

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).

# CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

116. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·  
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND



D-6940 WEINHEIM

1983  
HEFT 6

## BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zuge stellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85 78 38 30.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungs maschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Die Chemischen Berichte Send erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 770,- DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 85,- DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40-42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Fernspre cher (06201) 602-0, Fernschreiber 46 55 16 vchwh d, Telefax (06201) 6023 28.

### **For USA, Canada, Mexico, Central and South America**

Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Annual subscription price: \$ 505.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 NW Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441.

**U. S. A Postmasters:** Send address changes for Chemische Berichte to Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 NW 6th Street, Deerfield Beach, FL 33441.

# INHALT VON HEFT 6

116. Jahrgang 1983

## PHYSIKALISCHE CHEMIE

- Hellmann* Siegfried, *Beckhaus* Hans-Dieter und *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XIX: Synthesen, Spektren, Struktur und Spannung hochverzweigter Pentane ..... 2219
- Hellmann* Siegfried, *Beckhaus* Hans-Dieter und *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXI: Zusammenhänge zwischen thermischer Stabilität und Spannung nichtsymmetrisch hochverzweigter Kohlenwasserstoffe ..... 2238

## ANORGANISCHE CHEMIE

- Werner* Rainer und *Werner* Helmut: Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, III: Die Metall-Basen  $C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R$  und ihre korrespondierenden Säuren  $[C_6H_6MH(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$  ..... 2074
- Schmidbauer* Hubert, *Schier* Annette und *Neugebauer* Dietmar: Reindarstellung, NMR-Spektren und Kristallstruktur von Triphenylphosphonium-cyclobutylid,  $(C_6H_5)_3P=C[CH_2]_3$  ..... 2173
- Appel* Rolf, *Baumeister* Ulrich und *Knoch* Falk: Darstellung und Molekülstruktur aminosubstituierter Carbodiphosphorane ..... 2275
- Müller* Manfred und *Vahrenkamp* Heinrich: Cluster-Konstruktion: Schrittweiser Aufbau von  $\mu_3$ -RP-Trimetall-Clustern über P – H-Verbindungen ..... 2311
- Müller* Manfred und *Vahrenkamp* Heinrich: Cluster-Konstruktion: Schrittweiser Aufbau von  $\mu_3$ -RP-Trimetall-Clustern über P – Hal-Verbindungen ..... 2322
- Dötz* Karl Heinz, *Pruskil* Ingrid, *Schubert* Ulrich und *Ackermann* Klaus: Reaktionen von Komplexliganden, XXIII: Bis(phosphino)inden-Derivate durch C – C-Verknüpfung von Arylcarben-Liganden und Bis(diphenylphosphino)acetylen ..... 2337
- Appel* Rolf und *Paulen* Wilfried: Triphosphetanone, die ersten cyclischen Phosphaharnstoffderivate mit Vierring-Struktur ..... 2371

## ORGANISCHE CHEMIE

- Döpp* Dietrich, *Greci* Lucedio und *Nour-el-Din* Ahmed Moukhtar: Indoleninoxide, VIII: Umsetzung von 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol-1-oxid mit Gridnard-Reagenzien. – Ein neues stabiles Aminyloxid (Nitroxid) ..... 2049
- Capuano* Lilly, *Boschat*† Paul, *Müller* Ilse, *Zander* Rita, *Schramm* Volker und *Hädicke* Erich: Synthesen mit 2,4-Dimethylen-1,3-dithietanen. Mercaptopyridine; Thiazole; Dithiole; mesoionische und nichtmesoionische 1,2,3-Thiadiazole ..... 2058
- Schönberg* Alexander, *Singer* Erich und *Stephan* Werner: C = C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, II: 1,3-Diphenyl-2-imidazolidin-selenon aus 1,1',3,3'-Tetra-phenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin und Selen ..... 2068

