

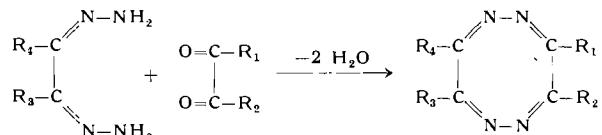
Über 1.2.5.6-Tetraaza-cyclooctatetraene-(2.4.6.8)

Von Dr. H. SCHLESINGER

Hauptlaboratorium der KALLE AG., Wiesbaden-Biebrich

Vor einiger Zeit hat R. Metze¹⁾ mit dem 3.4.7.8-Tetr phenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen-(2.4.6.8) vom Fp 278 °C eine neue Klasse heterocyclischer Achtringe beschrieben. Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von Benzil-monohydrazon mit etwa 10% Ausbeute dargestellt.

Wir konnten diese Heterocyclen ähnlich gewinnen, indem wir Di hydrazone aromatisch substituierter 1.2-Diketone mit aromatisch substituierten 1.2-Diketonen oder 2.2'-Pyridil umsetzten:



Man verschmilzt die Komponenten (gegebenenfalls im Einschlußrohr) oder erhitzt in Methylglykol unter Rückfluß. Die Ausbeuten betragen infolge Nebenreaktionen (z. B. Polyazin-Bildung) maximal 15%. Nach diesem Verfahren lassen sich verschiedene substituierte 1.2.5.6-Tetraaza-cyclooctatetraene-(2.4.6.8) darstellen, die nach Metze nicht zugänglich sind.

R ₁	R ₂	Fp [°C]
C ₆ H ₅	R ₃ = R ₄ = C ₆ H ₅	285–286 ^{2,3)}
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	228–229
p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	194–195
		233–234
p-Cl-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	238
H ₂ C-O-	H ₂ C-O-	249–250
		279–280
Br	Br	229–230
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	278–279
R ₃ = R ₄ = p-CH ₃ O-C ₆ H ₄		
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	322–323
p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	235–236
		235–236
		260–261
Br	Br	292–293
p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	253–255
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	260–261

3.4.7.8-Tetr phenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen-(2.4.6.8):
a) 11,9 g (0,05 Mol) Benzil-dihydrazon werden mit 10,5 g (0,05 Mol) Benzil innig vermischt im offenen Rundkolben 3 h auf 130 °C erhitzt (Ölbad). Nach Erkalten wird der harzige Kolbeninhalt pulverisiert, mit Äthanol aufgekocht und heiß abgesaugt. Aus Benzol umkristallisiert. Fp 285–286 °C; Ausbeute 2,2 g (11%).

b) 11,9 g Benzil-dihydrazon und 10,5 g Benzil werden in 100 ccm Glykolmonomethyläther 45 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert I aus und wird aus Benzol umkristallisiert. Fp 285–286 °C; Ausbeute 2,6 g (13%).

3,4-Di-(4'-methoxy-phenyl)-7,8-diphenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen-(2.4.6.8):

11,9 g (0,05 Mol) Benzil-dihydrazon und 13,5 g (0,05 Mol) Anisil werden im Einschlußrohr 13 h auf 160 °C erhitzt. Nach Erkalten wird der Rohrinhalt aus Benzol umkristallisiert. Fp 228–229 °C; Ausbeute 2,2 g (9%).

3,7,8-Tri-(4'-methoxy-phenyl)-4-phenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen-(2.4.6.8):

12 g (0,04 Mol) Anisil-dihydrazon und 9,6 g (0,04 Mol) 4-Methoxy-benzil in 50 ccm Glykolmonomethyläther 100 h unter Rückfluß erhitzten. Fp 253–255 °C (aus Xylol); Ausbeute 3,1 g (15%).

