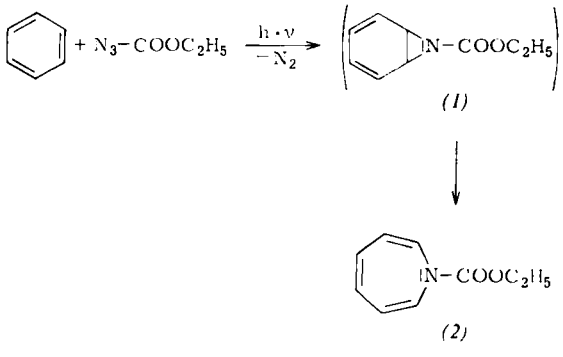
[1] *Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher* u. *J. Hansen*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
[2] Chem. Ber. *89*, 1334 (1956).
[3] *Ch. Kaneko*, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) *7*, 276 (1959).
[4] *Th. Kauffmann* u. *F.-P. Boettcher*, Chem. Ber. *95*, 949 (1962).
[5] *R. J. Martens* u. *H. J. den Hertog*, Tetrahedron Letters (London) *15*, 643 (1962), konnten kürzlich bei der Umsetzung von 2-Chlor-3-brom-pyridin mit Lithiumamalgam und Furan gaschromatographisch die Bildung von Chinolin nachweisen und so das intermediäre Auftreten von 2.3-Dehydropyridin wahrscheinlich machen.

N-Carbäthoxy-azepin

Von Prof. Dr. K. Hafner und Dr. C. König

Institut für Organische Chemie der Universität München

Durch UV-Bestrahlung einer Lösung von Azido-carbonsäureäthylester in Benzol erhielten wir in ca. 70-proz. Ausbeute das N-Carbäthoxy-azepin *(2)* als beständiges gelbes Öl vom Kp_{20} = 130 °C (λ_{max} 208 (4,44), 330 (2,72) mμ (log ε) in n-Hexan).



Die neuartige Ringerweiterungsreaktion gleicht der photochemischen Umsetzung des Benzols mit Diazomethan zum Cycloheptatrien. An Stelle des Methylens reagiert hier das

Hafner, Klaus: N-Carbäthoxy-azepin aus Angewandte Chemie 75, Jahrgang 1963, Nr. 1
Copyright © 1963 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Carbäthoxy-azen [1] mit dem Benzol, vermutlich zunächst zu dem Aza-norcaradien-Derivat *(1)*, das sich sogleich in das valenzisomere Azepin *(2)* umwandelt.

(2) ist das erste monocyclische Azepin-Derivat [2]. Die katalytische Hydrierung von *(2)* (Pd/H_2, 20 °C) führt zu N-Carbäthoxy-hexamethylenimin (Kp_{20} = 118–120 °C, n_{21}^{D} = 1,4635), das wir auch durch Umsetzung von Hexamethylenimin [3] und Chlorameisensäureäthylester bereiteten. Beide Produkte erwiesen sich auf Grund ihrer IR- und NMR-Spektren als identisch. Das NMR-Spektrum von *(2)* zeigt neben den für die Protonen der Äthylgruppe charakteristischen Signalen (Quartett bei 5,8 τ, Triplett bei 8,7 τ) das Multiplett der 6 Ringprotonen bei 3,7–4,7 τ.

Die Beständigkeit des cyclischen 8π-Elektronensystems *(2)* dürfte auf die zumindest teilweise Beanspruchung des freien Elektronenpaars am Stickstoff durch die Mesomerie des Urethan-Systems zurückzuführen sein.

Versuche zur Übertragung dieser Ringerweiterungsreaktion mit Aziden auf andere aromatische Systeme sowie die Untersuchung des Azepins selbst sind im Gange.

Eingegangen am 20. November 1962 [Z 396]

[1] *W. Lwoski* u. *Th. W. Mattingly*, Tetrahedron Letters *7*, 277 (1962).

[2] *K. Dimroth* u. *H. Freyschlag*, Chem. Ber. *89*, 2602 (1956); *90*, 1628 (1957); *R. Huisgen* u. *M. Appel*, ebenda *91*, 12 (1958); *R. Huisgen* et al., ebenda *93*, 392 (1960); Liebigs Ann. Chem. *630*, 128 (1960) u. a.

[3] *L. Ruzicka* et al., Helv. chim. Acta *32*, 544 (1949).

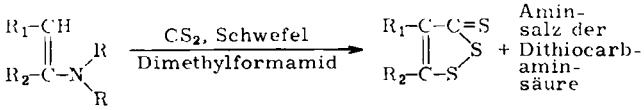
Synthese von Trithionen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine

Schwefel-Heterocyclen, XIV [1]

Von Dipl.-Chem. J. Fabian, Dr. K. Gewald und Prof. Dr. Roland Mayer

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Enamine bilden mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, wie Dimethylformamid, bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten exotherm Trithione:



(1): $R_1/R_2 = -(CH_2)_3-$
(2): $R_1/R_2 = -(CH_2)_4-$

So erhält man aus 1-Morpholino-cyclopenten-(1) in 50-proz. Ausb. 4.5-Trimethylen-trithion *(1)* vom Fp 123 °C (sublimiert) und aus 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in 45-proz. Ausb. 4.5-Tetramethylen-trithion *(2)* vom Fp. 101–102 °C (aus Äthanol).

