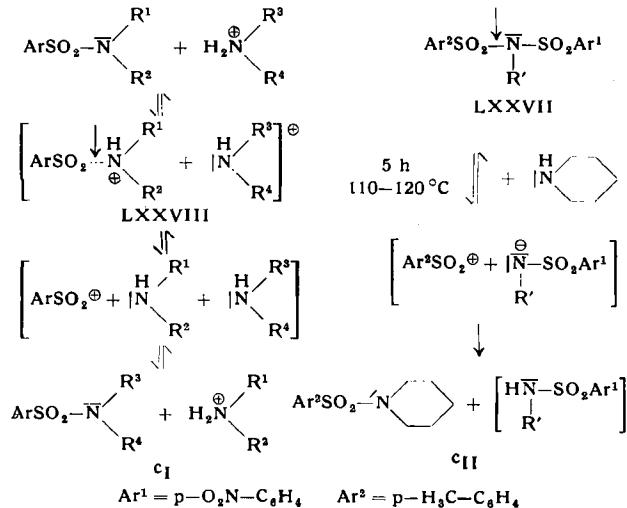


$\text{Ar}^1\text{SO}_2$  und damit die Lockerung der S—N-Bindung ( $\downarrow$ ) zu  $\text{Ar}^2\text{SO}_2$ . Elektronenliefernde Substituenten ((+M)-, (+I)-Effekt) in  $\text{Ar}^2$  müssen diese Lockerung noch unterstützen. Diese Effekte sind so stark, daß bei der Kombination  $\text{Ar}^1 = \text{p}-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4/\text{Ar}^2 = \text{p}-\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$  und  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  die Umamidierung praktisch ausschließlich nach  $\text{c}_{\text{II}}$  abläuft<sup>48</sup>). Tragen  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  analog wirkende Substituenten, so entstehen außer den  $\text{c}_{\text{II}}$ -Spaltprodukten in etwa gleicher Menge  $\text{Ar}^2\text{SO}_2\text{NHR}'$  und  $\text{Ar}^1\text{SO}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$ .



Die im Umamidierungs-Mechanismus  $\text{c}_{\text{II}}$  vorausgesetzte Positivierung des Amid-N erkennt man z. B. an der Abnahme des  $\text{pK}$  von Arylsulfaniliden, deren  $\text{ArSO}_2$  p-substituiert ist. In der p-Substituentenreihe  $\text{H}_3\text{CO}/\text{H}_3\text{C}/\text{H}/\text{Cl}/\text{NO}_2$  wird der  $\text{pK}$  immer kleiner<sup>92</sup>), d. h. die Positivierung des Amid-N größer.

Würde die Umamidierung von D und entsprechenden Aniliden durch Addition von z. B. Piperidin an den Sulfonylschwefel eingeleitet, analog dem von Dsiomko<sup>93</sup>) vermutlich Umamidierungs-Mechanismus für Arylsulfonsäureamide, so müßte sich Piperidin an das am meisten positivierte S-Atom, d.h. an das  $\text{Ar}^1 = \text{p}-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$  benachbarte, addieren und die Spaltung gerade umgekehrt verlaufen.

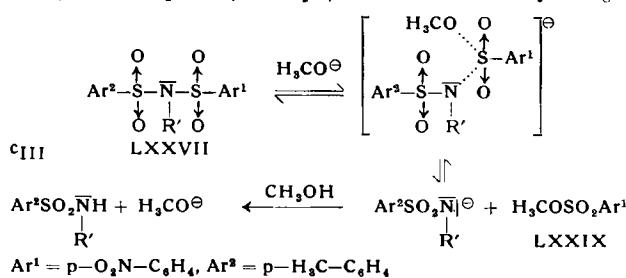
Die Alkoholat-spaltung von Arylsulfonylaminen<sup>94, 18)</sup> beginnt mit einer Addition an den Sulfonylschwefel. Bei D und entspre-

<sup>92)</sup> W. Simon, A. Mörikofer u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 40, 1922 [1957].

<sup>93)</sup> J. M. Kogan u. W. M. Dsiomko, J. allg. Chem. [russ.] 21, 1891 [1951]; 23, 1234 [1953].

<sup>94)</sup> D. Klamann u. H. Bertsch, Chem. Ber. 91, 1427 [1958].

