

Aluminiumoxyd bei 50 °C. Die Verbindung verpufft heftig beim Erwärmen auf Raumtemperatur, die Halbwertszeit des thermischen Zerfalls bei 10 °C ist in Chlorbenzol etwa 25 bis 30 min, in Methanol 8–10 min. Es handelt sich um den zerfallsfreudigsten tert.-Butylperester.

Eingegangen am 8. März 1962 [Z 230]

- [1] K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. 81, 546 (1959).
 [2] C. A. Grob in: Theoretical Organic Chemistry S. 114, Kekule Symposium in London 1958, Butterworths Scientific Publications.
 [3] A. T. Blomquist u. I. A. Berstein, J. Amer. chem. Soc. 73, 5546 (1951).
 [4] R. Criegee u. R. Kaspar, Liebigs Ann. Chem. 560, 127 (1948); P. D. Bartlett u. T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 83, 856 (1961).
 [5] P. D. Bartlett u. R. E. Pincock, J. Amer. chem. Soc. 82, 1753 (1960) und frühere Veröffentlichungen.
 [6] P. D. Bartlett u. R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. 80, 1398 (1958).

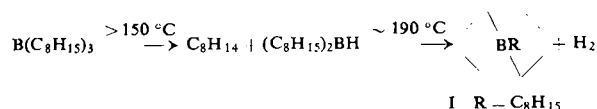
Bor-Heterocyclen durch Pyrolyse von Borcycloalkylen

Von Dr. R. Köster und Dipl.-Chem. G. Rotermund

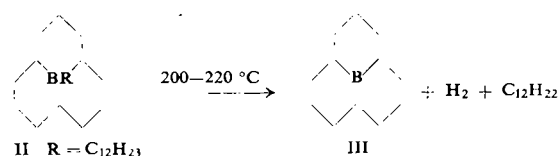
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bortricycloalkyle bzw. Cycloalkylborhydride (Cycloalkyldiborane) mit genügend großen Carbocyclen (ab C₈) lassen sich durch Pyrolyse wie Bortrialkyle [1] bzw. Alkylborhydride [1] in Bor-Heterocyclen umwandeln.

Bortricyclooctyl geht unter Abspaltung von 1 Mol cis-Cycloocten (96,5 %, Rest: Cyclooctan) und 1 Mol Wasserstoff quantitativ in B-Cyclooctyl-9 borabicyclo-[3.3.1]-nonan (I) über.

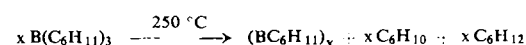


Die Pyrolyse von Bortricyclododecyl verläuft entsprechend. Nach Abspaltung von 1 Mol Cyclo-C₁₂-Kohlenwasserstoffen (28 % cis- und 64 % trans-Cyclododecen sowie 8 % Cyclododecan) und 1 Mol Wasserstoff erhält man zunächst B-Cyclododecyl-13-bora-bicyclo-[7.3.1]-tridecan (II), das sich beim weiteren Erhitzen auf über 200 °C unter Verlust je eines zweiten Mols Cycloolefin und Wasserstoff in das Perhydro-9^b-bora-phenalen [2] (III) umwandelt.



Die Ausbeute an Perhydro-9^b-bora-phenalen beträgt 70 bis 80 %. Der Rest besteht aus polymeren Verbindungen.

Bei der Pyrolyse von Bortricyclohexyl bildet sich kein B-Cyclohexyl-7-borabicyclo-[2.2.1]-heptan. Unter Abspaltung von Cyclohexen und Cyclohexan im Molverhältnis von ungefähr 1:1 entstehen tiefbraune bor-haltige Polymere der Zusammensetzung (BC₆H₁₁)_x. Wasserstoff wird hierbei praktisch nicht gebildet.



Eingegangen am 8. März 1962 [Z 231]

- [1] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138, 563 (1960).
 [2] R. Köster, Angew. Chem. 69, 684 (1957).