<i>Schneider</i> Otto und <i>Hanack</i> Michael: Axial polymerisiertes (Phthalocyaninato)eisen(II) mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Brückenliganden; Darstellung, Charakterisierung und elektrische Leitfähigkeiten	2088
<i>Koch</i> Jürgen und <i>Hanack</i> Michael: Polymeres (Dihydrodibenzo[ <i>b,i</i> ]-1,4,8,11-tetraaza[14]-annulen)eisen(II) mit Pyrazin-Brücken	2109
<i>Schmidt</i> Richard R. und <i>Beitzke</i> Bernhard: Heterocyclische $8\pi$ -Systeme, 15: Untersuchungen über Indol-2,3-oxide: Herstellung von 3-Hydroxyindolinen durch intramolekulare Wittig-Umlagerung von 1,2-Dihydro-4 <i>H</i> -3,1-benzoxazinen	2115
<i>Jendralla</i> Heiner und <i>Laumen</i> Kurt: Reaktionen von <i>trans</i> -Cycloocten und 7-Methoxy-1,3-dioxa-5( <i>E</i> )-cycloocten mit Allenen und mit Chlorsulfonylisocyanat. Bildung der ersten <i>trans</i> -anellierten Methylenecyclobutane. Reaktion von Allen als En-Komponente	2136
<i>Brunk</i> Hans-Joachim, <i>Fritz</i> Helmut und <i>Hädicke</i> Erich: Indole und Indolalkaloide, XIX: Bildung eines substituierten Dioxolanons mit Orthoesterstruktur bei der Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol mit Oxalylchlorid und Ethanol	2165
<i>Baumgärtel</i> Otto und <i>Szeimies</i> Günter: Nucleophile Austauschreaktionen am 1-Chlorquadricyclan: 1,5- und 1,7-Dehydroquadricyclan als reaktive Zwischenstufen	2180
<i>Baumgärtel</i> Otto, <i>Harnisch</i> Joachim, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Van Meerssche</i> Maurice, <i>Germain</i> Gabriel und <i>Declercq</i> Jean-Paul: Diels-Alder-Addukte des 1,7-Dehydroquadricyclans	2205
<i>Hellmann</i> Siegfried, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter und <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XIX: Synthesen, Spektren, Struktur und Spannung hochverzweigter Pentane	2219
<i>Hellmann</i> Siegfried, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter und <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXI: Zusammenhänge zwischen thermischer Stabilität und Spannung nichtsymmetrisch hochverzweigter Kohlenwasserstoffe	2238
<i>Blarer</i> Stefan J. und <i>Seebach</i> Dieter: Asymmetrische Michael-Additionen. Stereoselektive Alkylierungen des ( <i>R</i> )- und ( <i>S</i> )-Enamins aus Cyclohexanon und 2-(Methoxymethyl)pyrrolidin durch $\alpha$ -(Methoxycarbonyl)zimtsäure-methylester	2250
<i>Neugebauer</i> Franz Alfred, <i>Krieger</i> Claus, <i>Fischer</i> Hans und <i>Siegel</i> Rolf: Über 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine	2261
<i>Zoch</i> Hans-Georg, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Römer</i> Roland, <i>Germain</i> Gabriel und <i>Declercq</i> Jean-Paul: Zur thermischen Isomerisierung des Tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1(7)-ens: Bildung und Abfangreaktionen von 1,2,3-Cycloheptatrien	2285
<i>Vögtle</i> Fritz, <i>Müller</i> Walter M., <i>Puff</i> Heinrich und <i>Friedrichs</i> Edmund: Wirt-Gast-Verbindungen makrocyclischer Wirtmoleküle mit Wasser, Xylol und Dioxan	2344
<i>Askani</i> Rainer und <i>Schneider</i> Wilfried: Versuche zur Darstellung von Derivaten des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diens	2355
<i>Askani</i> Rainer und <i>Schneider</i> Wilfried: Neuartige Bildung einer Azoverbindung mit dem C-Gerüst eines Secopentaprisman	2366
<i>Jørgensen</i> Flemming S. und <i>Carlsen</i> Lars: 1,2-Oxathiolan – Eine photoelektronenspektroskopische Studie	2374
<i>Bestmann</i> Hans Jürgen, <i>Kumar</i> Kamlesh und <i>Kisielowski</i> Lothar: Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XLII: Eine Aufbausequenz für Acetylene aus Carbonsäurechloriden und Phosphonium-Yliden über 1,2-Diketone	2378

<i>Brokatzky-Geiger</i> Jürgen und <i>Eberbach</i> Wolfgang: Die stereoselektive Bildung von Polycyclen durch intramolekulare Cycloaddition von Carbonyl-Yliden an cyclische C=C-Bindungen .....	2383
<i>Lenoir</i> Dieter, <i>Kornrumpf</i> Wolfgang und <i>Fritz</i> Heinz Peter: Elektrochemische Erzeugung von Adamanten .....	2390
<i>Finkentey</i> Christel, <i>Langhals</i> Elke und <i>Langhals</i> Heinz: Eine einfache Synthese von 3-Methoxypyridin und seinen Analogen durch Alkylierungsreaktionen .....	2394

CONTENTS OF No. 6

PHYSICAL CHEMISTRY

- Hellmann* Siefried, *Beckhaus* Hans-Dieter, and *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XIX: Syntheses, Spectra, Structures, and Strain of Highly Branched Pentanes 2219
- Hellmann* Siefried, *Beckhaus* Hans-Dieter, and *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XXI: Relationships between Thermal Stability and Strain of Non-Symmetrical Highly Branched Hydrocarbons ..... 2238