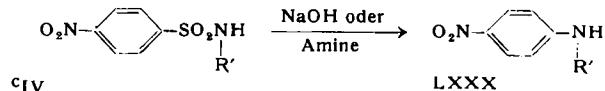
chenden Aniliden muß sie bevorzugt an dem am stärksten positivierten S-Atom erfolgen. Aus LXXVII ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wird von Natriummethylat oder methanolischer KOH  $\text{Ar}^1\text{SO}_2$  abgespalten und nicht, wie mit Piperidin,  $\text{Ar}^2\text{SO}_2$ <sup>48</sup>).



reaktionen durch LXXIX sei hier abgesehen. Auch bei N,N-Diarylsulfonylaminen ist demnach der Mechanismus der Alkoholyse ( $\text{c}_{\text{III}}$ ) ein anderer als der der Umamidierung ( $\text{c}_{\text{II}}$ ).

Es ist grundsätzlich nicht zu erwarten, daß bei LXXVII der Einfluß von  $\text{R}'$  auf die S—N-Bindungen konstant ist. Praktisch 100-proz. gemäß  $\text{c}_{\text{II}}$  werden außer dem Anilid ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) analog substituierte Derivate D von XVII, XVIII und XIX gespalten<sup>48</sup>). Dies schließt aus (vgl. Abschnitt 3.2), daß XXXVIII/XXXIX, XL/XLI sowie XLII/XLIII (Tabelle 3) Isomerenpaare  $\text{E}_1/\text{E}_2$  sind. Die Umamidierung des analogen Derivats D von XXIII (XLVI/XLVII) verläuft zu ca. 75% gemäß  $\text{c}_{\text{II}}$ , zu ca. 25% entstehen daneben  $\text{Ar}^2\text{SO}_2\text{NHR}'$  und  $\text{Ar}^1\text{SO}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$ .

In  $\text{c}_{\text{II}}$  ist  $\text{Ar}^1\text{SO}_2-\text{NHR}'$  in Klammern gesetzt, da Folgereaktionen  $\text{c}_{\text{IV}}$  zu erwarten sind. Sie treten ein bei p-Nitrobenzolsulfonylderivaten von Harnstoff<sup>95</sup>), XVII<sup>96, 64c</sup>), LIX<sup>64c</sup>); Anilin



[5,8], XXIII [80], XVII [100], LXXIV [41,6], XVIII [0], XIX [14,8]<sup>48</sup>). Die Angaben in [ ] bedeuten % LXXX mit Piperidin, 5 h, 110-120°C.

Wir hoffen, hiermit auf diesem für die theoretische und angewandte Chemie gleich interessanten Gebiet eine zukünftigen Arbeiten dienende „Flurbereinigung“ durchgeführt zu haben. Dr. G. Malewski und Dr. E. Höft danken wir für wertvolle Mitarbeit.

Eingegangen am 17. Januar 1961 [A 129]

<sup>95)</sup> H. J. Backer u. J. Groot, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 1323 [1950].

<sup>96)</sup> H. E. Faith, J. Amer. chem. Soc. 74, 5799 [1952].

## Zuschriften

### Synthese „quartärer“ natrium-aluminium- und natrium-bor-organischer Komplexverbindungen

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. HÖBERG

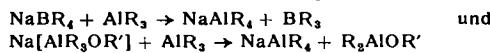
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Nach J. B. Honeycutt jr. und J. M. Riddle<sup>1)</sup>) kann man Natriumbor-tetraalkyle aus Bortrialkylen, Natriummethyl und Halogenalkylen herstellen:  $\text{BR}_3 + 2 \text{Na} + \text{RCl} \rightarrow \text{NaBR}_4 + \text{NaCl}$ . Die als Zwischenprodukte gebildeten Natriumalkyle addieren sich an das Bortrialkyl zu den komplexen „quartären“ Verbindungen. Diese Reaktion ist aber nur ein Spezialfall einer viel allgemeiner gültigen Reaktion, die sich mit Aluminiumalkoholaten, Dialkoxy-aluminiumalkylen, Alkoxy-aluminium-dialkylen sowie sämtlichen Verbindungen des Bors von der Art  $\text{BR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ ,  $n = 0-3$ , verwirklichen läßt. Mit Aluminiumtrialkylen gelingt die Reaktion nur unvollkommen, weil das Alkalimetall die Aluminiumtrialkyle unter Abscheidung von Aluminium angreift. Dabei bilden sich gemäß  $4 \text{AlR}_3 + 3 \text{Na} \rightarrow \text{Al} + 3 \text{NaAlR}_4$  gleichfalls „quartäre Salze“, allein es kommt höchstens in untergeordnetem Maße zur zusätzlichen Bildung metallorganischer Substanz aus dem Halogenalkyl.