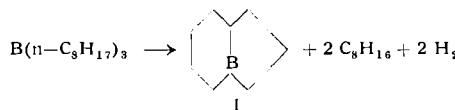
Eingegangen am 8. Juli 1960 [Z 942]

¹⁾ Angew. Chem. 68, 580 [1956]; siehe auch R. Pfleger u. H.-G. Hahn, Chem. Ber. 90, 2411 [1957]. — ²⁾ Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit einem nach R. Metze hergestellten Präparat, wobei wir für dieses einen Schmelzpunkt von 285–286 °C fanden. Metze gibt 278 °C an. — ³⁾ B. G. Zimmermann u. H. L. Lochte, J. Amer. chem. Soc. 60, 2456 [1938], erhielten bei der Umsetzung von Benzil mit Benzil-dihydrazon nur Polyazin-Harze, denen sie keine definierte Konstitution zuordnen konnten.

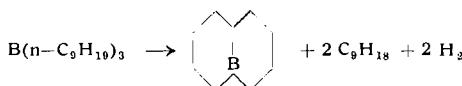
Synthese von Alkantriolen über Bor-Heterocyclen

Von Dr. R. KÖSTER und Dipl.-Chem. G. ROTERMUND
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

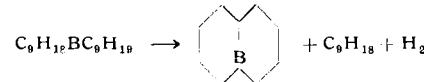
Beim Studium der Pyrolyse von Bortrialkylen und Alkyldiboranen mit acht und mehr C-Atomen in einer unverzweigten Alkylkette fanden wir, daß neben den monocyclischen Verbindungen R'BR¹ auch bicyclische Borverbindungen erhalten werden. So bildet sich aus Bor-tri-n-octyl über n-Octylborhydride nach zweifacher Wasserstoff-Abspaltung das 8-Bora-hydridan. Unter den abgespaltenen Octen-Isonitronen überwiegen Octen-2 und Octen-3.



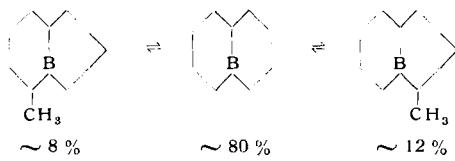
I ist thermisch weniger stabil als die aus zwei Sechsringen aufgebauten Verbindungen. Daher verläuft die Synthese von Bora-dekalinen besonders glatt. Aus Bortrialkylen BR₃ bzw. Alkyldiboranen mit mindestens neun C-Atomen in unverzweigter Alkylkette erhält man bei der Pyrolyse zwischen 250 und 350 °C die entsprechenden bicyclischen Borverbindungen in guten Ausbenten. 9-Bora-dekalin entsteht aus Bortri-n-nonyl.



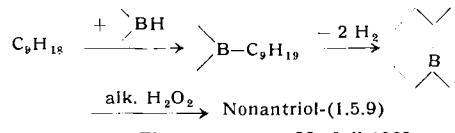
Abhängig von den Versuchsbedingungen werden außerdem mehr oder weniger monocyclische Borverbindungen¹⁾ gebildet, die durch erneute Pyrolyse in bicyclische Verbindungen umgewandelt werden können.



Bortrialkyle bzw. Alkyldiborane mit neun und mehr C-Atomen in der unverzweigten Alkylkette geben Isomerengemische der bicyclischen Boralkylke. Das Bora-dekalin-Isomere tritt am häufigsten auf. Über 150 °C isomerisieren diese Verbindungen zu Gleichgewichtsmischungen, z. B. BC₉H₁₇:



Da man aus den neuen Bor-Heterocyclen durch Oxydation und Hydrolyse (alkal. H₂O₂) leicht Alkantriole erhalten kann, verfügt man also über eine Synthese für diese Alkohole aus Monoolefinen, die für die Gewinnung der Bortrialkyle aus Borwasserstoff-Verbindungen (Hydroborierung²⁾) oder anderen Bortrialkylen (Verdrängungsreaktionen³⁾) benötigt werden. Aus n-Nonen erhält man z. B. das Nonantriol-(1.5.9).



Eingegangen am 22. Juli 1960 [Z 938]

¹⁾ R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138 [1960]. — ²⁾ R. Köster, ebenda 69, 684 [1957]. — ³⁾ R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 [1958].