INORGANIC CHEMISTRY

- Werner* Rainer and *Werner* Helmut: Arene(phosphane)metal Complexes, III: The Metal Bases  $C_6H_6M(PMe_3)C_2H_3R$  and Their Corresponding Acids  $[C_6H_6MH(PMe_3)-C_2H_3R]^+$  ..... 2074
- Schmidbaur* Hubert, *Schier* Annette, and *Neugebauer* Dietmar: Synthesis, NMR Spectra, and Crystal Structure of Triphenylphosphonium Cyclobutylide,  $(C_6H_5)_3P=C[CH_2]_3$  2173
- Appel* Rolf, *Baumeister* Ulrich, and *Knoch* Falk: Synthesis and Molecular Structure of Amino Substituted Carbodiphosphoranes ..... 2275
- Müller* Manfred and *Vahrenkamp* Heinrich: Cluster Construction: Stepwise Formation of  $\mu_3$ -RP Trimetal Clusters via P – H Compounds ..... 2311
- Müller* Manfred and *Vahrenkamp* Heinrich: Cluster Construction: Stepwise Formation of  $\mu_3$ -RP Trimetal Clusters via P – Hal Compounds ..... 2322
- Dötz* Karl Heinz, *Pruskil* Ingrid, *Schubert* Ulrich, and *Ackermann* Klaus: Reactions of Complex Ligands, XXIII: Bis(phosphino)indene Derivatives from Carbon Carbon Bond Formation between Arylcarbene Ligands and Bis(diphenylphosphino)acetylene 2337
- Appel* Rolf and *Paulen* Wilfried: Triphosphetanones, the First Cyclic Phospha-Urea Derivatives with Four Ring Structure ..... 2371

ORGANIC CHEMISTRY

- Döpp* Dietrich, *Greci* Lucedio, and *Nour-el-Din* Ahmed Moukhtar: Indolenine Oxides, VIII: Reaction of 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indole 1-Oxide with Grignard Reagents. – A New Stable Aminyl Oxide (Nitroxide) ..... 2049
- Capuano* Lilly, *Boschat*† Paul, *Müller* Ilse, *Zander* Rita, *Schramm* Volker, and *Hädicke* Erich: Syntheses with 2,4-Dimethylene-1,3-dithietanes. Mercaptopyridines; Thiazoles; Dithioles; Mesoionic and Non-mesoionic 1,2,3-Thiadiazoles ..... 2058
- Schönberg* Alexander, *Singer* Erich, and *Stephan* Werner: Extremely Reactive C = C Double Bonds, II: 1,3-Diphenyl-2-imidazolidineselenone from 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidine and Selenium ..... 2068

<i>Schneider</i> Otto and <i>Hanack</i> Michael: Axially Polymerized (Phthalocyaninato)iron (II) with Pyrazine, 4,4'-Bipyridine, 1,4-Diisocyanobenzene, or 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane as Bridging Ligands; Synthesis, Characterization, and Electrical Conductivities	2088
<i>Koch</i> Jürgen and <i>Hanack</i> Michael: Polymeric (Dihydrodibenzo[ <i>b,i</i> ]-1,4,8,11-tetraaza[14]-annulene)iron(II) with Pyrazine Bridges	2109
<i>Schmidt</i> Richard R. and <i>Beitzke</i> Bernhard: Heterocyclic $8\pi$ -Systems, 15: Investigations on Indole 2,3-Oxides: Synthesis of 3-Hydroxyindoles <i>via</i> Intramolecular Wittig-Rearrangement of 1,2-Dihydro-4 <i>H</i> -3,1-benzoxazines	2115
<i>Jendralla</i> Heiner and <i>Laumen</i> Kurt: Reactions of <i>trans</i> -Cyclooctene and of 7-Methoxy-1,3-dioxo-5( <i>E</i> )-cyclooctene with Allenes and with Chlorosulfonyl Isocyanate. Synthesis of the First <i>trans</i> -Annulated Methylene-cyclobutanes. Reaction of Allene as an Ene-Component	2136
<i>Brunk</i> Hans-Joachim, <i>Fritz</i> Helmut, and <i>Hädicke</i> Erich: Indoles and Indole Alkaloids, XIX: Formation of a Substituted Dioxolanone Containing an Orthoester Structure on Treatment of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole with Oxalyl Chloride and Ethanol	2165
<i>Baumgärtel</i> Otto and <i>Szeimies</i> Günter: Nucleophilic Exchange Reactions at 1-Chloroquadricyclane: 1,5- and 1,7-Dehydroquadricyclane as Reactive Intermediates	2180
<i>Baumgärtel</i> Otto, <i>Harnisch</i> Joachim, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Van Meerssche</i> Maurice, <i>Germain</i> Gabriel, and <i>Declercq</i> Jean-Paul: Diels-Alder Adducts of 1,7-Dehydroquadricyclane	2205
<i>Hellmann</i> Siegfried, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XIX: Syntheses, Spectra, Structures, and Strain of Highly Branched Pentanes	2219
<i>Hellmann</i> Siegfried, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XXI: Relationships between Thermal Stability and Strain of Non-Symmetrical Highly Branched Hydrocarbons	2238
<i>Blarer</i> Stefan J. and <i>Seebach</i> Dieter: Asymmetric Michael Additions. Stereoselective Alkylations of the ( <i>R</i> )- and ( <i>S</i> )-Enamine from Cyclohexanone and 2-(Methoxymethyl)pyrrolidine by Methyl $\alpha$ -(Methoxycarbonyl)cinnamates	2250
<i>Neugebauer</i> Franz Alfred, <i>Krieger</i> Claus, <i>Fischer</i> Hans, and <i>Siegel</i> Rolf: A Study of 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazines	2261
<i>Zoch</i> Hans-Georg, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Römer</i> Roland, <i>Germain</i> Gabriel, and <i>Declercq</i> Jean-Paul: On the Thermal Isomerization of Tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1(7)-ene: Formation and Trapping Reactions of 1,2,3-Cycloheptatriene	2285
<i>Vögtle</i> Fritz, <i>Müller</i> Walter M., <i>Puff</i> Heinrich, and <i>Friedrichs</i> Edmund: Host-Guest Compounds of Macrocyclic Host Molecules with Water, Xylene, and Dioxane	2344
<i>Askani</i> Rainer and <i>Schneider</i> Wilfried: Attempts to Synthesize Derivatives of the 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene System	2355
<i>Askani</i> Rainer and <i>Schneider</i> Wilfried: New Kind of Formation of an Azo Compound with a Secopentaprismane C-Skeleton	2366
<i>Jørgensen</i> Flemming S. and <i>Carlsen</i> Lars: 1,2-Oxathiolane – A Photoelectron Spectroscopic Study	2374