Darstellung und Eigenschaften des Diazopropins

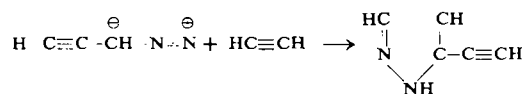
Von Dr. H. Reimlinger

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

Zur Synthese des Diazopropins [1] gingen wir vom N-Acetyl-propargylamin (I) aus [2, 3]. Um N-Nitroso-N-acetyl-propargylamin zu erhalten, werden 30 g I in 300 cm³ Eisessig bei 0 °C nitrosiert [4]. Zur Eisessig-Lösung wird Eiswasser gegeben, das sich abscheidende rote Öl in Äther aufgenommen, die Äther-Phase neutralisiert und der flüssige Rückstand nach Abdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert; Kp 23 °C/10⁻⁴ mm. Destillation der Nitroso-Verbindung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe kann zu Explosionen führen [5].

6,3 g des Rohproduktes werden in 80 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 20 cm³ Methanol gelöst und bei -15 °C wird eine Lösung von Na-Methylat in absol. Methanol zugegeben (2 g Na in 20 cm³ Methanol). Nach 15 min war der Liebermann-Test negativ. Die ätherische Lösung des Diazopropins spaltet mit p-Nitrobenzoesäure Stickstoff ab. Als einziges Reaktionsprodukt konnte bisher der Propargylester (Fp 89 °C [6]) isoliert werden.

Diazopropin bildet in ätherischer Lösung mit Acetylen im Autoklaven [7] (12–15 atm) nach mehrstündigem Schütteln 3(5)-Äthynylpyrazol (Fp 55 °C).



12,5 g der Nitroso-Verbindung wurden zu einer Suspension von 5 g Bariumoxyd und 10 g Bariumhydroxyd in 50 cm³ n-Decanol gegeben. Bei 0 °C und 10⁻¹ mm Stickstoffdruck wurde die Diazoverbindung in eine Kühlfalle destilliert. Aus dieser wurde eine feste, braune Substanz vom Fp -65 °C isoliert, die, in Dichlormethan gelöst, mit p-Nitrobenzoesäure den Propargylester (Fp 89 °C) liefert.

Lösungen von Diazopropin in Äther oder Dichlormethan sind bei Raumtemperatur, im Gegensatz zu Diazomethan-Lösungen, längere Zeit ohne Zersetzung haltbar.

Das IR-Spektrum vom Diazopropin in CCl₄ zeigt die charakteristischen Banden sowohl für die Diazogruppe (2075/cm) als auch für monosubstituiertes Acetylen-Derivat (2140/cm bzw. 3330/cm).

Eingegangen am 6. März 1962 [Z 228]

- [1] P. S. Skell u. J. Klebe, J. Amer. chem. Soc. 82, 247 (1960).
 [2] A. Marszak-Fleury, Ann. Chim. 3, 656 (1958).
 [3] Privatmitteilung R. A. Raphael.
 [4] O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 463 (1876); R. Huisgen u. J. Reinertshofer, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 (1951); H. France, I. M. Heilbron u. D. H. Hey, J. chem. Soc. (London) 1940, 369; E. H. White, J. Amer. chem. Soc. 77, 6008 (1955).
 [5] Privatmitteilung P. S. Skell.
 [6] W. Reppe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 596, 38 (1955).
 [7] H. Reimlinger, Chem. Ber. 92, 970 (1959).