Die fünf genannten Klassen von Aluminium- und Borverbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie nicht ohne weiteres mit Natrium reagieren, so daß dieses ständig zur Verfügung steht.

Die komplexen Verbindungen sind gut löslich und sehr leicht vom gebildeten  $\text{NaCl}$  zu trennen. Sie reagieren in mancher Hinsicht wie „gelöste Natriumalkyle“ und lassen sich entsprechend verwenden<sup>1)</sup>. Die Reaktionen kann man so leiten, daß die zugrundeliegenden Aluminium- bzw. Borverbindungen unverändert wieder zurückgehalten werden (vgl. auch<sup>1</sup>)).

Zur Herstellung von  $\text{NaAlR}_4$  läßt sich das Verfahren indirekt ausnützen, indem man zunächst  $\text{NaBR}_4$  oder  $\text{Na}[\text{AlR}_3\text{OR}']$  synthetisiert und dann das Aluminiumtrialkyl einwirken läßt, z. B.:



Die entstehenden nichtkomplexen Bor- bzw. Aluminium-Verbindungen sind leicht von den komplexen abzutrennen. Man kann dieses Verfahren auch so abändern, daß man zu den „Hilfsstoffen“ allmählich feinverteilt Natrium und Halogenalkyl gibt, dann das Aluminiumtrialkyl so langsam zutropft, daß niemals freies Aluminiumalkyl in hohen Konzentrationen auftreten.

Die „quartären“ Aluminium- bzw. Borverbindungen können sich mit Halogenalkylen im Sinne einer Wurtz-Reaktion weiter umsetzen, doch verläuft diese unterhalb 70 °C mit Aluminiumverbindungen und unterhalb von 90 °C mit Borverbindungen zu langsam, als daß sie stört.

Nach dem neuen Verfahren sind u. a. Natrium-bor-tetramethyl und Natrium-aluminium-tetramethyl hergestellt worden.

Auch aromatische Halogenverbindungen können derart und zwar präparativ vorteilhaft umgesetzt werden.

U. a. wurden hergestellt:

Na[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], Na[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], Na[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], Na[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], Na[Al(CH<sub>3</sub>) (sek OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>], Na[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], Na[B(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Na[B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], Na[B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].

Eingegangen am 17. März 1961 [Z 83]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

<sup>1)</sup> J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 [1961].

### Solvolyse von Aluminiumtrialkylen durch tertiäre Alkohole

Von Dr. E. G. HOFFMANN und Dr. W. TORNNAU

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei kalorimetrischen Titrationen<sup>1)</sup> des sog. aktiven<sup>2)</sup> Aluminiums in Aluminiumtrialkylen fanden wir, daß tert.-Butanol aus AlR<sub>3</sub> nur eine Alkylgruppe abspaltet. Von den entstehenden Verbindungen R'R''R'''CO·AlR<sub>2</sub> sublimiert z. B. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO·Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (I) ab 100 °C und erstarzt von 162–135 °C glasig ohne Temperaturhaltepunkt. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COAl[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (II) siedet bei ca. 110 °C (ca. 10<sup>-3</sup> Torr) und erstarrt feinkristallin bei 67,2 °C scharf. Beide besitzen sehr große Schmelzpunktsdepressionen.

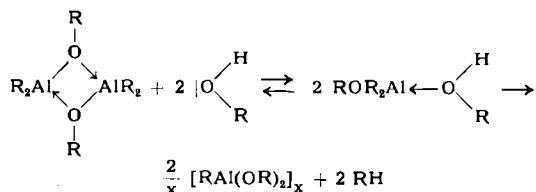
Die Verbindungen sind besonders bemerkenswert, weil sie die für AlC-Bindungen typische Empfindlichkeit gegen Solvolyse durch Alkohole und Wasser sowie gegen Oxydation durch O<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in ungewöhnlichem Maße eingebüßt haben.