<i>Bestmann</i> Hans Jürgen, <i>Kumar</i> Kamlesh, and <i>Kisielowski</i> Lothar: Reactions with Phosphine Alkylens, XLII: A Sequence for the Preparation of Acetylenes Starting from Carboxylic Chlorides and Phosphorus Ylides via 1,2-Diketones . . . . .	2378
<i>Brokatzky-Geiger</i> Jürgen and <i>Eberbach</i> Wolfgang: Stereoselective Formation of Polycyclic Systems by Intramolecular Cycloaddition of Carbonyl Ylides to Cyclic C = C-Bonds . . . . .	2383
<i>Lenoir</i> Dieter, <i>Kornrumpf</i> Wolfgang, and <i>Fritz</i> Heinz Peter: Electrochemical Generation of Adamantene . . . . .	2390
<i>Finkentey</i> Christel, <i>Langhals</i> Elke, and <i>Langhals</i> Heinz: A Simple Synthesis of 3-Methoxypyridine and of Analogues by Alkylation Reactions . . . . .	2394

# AUTORENREGISTER

<i>Ackermann, K. s. Dötz, K.-H.</i> . . . . .	2337	<i>Hanack, M. s. Koch, J.</i> . . . . .	2109
<i>Appel, R., Baumeister, U. und Knoch, F.</i>	2275	– <i>s. Schneider, O.</i> . . . . .	2088
– <i>und Paulen, W.</i> . . . . .	2371	<i>Harnisch, J. s. Baumgärtel, O.</i> . . . . .	2205
<i>Askani, R. und Schneider, W.</i> . . . . .	2355, 2366	<i>Hellmann, S., Beckhaus, H.-D. und</i>	
<i>Baumeister, U. s. Appel, R.</i> . . . . .	2275	<i>Rüchardt, C.</i> . . . . .	2219, 2238
<i>Baumgärtel, O., Harnisch, J.,</i>		<i>Jendralla, H. und Laumen, K.</i> . . . . .	2136
<i>Szeimies, G., Van Meerssche, M.,</i>		<i>Jørgensen, F. S. und Carlsen, L.</i> . . . . .	2374
<i>Germain, G. und Declercq, J.-P.</i> . . . . .	2205	<i>Kisielowski, L. s. Bestmann, H. J.</i> . . . . .	2378
– <i>und Szeimies, G.</i> . . . . .	2180	<i>Knoch, F. s. Appel, R.</i> . . . . .	2275
<i>Beckhaus, H.-D. s. Hellmann, S.</i> . . . . .	2219, 2238	<i>Koch, J. und Hanack, M.</i> . . . . .	2109
<i>Beitzke, B. s. Schmidt, R. R.</i> . . . . .	2115	<i>Kornrumpf, W. s. Lenoir, D.</i> . . . . .	2390
<i>Bestmann, H. J., Kumar, K. und</i>		<i>Krieger, C. s. Neugebauer, F. A.</i> . . . . .	2261
<i>Kisielowski, L.</i> . . . . .	2378	<i>Kumar, K. s. Bestmann, H. J.</i> . . . . .	2378
<i>Blarer, S. J. und Seebach, D.</i> . . . . .	2250	<i>Langhals, E. s. Finkentey, C.</i> . . . . .	2394
<i>Boschat†, P. s. Capuano, L.</i> . . . . .	2058	<i>Langhals, H. s. Finkentey, C.</i> . . . . .	2394
<i>Brokatzky-Geiger, J. und Eberbach, W.</i>	2383	<i>Laumen, K. s. Jendralla, H.</i> . . . . .	2136
<i>Brunk, H.-J., Fritz, H. und Hädicke, E.</i>	2165	<i>Lenoir, D., Kornrumpf, W. und</i>	
<i>Capuano, L., Boschat†, P., Müller, I.,</i>		<i>Fritz, H. P.</i> . . . . .	2390
<i>Zander, R., Schramm, V. und</i>		<i>Müller, I. s. Capuano, L.</i> . . . . .	2058
