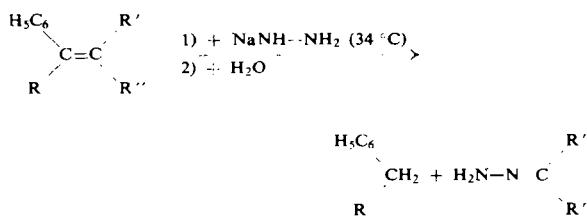
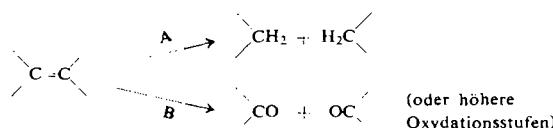


Phenylsubstituierte Äthylene verhalten sich demnach gegen Natriumhydrazid wie Carbonyl- [5a] und Azomethin- [6] Gruppen (O bzw. RN statt $C_6H_5(R)C$ im obigen Schema).



Isolierte CC-Doppelbindungen werden nach unseren bisherigen Befunden von Natriumhydrazid nicht angegriffen. Eine Ausnahme macht die zum Phenylrest β,γ -ständige Doppelbindung des Allylbenzols, das in siedendem Äther durch Natriumhydrazid in Toluol (70 %) und eine bei der sauren Hydrolyse Acetaldehyd liefernde Verbindung gespalten wird. Unter der Einwirkung des stark basischen Natriumhydrazids wird offenbar die β,γ -ständige Doppelbindung in die α,β -Stellung verschoben und dann gesprengt.

In Fällen, in denen die Spaltung mit Natriumhydrazid zu einem Hydrazon oder Azin führt, kann sie, wie ein Versuch mit Stilben bestätigte, in einem Eintopfverfahren mit einer *Wolff-Kishner-Reduktion* in der Modifikation von *Huang-Minlon* [7] zu einer reduktiven Spaltung nach Schema A kombiniert werden.



Den Spaltungen mit einem Reagens, das sich als starkes Reduktionsmittel [5] erwiesen hat, dürfte besonders deshalb Interesse zukommen, weil bei allen bekannten Methoden zur Sprengung von CC-Bindungen unter Anwendung von Oxydationsmitteln nach dem Schema B gespalten wird.

Eingegangen am 18. Juni 1962 [Z. 310]

[1] Vgl. die Addukt-Bildung bei 0 °C: *Th. Kauffmann, Ch. Kosei u. D. Wolf*, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).

[2] Daneben entsteht Dibenzyl.

[3] Vom Formaldehyd, Acetaldehyd bzw. Propionaldehyd ist u. W. kein monomeres Hydrazon beschrieben.

[4] Bei einem Kontrollversuch ließ sich nach Umsetzen von Formaldehyd mit Hydrazin bei 20 °C nur sehr wenig des eingesetzten Aldehyds aus dem angesäuerten Reaktionsgemisch abdestillieren.

[5] *Th. Kauffmann u. Mitarb.*: (a) Angew. Chem. 72, 918 (1960); (b) ibid. 74, 248 (1962).

[6] Natriumhydrazid erwies sich als ausgezeichnetes Reagens zur Spaltung von CN-Doppelbindungen. Vgl. den Abbau von Chinolin bei 0 °C: *Th. Kauffmann und Mitarb.*, Angew. Chem. 73, 540 (1961).

[7] J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946).

Photochemische Synthesen mit Jod-Verbindungen [*]

Von Prof. Dr. Norman Kharasch und Dr. L. Göthlich

Chemistry Department, University of Southern California, Los Angeles, California/USA

Jodaryl-Verbindungen geben durch Photolyse in aromatischen Solventien Polyaryl-Verbindungen in guter Ausbeute [1]. Die Übertragung dieser Reaktion auf verschiedenartige Jodverbindungen zeigt ihre allgemeine Anwendbarkeit.