Während durch 2-Äthylhexanol-(1) bei 25 °C die erste Alkylgruppe in n-Butoxy-aluminiumdiäthyl in weniger als 0,5 min zur Hälfte abgespalten wird, beträgt die Halbwertszeit der entspr. Alkoholyse bei I 20 min und bei II 2000 min. Noch langsamer geht die Autoxydation durch reines, trockenes O<sub>2</sub>. Die Geschwindigkeiten verhalten sich etwa wie 1000:10:1, wobei II nach 300–400 h erst zu 20 % umgesetzt ist. Selbst mit konz. Mineralsäuren wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagiert II deutlich sichtbar unter Gasentwicklung erst, wenn durch Erwärmen vollständige Lösung eingetreten ist. Der freien Atmosphäre ausgesetzt reagieren I und II sehr langsam (im feinpulverisierten Zustand) praktisch nur mit dem Wasserdampfgehalt der Luft:

I in 100 h zu < 30 %      II zu < 2%.

Äthoxy-aluminiumdiäthyl dagegen verändert sich an der Luft sehr rasch, wenn es auch nicht so selbstentzündlich ist wie Aluminiumtriäthyl.

Kryoskopische Messungen in Benzol (zur Methode s. E. G. Hoffmann<sup>3)</sup>) ergaben, daß I und II, wie die entspr. Mono-äthoxy- und -n-butoxy-Verbindungen auch<sup>3)</sup>, bimolekular assoziiert sind. Wir schließen aus all dem, daß der solvolytische und oxydative Angriff in Organoaluminium-Verbindungen im wesentlichen über die Elektronenlücke (4. Orbital) am Aluminiumatom erfolgt. Im Falle der Aluminiumalkoxy-Verbindung geschieht dies als Mischassoziation (Solvatation), die in Konkurrenz mit der Assoziation über die Sauerstoff-Brücken der Alkoxygruppen steht:



Die Beständigkeit der t-Alkoxy-aluminiumdialkyl-Verbindungen erklärt sich dann durch eine sehr wirksame, sterische Abschirmung der Assoziationsbrücken in den dimeren Alkoxy-Verbindungen, vorwiegend durch die Trialkylmethyl-Gruppen am O-Atom, gegen den Angriff des einsamen Elektronenpaares am O-Atom des Alkohols.

Die neuen Tertiäralkyloxy-aluminiumdialkyle lassen sich als Hilfsmittel für bestimmte Abarten der aluminiumorganischen Synthese verwenden. Dies bedeutet eine erhebliche Herabminderung der sonst im allgemeinen mit der Handhabung von Organoaluminium-Verbindungen verknüpfter Gefahren.

Eingegangen am 27. Januar 1961 [Z 68]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

<sup>1)</sup> E. G. Hoffmann u. W. Tornau, Z. analyt. Chem., in Vorbereitung. — <sup>2)</sup> K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 629, 20 [1960]. — <sup>3)</sup> E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 629, 104 [1960].

### Darstellung von „Rosenoxyden“ und anderen Hydropyran-Derivaten über Photohydroperoxyde

Von Dr. G. OHLOFF, Dr. ERICH KLEIN

und Prof. Dr. G. O. SCHENCK

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Wir fanden einen ergiebigen Weg zur Synthese der im bulgarischen Rosenöl und Geraniumöl Bourbon vorkommenden stereoisomeren „Rosenoxyde“<sup>1–3)</sup>.  $\beta$ -Citronellol (I) liefert durch photosensibilisierte O<sub>2</sub>-Übertragung mittels Rose Bengal in praktisch quantitativer Umsetzung ein Gemisch von Hydroperoxyden und hieraus durch Reduktion mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>4)</sup> 2,6-Dimethyl-3-octen-2,8-diol (II, Ausb. 60 %) und 2,6-Dimethyl-1-octen-3,8-diol (III, Ausb. 35 %). II bildet in saurer Lösung schon in der Kälte unter Allyl-Umlagerung und Wasserabspaltung das „Rosenoxyd“-Gemisch IV und V. Die gleiche Umwandlung erfolgt während der Wasserdampfdestillation des Glykolgemisches II und III. Dabei fallen cis- und trans-„Rosenoxyd“ im Verhältnis von etwa 55:45 an. Bei Zimmertemperatur wird III durch Säuren nicht verändert. Daher ist der Übergang von II in IV und V auch in Gegenwart von III ohne Störung möglich.