<i>Hädicke, E.</i> . . . . .	2058	<i>Müller, M. und Vahrenkamp, H.</i> . . . . .	2311, 2322
<i>Carlsen, L. s. Jørgensen, F. S.</i> . . . . .	2374	<i>Müller, W. M. s. Vögtle, F.</i> . . . . .	2344
<i>Declercq, J.-P. s. Baumgärtel, O.</i> . . . . .	2205	<i>Neugebauer, D. s. Schmidbauer, H.</i> . . . . .	2173
– <i>s. Zoch, H.-G.</i> . . . . .	2285	<i>Neugebauer, F. A., Krieger, C.,</i>	
<i>Döpp, D., Greci, L. und</i>		<i>Fischer, H. und Siegel, R.</i> . . . . .	2261
<i>Nour-el-Din, A. M.</i> . . . . .	2049	<i>Nour-el-Din, A. M. s. Döpp, D.</i> . . . . .	2049
<i>Dötz, K. H., Pruskil, I., Schubert, U.</i>		<i>Paulen, W. s. Appel, R.</i> . . . . .	2371
<i>und Ackermann, K.</i> . . . . .	2337	<i>Pruskil, I. s. Dötz, K.-H.</i> . . . . .	2337
<i>Eberbach, W. s. Brokatzky-Geiger, J.</i> . . . . .	2383	<i>Puff, H. s. Vögtle, F.</i> . . . . .	2344
<i>Finkentey, C., Langhals, E. und</i>		<i>Römer, R. s. Zoch, H.-G.</i> . . . . .	2285
<i>Langhals, H.</i> . . . . .	2394	<i>Rüchardt, C. s. Hellmann, S.</i> . . . . .	2219, 2238
<i>Fischer, H. s. Neugebauer, F. A.</i> . . . . .	2261	<i>Schier, A. s. Schmidbauer, H.</i> . . . . .	2173
<i>Friedrichs, E. s. Vögtle, F.</i> . . . . .	2344	<i>Schmidbauer, H., Schier, A. und</i>	
<i>Fritz, Heinz P. s. Lenoir, D.</i> . . . . .	2390	<i>Neugebauer, D.</i> . . . . .	2173
<i>Fritz, Helmut s. Brunk, H.-J.</i> . . . . .	2165	<i>Schmidt, R. R. und Beitzke, B.</i> . . . . .	2115
<i>Germain, G. s. Baumgärtel, O.</i> . . . . .	2205	<i>Schneider, O. und Hanack, M.</i> . . . . .	2088
– <i>s. Zoch, H.-G.</i> . . . . .	2285	<i>Schneider, W. s. Askani, R.</i> . . . . .	2355, 2366
<i>Greci, L. s. Döpp, D.</i> . . . . .	2049	<i>Schönberg, A., Singer, E. und</i>	
<i>Hädicke, E. s. Brunk, H.-J.</i> . . . . .	2165	<i>Stephan, W.</i> . . . . .	2068
– <i>s. Capuano, L.</i> . . . . .	2058	<i>Schramm, V. s. Capuano, L.</i> . . . . .	2058

<i>Schubert, U. s. Dötz, K.-H.</i> . . . . .	2337	<i>Van Meerssche, M. s. Baumgärtel, O.</i> . . .	2205
<i>Seebach, D. s. Blarer, S. J.</i> . . . . .	2250	<i>Vögtle, F., Müller, W. M., Puff, H.</i>	
<i>Siegel, R. s. Neugebauer, F. A.</i> . . . . .	2261	<i>und Friedrichs, E.</i> . . . . .	2344
<i>Singer, E. s. Schönberg, A.</i> . . . . .	2068	<i>Werner, R. und Werner, H.</i> . . . . .	2074
<i>Stephan, W. s. Schönberg, A.</i> . . . . .	2068	<i>Werner, H. s. Werner, R.</i> . . . . .	2074
<i>Szeimies, G. s. Baumgärtel, O.</i> . . . . .	2180, 2205	<i>Zander, R. s. Capuano, L.</i> . . . . .	2058
– <i>s. Zoch, H.-G.</i> . . . . .	2285	<i>Zoch, H.-G., Szeimies, G., Römer, R.,</i>	
<i>Vahrenkamp, H. s. Müller, M.</i> . . . . .	2311, 2322	<i>Germain, G. und Declercq, J.-P.</i> . . .	2285