Jodverbindung	Photolyse-dauer Std.	Produkt	Ausbeute %
1-Jod-2-phenylacetylen	12	Diphenylacetylen	50
1-Jod-2-tolylacetylen	12	Tolylphenylacetylen	62
Benzoyljodid	60	Benzophenon	12 [a]
2-Jodbenzaldehyd	48	3-Phenylbenzaldehyd	95 [a]
4-Jodbenzaldehyd	48	4-Phenylbenzaldehyd	90 [a]
Monojodessigsäure	24	Phenylsuccinsäure	67
Jodcyan	10	Benzonitril	50 [b]

[a] Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

[b] Als Benzoësäure.

Als Strahlungsquelle diente eine Niederdruck-Quecksilberdampf-Lampe aus „Vycor“-Glas 7900 mit wassergekühlten Elektroden, die im wesentlichen Licht der Wellenlänge = 2537 Å liefert. Die Bildung teurer Zersetzungsprodukte macht sich nur bei Belichtungszeiten über 48 Stunden stärker bemerkbar.

Mit der systematischen Untersuchung weiterer Jodverbindungen, dem Studium von Ringschlüssen und Reduktionsreaktionen vom Typus, $ArJ \rightarrow ArH$ und $ArJ \rightarrow ArD$, sind wir beschäftigt. Über sie sowie über die Photolyse von Jodverbindungen in Tetrachlorokohlenstoff, die u. a. Hexachloräthan liefert, werden wir in Kürze berichten.

Eingegangen am 26. Juni 1962 [Z. 308]

[*] Diese Arbeit wurde gefördert durch die National Science Foundation, USA.

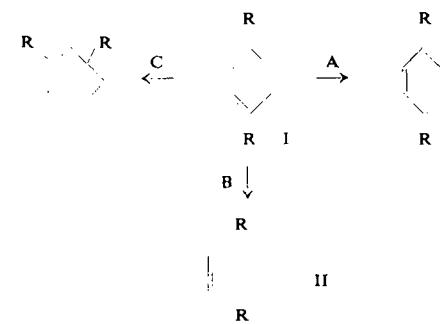
[1] *W. Wolf u. N. Kharasch*, J. org. Chemistry 26, 283 (1961) und folgende Veröffentlichungen.

Photoisomerisierung von 1,3-Cyclohexadienen

Von Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. J. H. Hartenstein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Photochemisch angeregte 1,3-Cyclohexadien-Derivate stabilisieren sich in der Regel unter Ringöffnung nach A [1].



Intramolekulare Isomerisierung nach B wurde bisher nur an zwei polycyclischen Systemen [2], nach C nur an Dehydroergosterin-acetat [1] und an Pentaphenyl-cyclohexadien [3] beobachtet.

Bei Untersuchungen zur konjugierten Addition photochemisch erzeugter Carbene an Diene [4] haben wir gefunden, daß eine Isomerisierung nach B auch bei einfach substituierten 1,3-Cyclohexadienen möglich ist. I, $R = CO_2CH_3$, λ_{max} (Äthanol) 309 m μ (ϵ : 13000), im PR-Spektrum je ein Singulett um $\tau = 2,42$ (2 Protonen), $\tau = 5,95$ (6 Protonen) und $\tau = 7,27$ (4 Protonen), lieferte bei der Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner S 81 Hanau) in ätherischer Lösung in Gegenwart von CH_2N_2 als Sensibilisator II ($R = CO_2CH_3$) in ca. 70 % Ausbeute (farbloses Öl, $K_{p,0.001} = 75-80$ °C). Als Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat ist II erstaunlich stabil. II zeigt im UV (210 m μ) nur mehr Endabsorption; das PR-Spektrum besteht aus einem 2-Protonen-Singulett ($\tau = 4,15$), einem 6-Protonen-Singulett ($\tau = 6,23$) und einem 4-Protonen A_2B_2 -Multiplett ($\tau = 8,87$).

