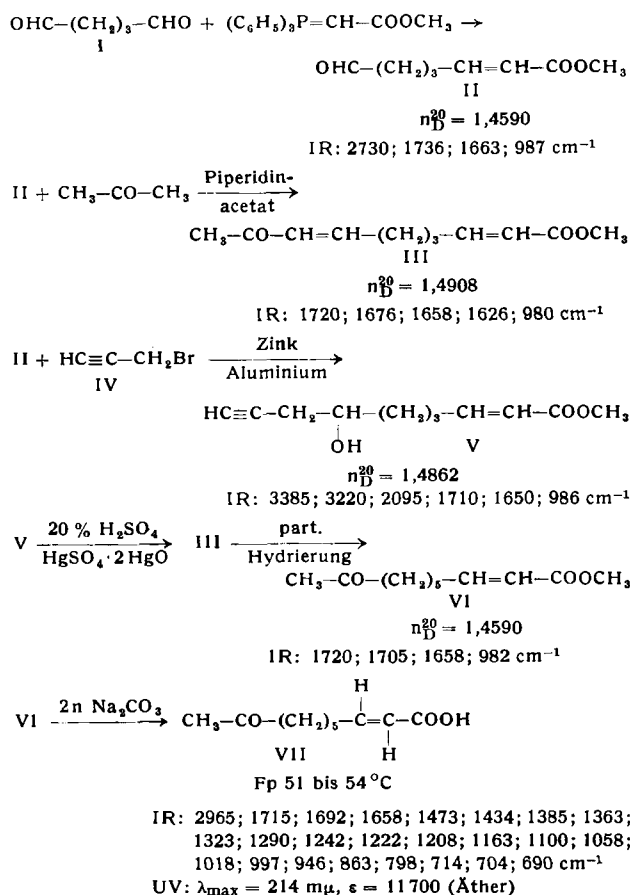


Wir haben den gut zugänglichen Glutarialdehyd I in einer Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen einseitig in fast theoretischer Ausbeute zum 2-Heptenal-(7)-säuremethylester-(1) (II) umgesetzt. Von II aus führten zwei Reaktionsfolgen zur Königinensubstanz<sup>2</sup>):



II ließ sich mit Aceton nach Knoevenagel nur in schlechten Ausbeuten zum 2,7-Decadienon-(9)-säuremethylester-(1) (III) kondensieren. Die  $\Delta^7$ -Doppelbindung von III war so reaktionsfähig, daß sie schon mit vergiftetem Palladium-Katalysator (z. B. Lindlar-Katalysator) zum 2-Decenon-(9)-säuremethylester-(1) (VI) hydriert werden konnte.

Im zweiten Syntheseverfahren haben wir II mit Propargylbromid (IV) und Zink nach Reformatsky oder mit der aluminiumorganischen Verbindung des Propargylbromids IV zum 2-Decenin-(9)-ol-(7)-säuremethylester-(1) (V) in 60 % Ausbeute umgesetzt. Bei der weiteren Reaktion von V mit verdünnter Schwefelsäure und katalytischen Mengen basischen Quecksilber-II-sulfats konnte nach kurzem Erhitzen in homogener Lösung in 60 % Ausbeute III erhalten werden; Wasserabsplaltung und -anlagerung erfolgten also in einer Reaktion. Die Partialhydrierung von III lieferte wieder VI. Verseifung mit 2n Natriumcarbonat-Lösung in Dioxan ergab quantitativ 2-Decenon-(9)-säure-(1), aus der die 2-trans-Verbindung VII mit allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie sie für diese Substanz in der Literatur angegeben wurden, allerdings nur in 40 % Ausbeute abgetrennt werden konnte.

Eingegangen am 24. Juli 1961 [Z 132]

<sup>1</sup>) R. C. Callow u. N. C. Johnston, Bee World 47, 152 [1960]; M. Barbier, E. Lederer u. T. Nomura, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1133 [1960]. — <sup>2</sup>) K. Eiter, DBP. angemeldet.

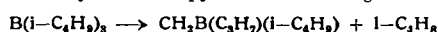
## Neue Darstellungsmethode für Bormethyl-Verbindungen

Von Dr. R. KÖSTER und Dr. W. LARBIG

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Pyrolyse von Bortrialkylen und Alkyldiboranen erhält man nicht nur Bor-Heterocyklen<sup>1</sup>), sondern auch Bortrialkyle mit Methyl-Gruppen am Bor. Diese bilden sich bevorzugt dann, wenn die Alkyl-Ketten am Bor nur wenige C-Atome enthalten.

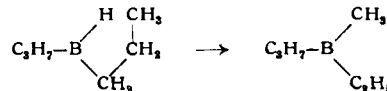
Bor-tri-isobutyl spaltet oberhalb 300°C i-Buten ab und wandelt sich in Methyl- und Propyl-bor-Verbindungen um.



Entsprechend entstehen bei der Pyrolyse aus Propyl-Gruppen am Bor je eine borständige Methyl- und Äthyl-Gruppe. Äthyl-Gruppen werden in Methyl-Gruppen gespalten. Bortripropyl liefert daher Methyl-äthyl-propylborane, aus Bortriäthyl bzw. Äthyl-diboranen werden Methyl-äthylborane gebildet.

