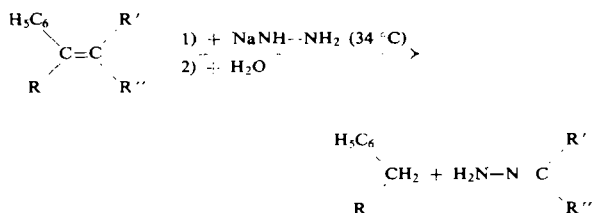
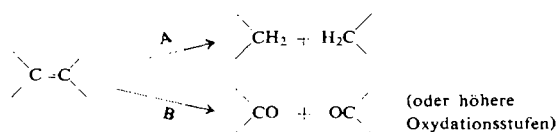


Phenylsubstituierte Äthylene verhalten sich demnach gegen Natriumhydrazid wie Carbonyl- [5a] und Azomethin- [6] Gruppen (O bzw. RN statt C₆H₅(R)C im obigen Schema).



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. Kosel 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. Mitarbb.: (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 Chinoxalin bei 0°C: Th. Kauffmann und Mitarbb., 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, Californien/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	Phenyllessigsäure	67
Jodcyan	10	Benzonitril	50 [b]

[a] Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

[b] Als Benzoesäure.

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 teiger 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 → ArH und ArJ → 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.

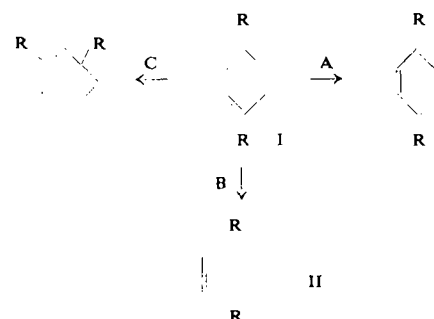
[1] W. Wolf u. N. Kharasch, J. org. Chemistry 26, 283 (1961) und folgende Veröffentlichungen.

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 = CO₂CH₃, λ_{max} (Äthanol) 309 mμ (ε: 13000), im PR-Spektrum je ein Singulett um τ = 2,42 (2 Protonen), τ = 5,95 (6 Protonen) und τ = 7,27 (4 Protonen), lieferte bei der Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner S 81 Hanau) in ätherischer Lösung in Gegenwart von CH₂N₂ als Sensibilisator II (R = CO₂CH₃) in ca. 70 % Ausbeute (farbloses Öl, Kp_{0,001} = 75–80°C). Als Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat ist II erstaunlich stabil. II zeigt im UV (210 mμ) nurmehr Endabsorption; das PR-Spektrum besteht aus einem 2-Protonen-Singulett (τ = 4,15), einem 6-Protonen-Singulett (τ = 6,23) und einem 4-Protonen A₂B₂-Multiplett (τ = 8,87).