Die Verseifung von II lieferte die Dicarbonsäure ($R = CO_2H$; $Fp = 175-179^\circ C$). Sie läßt sich unter Erhaltung des Ringskeletts katalytisch zur Bicyclo[2.2.0]hexan-dicarbonsäure hydrieren. Perjodat/Permanganat-Oxydation von II ($R = CO_2CH_3$) führte schließlich unter zweifacher Decarboxylierung zur cis/trans Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure.

Eingegangen am 6. Juli 1962 [Z 311]

- [1] D. H. R. Barton, *Helv. chim. Acta* 42, 2604 (1959).
- [2] W. G. Dauben u. G. J. Fonken, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4060 (1959); W. H. Schuller, R. N. Moore, J. E. Hawkins u. R. V. Lawrence, *J. org. Chemistry* 27, 1178 (1962).
- [3] G. R. Evanega, W. Bergmann u. J. English jr., *J. Amer. chem. Soc.* 27, 13 (1962).
- [4] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein, *Chemiedozenten-Tagung* Bonn, 1962.

Bor trifluorid-katalysierte Darstellung von p-Chinol-äthern

Von Privatdozent Dr. E. Hecker und Dr. R. Lattrell

Max-Planck-Institut für Biochemie, München

Den Äthern von p-Chinolen kommt erhebliches Interesse zu [1]. Eine allgemeine Darstellungsweise ist bisher nicht bekannt. Oxydert man p-Alkylphenole mit Bleitetraacetat, bzw. Thallium-triacetat in Methanol, so können die p-Chinol-methyläther erhalten werden: Tolu-p-chinol-methyläther ($Fp 62-63^\circ C$), Tetralin-p-chinol-methyläther ($Fp 42-43^\circ C$), 17 β -Acetoxy-oestra-p-chinol-(10 β)-methyläther ($Fp 152$ bis $154^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = -44^\circ$). Bei Verwendung von Äthanol bzw. Butanol erhält man entsprechend Äthyl- bzw. Butyläther: Tetralin-p-chinol-äthyläther (bei Raumtemperatur flüssig), Tetralin-p-chinol-n-butyläther (bei Raumtemperatur flüssig). Die Reaktion unterliegt einer positiven Bor trifluorid-Katalyse, deren Ausmaß vom p-Alkyl-Substituenten abhängt (Tabelle 1). Thallium-triacetat liefert im allgemeinen geringere Ausbeuten als Bleitetraacetat. p-Chinolacetate bilden sich nur in Spuren. Die Befunde werden als Stütze für einen ionischen Mechanismus der Oxydation aufgefaßt.

Tabelle 1. Ausbeuten der Reaktion von p-Alkylphenolen mit Thallium-triacetat und Bleitetraacetat in Methanol, versetzt mit Bor trifluorid-ätherat. Die Ausbeuten sind mit der DNPH-Methode [2] bestimmt. Fehlergrenze $\pm 2\%$. Werte in Klammern ohne BF_3 -Zusatz

p-Alkyl-phenol	Ausbeuten mit	
	TI (OAc) ₃ %	Pb (OAc) ₄ %
p-Kresol	16	36
p-Hydroxy-phenylsäure-äthylester	0	20 (2)
Tetralol-(6)	56(6)	42(39)
Ostradiol-17 β -acetat	29	29

Eingegangen am 7. Juli 1962 [Z 312]

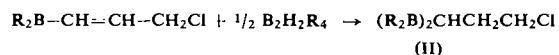
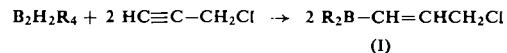
- [1] E. Hecker u. R. Lattrell, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] E. Hecker, *Chem. Ber.* 92, 3198 (1959); 93, 2928 (1960).