Alle Stufen der Synthese verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration. So gewannen wir aus hochaktivem (–)- $\beta$ -Citronellol ( $\alpha_D^{20} = -4,08^\circ$ )<sup>5)</sup> ein linksdrehendes Gemisch von „Rosenoxyden“, dessen Aktivität ( $\alpha_D^{20} = -43,8^\circ$ ) die des natürlichen „Rosenoxyd“-Gemisches ( $\alpha_D^{20} = -41,5^\circ$ ) sogar übertrifft.

Das aus I zu II führende Hydroperoxyd kann auch direkt in IV und V übergehen (z. B. bei Wasserdampfdestillation: Ausb. 20 %). Da (–)- $\beta$ -Citronellol (I) zu den Hauptbestandteilen des Rosenöls gehört, vermuten wir, daß die natürliche Bildung der „Rosenoxyde“ auf einer unserem Syntheseprinzip entsprechenden, durch Chlorophyll (oder andere Blattpigmente) sensibilisierten Photobiosynthese beruht.

Die Abtrennung des aus (+)- $\beta$ -Citronellol<sup>6)</sup> synthetisierten rechtsdrehenden cis-„Rosenoxyds“ ( $d_4^{20} = 0,8703$  g/cm<sup>3</sup>;  $n_D^{20} = 1,4548$ ;  $\alpha_D^{20} = +29,19^\circ$ ) gelang (Reinheit 99 %) durch Chromatographie<sup>2)</sup> an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/I „Woelm“ eines destillativ auf ca. 80 % cis-angereicherten Oxydgemisches. trans-„Rosenoxyd“ konnte durch Feindestillation auf 95 % gereinigt werden ( $d_4^{20} = 0,8872$  g/cm<sup>3</sup>;  $n_D^{20} = 1,4585$ ;  $\alpha_D^{20} = +27,20^\circ$ ). Konstanten, IR-Spektren und absolute Drehwerte der rechtsdrehenden<sup>6)</sup> synthetischen „Rosenoxyde“ stimmen mit denen der Naturstoffe überein.

III kann bei höherer Temperatur mittels starker Säuren über Dehydro-citronellol (2,6-Dimethyl-1,3-octadien-8-ol) in 40-proz. Ausbeute in ein Oxydgemisch überführt werden, das neben den Oxyden mit der Isopropyliden-Gruppe (IV und V) hauptsächlich aus seinen Isomeren mit der Isopropenyl-Gruppe<sup>1)</sup> bestand.

Unser Syntheseweg ist technisch gangbar, auch zur Herstellung neuer, besonders substituierter Hydropyran-Derivate. Ausgehend von homologen Citronellolen konnten wir beide H-Atome am C<sub>6</sub> durch Methyl-Gruppen oder ein H-Atom durch Methyl-, Äthyl-, Vinyl- oder Isoprenyl-Gruppen ersetzen.

Eingegangen am 20. Juni 1961 [Z 117]

<sup>1)</sup> C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Pallu u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 44, 598 [1961]. — <sup>2)</sup> Y. R. Naves, D. Lamparsky u. P. Ochsner, Bull. Soc. chim. France 1961, 645; Y. R. Naves u. E. Melera, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 252, 1937 [1961]. — <sup>3)</sup> C. F. Seidel u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 42, 1830 [1959]. — <sup>4)</sup> H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 313 [1942]. — <sup>5)</sup> R. Rienäcker u. G. Ohloff, Angew. Chem. 73, 240 [1961]. — <sup>6)</sup> Optische Aktivität des zur Synthese eingesetzten (+)-Citronellols  $\alpha_D^{20} = +2,56^\circ$ .

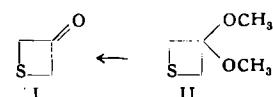
### Synthese von Thia-cyclobutanon-(3)

Von Prof. Dr. ROLAND MAYER

und Dipl.-Chem. K. F. FUNK

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden<sup>1)</sup>

Wir haben Thia-cyclobutanon-(3) (I) auf einfacher Weise in hoher Ausbeute synthetisiert.



1,3-Dibromacetone-dimethylketal<sup>2)</sup> bildet mit geringem Überschuß von Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 150 °C während 24 h in 75–80 % Ausbeute Thiacyclobutanon-(3)-dimethylketal (II). Diese farblose, bei 62–63 °C/12 Torr siedende Flüssigkeit ( $n_D^{25} 1,4760$ ) wird von verd. Mineralsäuren schon bei Zimmertemperatur rasch hydrolysiert, wobei das schwach nach