(1) und *(2)* sind mit auf anderem Wege [2] hergestelltem authentischem Material identisch.

Dieses von uns gegenwärtig intensiv bearbeitete und auf einem elektrophilen Angriff des Schwefelkohlenstoffs und einer gleichzeitigen nucleophilen Einwirkung des eingebauten Schwefels beruhende Syntheseverfahren ist weitgehend variabel.

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 401]

[1] XIII. Mitteil.: vgl. *K. Gewald*, Z. Chem., im Druck.

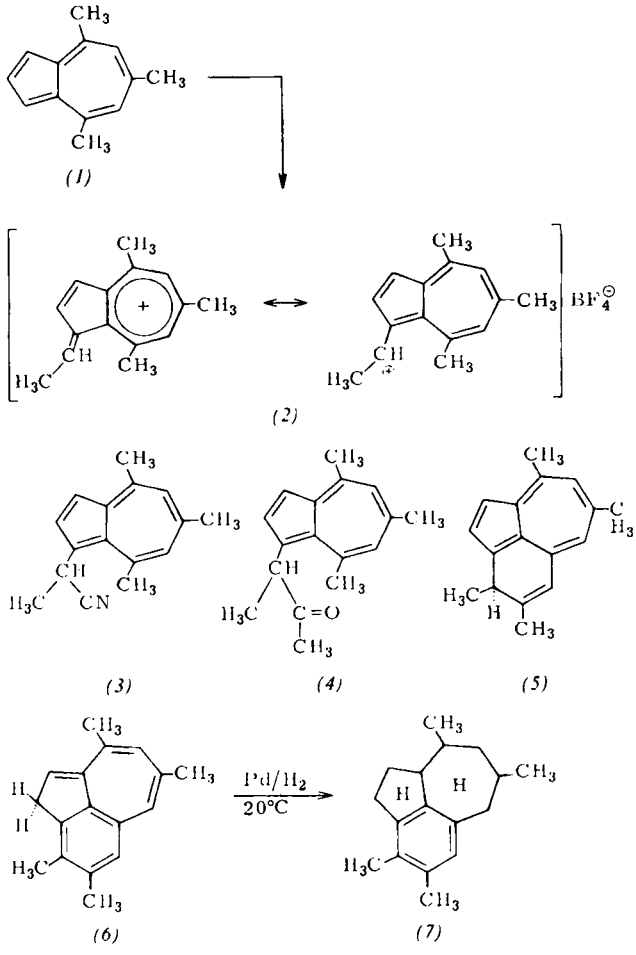
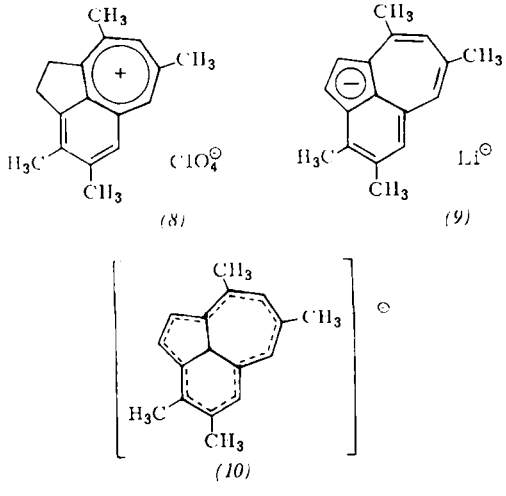
[2] DBP. 909097 v. 28. Febr. 1951, Erf. *A. Lüttringhaus* u. *U. Schmidt*; Chem. Zbl. *1954*, 10104; Dipl.-Arb. *U. Schmidt*, Univers. Freiburg/Brsg. 1951. *U. Schmidt*, *A. Lüttringhaus* u. *H. Trefzger*, Liebigs Ann. Chem. *631*, 129 (1960); *M. Fröde*, Diplomarbeit TU Dresden 1961; *E. Hoffmann*, Diplomarbeit, TU Dresden, noch nicht abgeschlossen.

Cycloheptatrieno-inden

Von Prof. Dr. K. Hafner und cand. chem. H. Schaum

Institut für Organische Chemie der Universität München

Ausgehend vom 4.6.8-Trimethyl-azulen *(1)* [1] konnten wir das dem Perinaphthylen isomere, nichtbenzoide Cycloheptatrieno-inden *(6)* (3.4.7.9-Tetramethyl-2H-benz[cd]azulen [2]) darstellen. Durch Kondensation von *(1)* mit Acetaldehyd in Gegenwart von ätherischer Borfluorowasserstoffsäure erhält man *(2)* [3], das mit Natriumcyanid *(3)* (Fp = 111–112 °C)



liefert. Dieses überführten wir mit Methylmagnesiumbromid in das Keton *(4)* (Fp = 84–85 °C). Mit N-Methylanilin-natrium [4] reagiert *(4)* unmittelbar zu *(6)*. Das sicher zunächst entstehende Azulen-Derivat *(5)* geht unter Verlust der Re-