Darstellung und Eigenschaften von Cyclopropyl-boranen

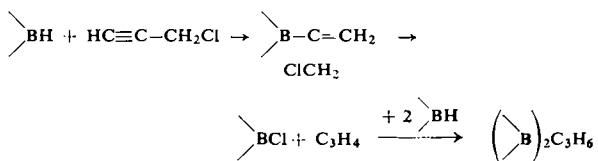
Von Dr. P. Binger und Dr. R. Köster

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus Tetraalkyldiboranen (z. B. Tetraäthyldiboran) und Propargylchlorid lassen sich über Dialkyl-[3-chlorpropen-(1)-yl]-borane (I) in 65-70 % Ausbeute 1,1-Bis-(dialkylboryl)-3-chlorpropane (II) darstellen.

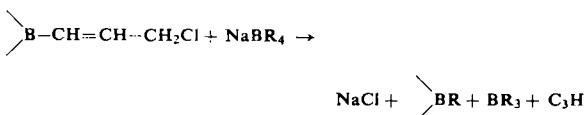


Ein kleiner Teil der Borwasserstoff-Verbindung addiert sich in der ersten Stufe auch invers, ein Reaktionsverlauf, der bei Verwendung von Diboran selbst stärkere Ausmaße annimmt. Das Additionsprodukt verändert sich dann rasch gemäß

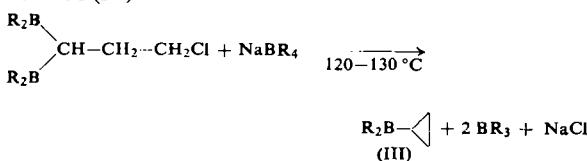


Es spaltet sich also ein Alkylborchlorid ab, und über ein Zwischenprodukt C_3H_4 (Allen?) entstehen durch Addition von weiteren Borhydriden Bis-(dialkylboryl)-propane.

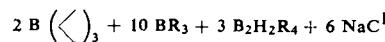
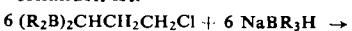
Aus I bildet sich mit alkalischen Reagenzien (z. B. wäßriger Natronlauge [1], Natriumbortetraalkylen [2]) unter Abspaltung des Chlors Allen (95 %) neben wenig Propin (5 %).



1,1-Bis-(dialkylboryl)-3-chlor-propane (II) geben mit Na-tronlauge kein klares Reaktionsbild, mit Natriumbortetraalkylen in nichtwäßriger Lösung 80 % an Dialkylcyclopropylboranen (III).

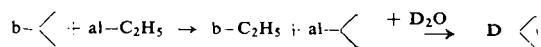


III kann man durch fraktionierte Destillation rein abtrennen (z. B. Diäthyl-cyclopropylboran, $Kp_{150} = 75-76^\circ C$). In Gegenwart katalytischer Mengen von BH-Verbindungen läßt sich aus III infolge Alkylgruppenaustausch [3] Tricyclopropylboran ($Kp_{10} = 65-66^\circ C$) darstellen. Diese Verbindung erhält man unmittelbar, wenn man statt Natrium-bortetraalkyl ein Natrium-bortrialkylhydrid verwendet, weil dann der Katalysator für die Umalkylierung von Anfang an vorhanden ist.



Die an Bor gebundene Cyclopropyl-Gruppe ist gegenüber Borwasserstoffverbindungen erstaunlich stabil. Die C-C-Bindungen des Cyclopropan-Ringes werden selbst bei $100^\circ C$ noch nicht gespalten. Außerdem läßt sich der Cyclopropyl-Rest in den Cyclopropylboranen durch Olefine nicht verdrängen.

Aus Tricyclopropylboran und Aluminiumtriäthyl erhält man Cyclopropyl-aluminium-Verbindungen, aus denen bei der Deuterolyse Monodeutero-cyclopropan gebildet wird.



Eingegangen am 11. Juli 1962 [Z 313]

- [1] M. F. Hawthorne u. J. A. Dupont, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5830 (1958).

- [2] P. Binger u. R. Köster, *Tetrahedron Letters* 1961, 156.

- [3] R. Köster u. G. Griaiznow, *Angew. Chem.* 73, 171 (1961).