## Eine einfache Synthese von 3-Methoxy-pyridin und seinen Analogen durch Alkylierungsreaktionen

Christel Finkentej, Elke Langhals und Heinz Langhals\*

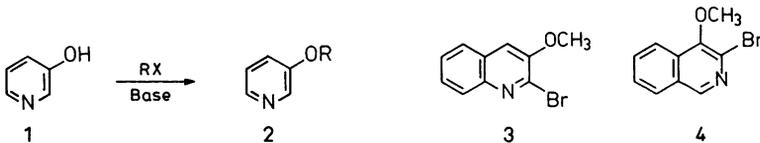
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 30. November 1982

### A Simple Synthesis of 3-Methoxypyridine and of Analogues by Alkylation Reactions

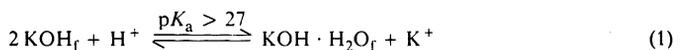
Solid potassiumhydroxide in dimethylsulfoxide has high basicity but only low nucleophilicity and is used as a base for the methylation of 3-hydroxypyridine (**1**) and of analogues with methyl iodide. The reaction is not interfered by the addition of small amounts of water and gives yields of 40 percent for the reaction of **1** and up to 100 percent for analogues. The described reagent therefore may be an alternative to lithium diisopropylamide.

3-Methoxypyridin (**2**) läßt sich durch Umsetzung von 3-Brompyridin mit Natriummethylat in Methanol darstellen<sup>1)</sup>. Als Störreaktion tritt dabei ein nucleophiler Angriff des Methylats an der Methoxy-Gruppe von **2** auf, so daß die maximal erreichbare Ausbeute an **2** nur 36% beträgt<sup>2)</sup>. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Ausbeute führte schließlich zur Entwicklung eines anderen Synthesekonzepts<sup>3,4)</sup>, der Alkylierung von 3-Hydroxypyridin (**1**), da sogar die für Phenole unkritische Reaktion mit Diazomethan<sup>5)</sup> im Falle von **1** nur bei genauer Kontrolle der Reaktionsbedingungen um 70% Ausbeute an **2** ergibt<sup>4)</sup>.



Die Alkylierung von **1** in Methanol/Natriummethylat-Lösung lieferte allerdings ebenfalls schwankende Ausbeuten<sup>6,7)</sup>, wahrscheinlich erfolgt unter den Reaktionsbedingungen wie oben erwähnt Zersetzung von **2**. Ein Zusatz von DMSO (Dimethylsulfoxid) zum Gemisch Methanol/Natriummethylat brachte schließlich einen wesentlichen Fortschritt<sup>3)</sup>. Die Stammverbindung **2** ist jedoch auf diesem Wege nicht dargestellt worden. Eine einfache Synthese von **2**, bei der weder teure noch wasserfreie Reagenzien benötigt werden, steht z. Zt. aus.

In anderem Zusammenhang wurde gefunden<sup>8,9)</sup>, daß festes Kaliumhydroxid in DMSO sehr stark basische Eigenschaften besitzt (vgl. auch Lit.<sup>10,11)</sup>). Die im Vergleich zu festem Natriumhydroxid<sup>8)</sup> sehr viel größere Basizität des Kaliumhydroxids läßt sich im wesentlichen auf die große Beständigkeit des Kaliumhydroxid-Monohydrats zurückführen<sup>12)</sup> (Gl. (1)).



Da es sich nach Gl. (1) um eine Feststoff-Feststoff-Reaktion handelt, beeinflussen kleine Mengen an Wasser die Basizität des Systems nicht, solange genügend festes Kaliumhydroxid vorhanden ist. Wasserfreie Reagenzien sind folglich trotz der großen Basizität nicht erforderlich. Von weiterem Vorteil ist der geringe Gehalt der Mischung an gelöstem Alkali<sup>9)</sup>, so daß mögliche nucleophile Reaktionen der Base höchstens an der Oberfläche des festen Kaliumhydroxids stattfinden. Die geringe Nucleophilie bei gleichzeitig hoher Basizität macht dieses System für Alkylierungen von Alkoholen besonders geeignet, und es kann daher in einigen Fällen sogar Lithium-diisopropylamid ersetzen.

Die Umsetzung von **1** mit Methyljodid in KOH/DMSO liefert **2** in Ausbeuten um 40% als Reinstanz. Erfolgt die Aufarbeitung durch Hydrolyse und Ausschütteln, so lassen sich aus der wäßrigen Phase außer **2** keine weiteren Substanzen extrahieren. Die Ausbeute an **2** ist nur wenig abhängig von der Reaktionstemperatur (15 bis 55 °C), der Reaktionszeit (Zugabe von Methyljodid während 10 min bis 1.5 h) oder der Menge an zugesetztem Methyljodid (1.0 bis 1.25 mol pro mol **1**).