Die Konfiguration der Sialinsäuren

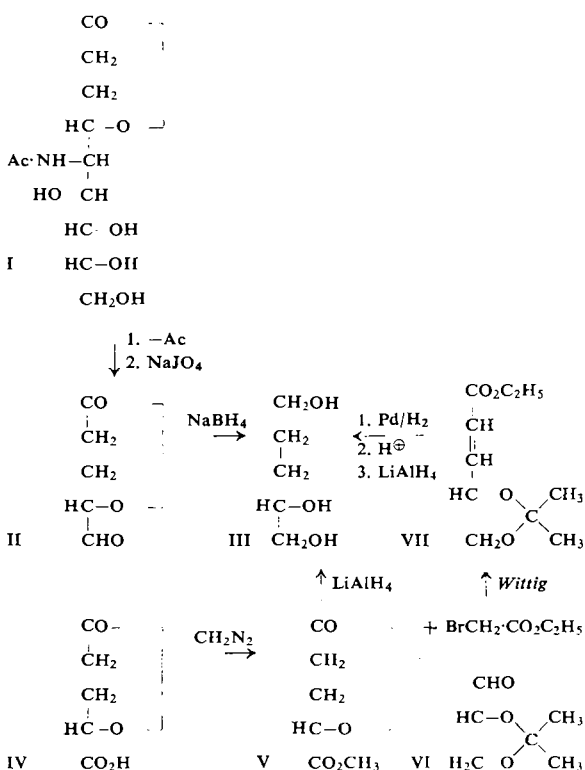
Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Dr. Dr. R. Brossmer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Die Annahme, daß die OH-Gruppe am C-Atom 4 der Sialinsäuren nach links gerichtet ist (in der Schreibweise von E. Fischer), stützte sich auf die Lacton-Regel von C. S. Hudson: sowohl das Lactaminsäurelacton-diäthylmercaptal [1] ([α]_D -83 °) wie das daraus gewonnene Desthiolactal [2] I ([α]_D = 35 °) waren linksdrehend. Der jetzt durchgeführte Abbau

Den Beweis haben wir durch Darstellung des R(-)-Pentantriols-(1.4.5) (III) auf drei Wegen erbracht: 1. Das aus Lactaminsäure (*N*-Acetyl-neuraminsäure) gewonnene Desthiolacton I wurde mit Ba(OH)₂ entacetyliert, anschließend mit NaO₄ gespalten und die Lösung des entstandenen Lactonaldehyds II mit NaBH₄ zu III (Gesamtausbeute 50 %) reduziert. - 2. L(-)-Glutaminsäure wurde mit salpetriger Säure in L(-)-α-Hydroxy-glutarsäure verwandelt, deren Lacton IV in Form des Methylesters V mit LiAlH₄ zu III hydriert wurde (Ausbeute 80 %). - 3. Aceton-*n*-glycerinaldehyd (VI) lieferte durch Wittig-Synthese in 75-proz. Ausbeute den α,β-ungesättigten Dihydroxyester VII. Durch katalytische Hydrierung, Abspaltung des Isopropyliden-Restes mit verd. Säure und anschließende Reduktion mit LiAlH₄ wurde daraus das linksdrehende Triol III erhalten. Fp des Tris-phenylurethans 105–107°C; [α]_D²⁰ = -18° (in Pyridin).

Pentantriol-(1.4.5) aus	$[\alpha]_D^{22}$ in CH ₃ OH	$[\alpha]_D^{22}$ in Borat [3]
Lactaminsäure	- 12,5°	+ 3,5°
L-Glutaminsäure	- 11,5°	+ 3,5°
D-Glycerinaldehyd	- 12,7°	+ 4,5°



Eingegangen am 12. März 1962 [Z 235]

- $$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{N}-\text{R} \end{array} & \xrightarrow[\text{80}^\circ\text{C}]{\text{R}'-\text{NH}_2} & \begin{array}{c} \text{R}'-\text{NH}-\text{CH}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{R} \end{array} \\
 \downarrow \text{70}^\circ\text{C} \quad \text{R}''-\text{NH}-\text{NH}_2 & & \text{I} \\
 \begin{array}{c} \text{R}''\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ | \quad \quad \quad \vdots \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{R} \end{array} & \text{bzw.} & \begin{array}{c} \text{R}''\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{NHR}'' \\ | \quad \quad \quad \vdots \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{R} \end{array} \\
 \text{II} & & \text{III}
 \end{array}$$