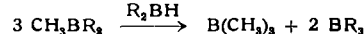
Erhitzt man die Bortrialkyle nicht in geschlossenen Gefäßen, sondern leitet sie in Dampfform kurzzeitig durch auf 300–400°C erhitzte Röhren<sup>2</sup>), so verlaufen die Spaltungen besonders glatt und übersichtlich. Die entstehenden Olefine werden so nicht weiter verändert, unerwünschte Nebenreaktionen (Bildung von Alkanen und höhermolekularen Boralkylen) treten praktisch nicht ein.

Die Pyrolyseprodukte sind frei von Verbindungen mit B–H-Bindungen. Borwasserstoff-Verbindungen treten jedoch als Zwischenprodukte bei der thermischen Behandlung auf. Aus ihnen bilden sich die Methylbor-Verbindungen infolge C–C-Spaltung, z. B.:



Bei der Versuchsdurchführung (vgl. Beispiel) ist es vorteilhaft, nur einen Teil (etwa ein Drittel) z. B. aller C<sub>4</sub>-Reste im B(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> in je eine borständige Methyl- und Propyl-Gruppe umzuwandeln. Man vermeidet dadurch weitgehend Nebenreaktionen. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Da unter den Versuchsbedingungen Alkyl-Austausch am Bor<sup>3</sup>) erfolgt, isoliert man nach der Pyrolyse immer Gemische der Bortrialkyle. Propyl-Reste bestehen dabei aus n- und iso-Propyl-Gruppen (thermische Gleichgewichtsmischung<sup>4</sup>)).

Aus diesen Gemischen kann man nach Zugabe katalytisch wirksamer B–H-Verbindungen<sup>3,4</sup>) infolge Disproportionierung die niederen Bortrialkyle (etwa Bortrimethyl) leicht herausdestillieren, z. B.:



Nach Abtrennung der Methylbor-Anteile als Bortrimethyl kann die Mischung erneut verwendet werden.

### Beispiel:

1,95 kg (10,7 Mol) Bor-tri-isobutyl werden in etwa 20 min durch ein auf 350°C erhitztes Stahlrohr<sup>1</sup>) (wirksame Länge = 10 m; lichte Weite = 5 mm, Wandstärke = 0,5 mm) geleitet (Druck im Reaktor 4 atm; Verweilzeit etwa 0,3 sec). Die am Ende der Apparatur kondensierte Flüssigkeit (1,9 kg) hat bei etwa 11 % Umsatz folgende Zusammensetzung (gaschromatographische Analysen):

- |                        |                                 |
|------------------------|---------------------------------|
| a) Kohlenwasserstoffe: | 14 g Propen                     |
|                        | 185 g i-Buten                   |
|                        | 4 g Hexene                      |
|                        | 4 g Isobutan                    |
| b) Bortrialkyle:       | 15 g Dimethyl-isobutyl-bor      |
|                        | 73 g Methyl-propyl-isobutyl-bor |
|                        | 354 g Methyl-dl-isobutyl-bor    |
|                        | 41 g Dipropyl-isobutyl-bor      |
|                        | 320 g Propyl-dl-isobutyl-bor    |
|                        | 836 g Bor-tri-isobutyl          |

- c) Rückstand (nach der Destillation): 50 g

Eingegangen am 28. Juli 1961 [Z 129]

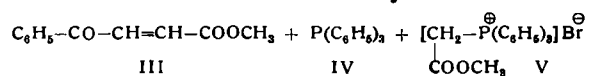
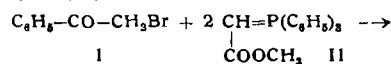
<sup>1</sup>) R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138, 563 [1960]. — <sup>2</sup>) K. Zosel, Brennstoff-Chem. 41, 321 [1960]. — <sup>3</sup>) R. Köster u. G. Schomburg, Angew. Chem. 72, 567 [1960]. — <sup>4</sup>) R. Köster u. G. Griaznov, ebenda 73, 171 [1961].

## Darstellung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten $\gamma$ -Ketosäureestern

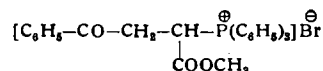
Von Dr. H. J. BESTMANN und Dr. HEINZ SCHULZ

Institut für Organische Chemie der T.H. München

Phenacylbromid (I) reagiert mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (II) folgendermaßen:



Es wird angenommen, daß intermediär aus I und II ein Phosphoniumsalz



entsteht, das durch Einwirkung eines zweiten Moleküls II als Base einem Hofmannschen Abbau zu III, Triphenylphosphin (IV) und dem Phosphoniumsalz V unterliegt.

IV entsteht in einer Ausbeute von 91 %. Aus V kann das Ausgangsyld II erneut dargestellt werden. Analog erhält man aus Bromaceton und II Acetylacrylsäuremethylester, Fp 60°C.

Eingegangen am 30. Juli 1961 [Z 128]