Bei der Methylierung des zu **1** analogen 2-Brom-3-hydroxypyridins, das als Synthesebaustein für die Darstellung von Fluoreszenzfarbstoffen Verwendung findet<sup>13,14)</sup>, läßt sich jedoch die Ausbeute an Alkylierungsprodukt durch Erhöhung der Reaktionstemperatur steigern und findet ihr Optimum bei 55 °C mit 78%. Mit der hier beschriebenen Methode ließen sich 2-Brom-3-methoxychinolin (**3**) und 3-Brom-4-methoxyisochinolin (**4**) mit 63 bzw. 50% Ausbeute erstmals darstellen.

Die Alkylierungsmethode eignet sich nicht nur für die Darstellung von Arylethern, sondern kann auch zur Synthese von aliphatischen Ethern eingesetzt werden. Als Beispiel sei die Synthese von (3,4-Dimethoxybenzyl)-ethyl-ether aufgeführt, der aus dem entsprechenden Alkohol und Ethyljodid in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Alkylierungen lassen sich analog in Hexamethylphosphorsäuretriamid (Vorsicht, stark toxisch!) mit festem KOH ausführen. Dimethylformamid wird jedoch unter den Reaktionsbedingungen zersetzt. Es entsteht gasförmiges Dimethylamin.

Dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* (Projekt ET 4428 A) wird für die Förderung der Arbeit gedankt, Herrn Prof. Dr. C. Rüchardt und Herrn Prof. Dr. M. Julia für Anregungen.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: WM 250 der Firma Bruker; IR-Spektren: PE 457 der Firma Perkin-Elmer.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Alkoholen:* Unter Stickstoff-Schutzatmosphäre (vgl. auch Lit.<sup>8,9)</sup> und unter Rühren werden zu 100 ml technischem DMSO 22.4 g (0.34 mol) 85proz. pulverisiertes Kaliumhydroxid und anschließend 100 mmol des zu alkylierenden Alkohols gegeben. Nach 20 min Rühren wird während 15 min mit 1.25 mmol des Alkylierungsmittels versetzt (Methyljodid wird bei höheren Reaktionstemperaturen mit DMSO verdünnt) und auf 200 ml Eis/Wasser gegossen. Feste Reaktionsprodukte werden abgesaugt und umkristallisiert, flüssige mit Ether oder Petrolether extrahiert und destilliert. Zur Darstellung des leichter wasserlöslichen 3-Methoxy pyridins wird statt mit Wasser mit 300 ml eiskalter 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, i. Vak. auf ca. 200 ml eingengt und dann dreimal mit je 60 ml Chloroform extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit konz. Natronlauge alkalisch gestellt, mit Ether extrahiert und wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeuten und Analysen siehe Tab. 1, spektroskopische Daten Tab. 2.

Tab. 1. Ausbeuten und analytische Daten der dargestellten Ether

Ether	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			Ref.
				C	H	N	
3-Methoxypyridin	39	68/10 <sup>a)</sup> 1.5165 <sup>b)</sup>	—	—	—	—	1–5)
2-Brom-3-methoxy- pyridin	78 <sup>c)</sup>	44.5 <sup>d)</sup>	—	—	—	—	3)
2-Brom-3-methoxy- chinolin <sup>e, f)</sup>	63 <sup>g)</sup>	85–86 <sup>h)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> BrNO (238.1)	Ber. 50.45 Gef. 50.39	3.39 3.17	5.88 5.80	—
3-Brom-4-methoxy- isochinolin <sup>e)</sup>	50 <sup>g)</sup>	45.5–46.5 <sup>h)</sup>	—	Gef. 50.31	3.19	5.87	—
(3,4-Dimethoxy- benzyl)-ethyl- ether <sup>i)</sup>	100 <sup>j)</sup>	94/0.05 <sup>a)</sup> 1.5158 <sup>k)</sup>	—	—	—	—	16)

<sup>a)</sup> Sdp./Druck in Torr. — <sup>b)</sup>  $n_D^{21}$ , Lit. 4): 1.5202. — <sup>c)</sup> Bei 55°C. — <sup>d)</sup> Aus Ether/Petrolether (4:1). — <sup>e)</sup> Darstellung des Alkohols nach Lit. 15, 17, 18). — <sup>f)</sup> 2-Brom-3-hydroxyisochinolin: Schmp. 189–190°C (Umwandlung, 2. Schmp. 294–299°C); C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrNO (224.1) Ber. C 48.25 H 2.70 N 6.25 Gef. C 48.13 H 2.43 N 6.11; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.73 (mc, 6-H, 7-H), 8.06 (mc, 5-H, 8H), 8.74 (s, 4-H), 11.23 (s, -OH). — <sup>g)</sup> Bei 50°C. — <sup>h)</sup> Aus Petrolether. — <sup>i)</sup> Umsetzung von 3,4-Dimethoxybenzylalkohol mit Ethyliodid. — <sup>j)</sup> Rohprodukt, blaßgelbe Flüssigkeit, Reinheit > 99.5% nach GC; Ausb. 93% nach Destillation, farblose Flüssigkeit. — <sup>k)</sup>  $n_D^{23.5}$ , Lit. 16): 1.519.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der dargestellten Ether

Ether	IR (KBr bzw. Film) <sup>a)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>
		$\delta$ -Werte
3-Methoxypyridin	2920 w, 2820 w (C–H); 1580 m, 1565 s (aromat. C–C)	2.95 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.20 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.33 (m, 1H) <sup>c)</sup> [55.28 (OCH <sub>3</sub> ), 120.24, 123.62, 137.58, 141.98, 155.66] <sup>d)</sup>
2-Brom-3-methoxy- pyridin	3060, 2980, 2940, 1570, 1560, 1465, 1470, 1440, 1415, 1300, 1280, 1210, 1190, 1120, 1075, 1050, 1005, 790, 725, 670, 570	3.85 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.93–7.23 (m, 4-H, 5-H), 7.83–7.95 (m, 6-H)
2-Brom-3-methoxy- chinolin	3100–2800; 1590, 1552, 1492, (aromat. C–C); 1450, 1430, 1355, 1340, 1287, 1240, 1180, 1145, 900, 812, 745, 635	4.14 (s, OCH <sub>3</sub> ), 7.55–7.67 (m, 6-H, 7-H), 8.02–8.18 (m, 5-H, 8-H), 8.72 (s, 4-H)
3-Brom-4-methoxy- isochinolin	3600–3140, 1710, 1615, 1550, 1490, 1450, 1398, 1370, 1360, 1305, 1255, 1220, 1195, 1160, 1130, 1070, 970, 925, 840, 702, 615	4.04 (s, OCH <sub>3</sub> ), 7.62 (dddd, 7-H, $J_{7,8} = 8.2$ , $J_{6,7} = 7.0$ , $J_{5,7} = 1.2$ Hz), 7.74 (dddd, 6-H, $J_{5,6} = 8.3$ , $J_{6,8} = 1.3$ Hz), 8.12 (mc, 8-H), 8.85 (dd, 1-H)
(3,4-Dimethoxy- benzyl)-ethyl- ether	2960 s, 2920 s (C–H); 1600 m, 1590 m (aromat. C–C)	1.12 (t, $J = 7$ Hz, CH <sub>3</sub> ), 3.32 (q, $J = 7$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.65 (2 s, OCH <sub>3</sub> ), 4.20 (s, CH <sub>2</sub> O), 6.45–6.63 (m, 3H)

<sup>a)</sup> Charakteristische Banden. — <sup>b)</sup> Interpretation nach 1. Ordnung. — <sup>c)</sup> in CCl<sub>4</sub>. — <sup>d)</sup> <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>).

- 1) *E. Koenigs, H. C. Gerdes und A. Siroi*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1022 (1928).
- 2) *J. A. Zoltewicz und A. A. Sale*, J. Org. Chem. **35**, 3462 (1970).
- 3) *P. Nedenskov, N. Clauson-Kaas, J. Lei, H. Heide, G. Olsen und G. Jansen*, Acta Chem. Scand. **23**, 1791 (1969).
- 4) *D. A. Prins*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 58 (1957).
- 5) *H. Meyer*, Monatsh. Chem. **26**, 1311 (1905).
- 6) *H. Fürst und H. J. Dietz*, J. Prakt. Chem. **4**, 197 (1956).
- 7) *S. L. Shapiro, K. Weinberg und L. Freeman*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5140 (1959).
- 8) *H. Langhals, M. Julia und D. Mansuy*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3519.
- 9) *H. Langhals, M. Julia und D. Uguen*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 2216.
- 10) *R. A. W. Johnstone und M. E. Rose*, Tetrahedron **1979**, 2169.
- 11) *G. L. Isele und A. Lüttringhaus*, Synthesis **1971**, 266.
- 12) *W. L. Jolly*, J. Chem. Educ. **44**, 304 (1967).
- 13) *C. Otto*, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1981.
- 14) *H. Langhals*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 716 (1980).
- 15) *K. Lewicka und E. Plazêk*, Roczn. Chem. **40**, 405 (1966).
- 16) *B. O. Lindgren*, Acta Chem. Scand. **4**, 1365 (1950).
- 17) *G. M. Sanders, M. van Dijk und H. J. den Hertog*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **95**, 31 (1976).
- 18) *N. A. Andronova, L. D. Smirnov, V. P. Lezina, B. E. Zaitsev und K. M. Dyumaev*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. **1971**, 453 [Chem. Abstr. **75**, 20156g (1971)].

[359/82]



Bayerische  
Staatsbibliothek  
München