

Die Verseifung von II lieferte die Dicarbonsäure ($R = CO_2H$; $F_p = 175-179^\circ C$). Sie läßt sich unter Erhaltung des Ring-skeletts 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.

Bortrifluorid-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. Oxydiert man p-Alkylphenole mit Bleitetraacetat, bzw. Thallium-triacetat in Methanol, so können die p-Chinol-methyläther erhalten werden: Tolu-p-chinol-methyläther ($F_p 62-63^\circ C$), Tetralin-p-chinol-methyläther ($F_p 42-43^\circ C$), 17 β -Acetoxy-oestra-p-chinol-(10 β)-methyläther ($F_p 152$ bis $154^\circ C$, $[\alpha]_D^{12} = -44^\circ$). 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 Bortrifluorid-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 Bortrifluorid-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	
	Tl (OAc) ₃ %	Pb (OAc) ₄ %
p-Kresol	16	36
p-Hydroxy-phenyllessigsäure-äthylester	0	20 (2)
Tetralol-(6)	56(6)	42(39)
Östradiol-17 β -acetat	29	29

Eingegangen am 7. Juli 1962 [Z 312]

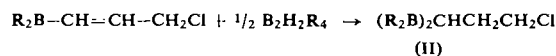
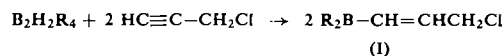
- [1] E. Hecker u. R. Lattrell, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [2] E. Hecker, *Chem. Ber.* 92, 3198 (1959); 93, 2928 (1960).

Darstellung und Eigenschaften von Cyclopropyl-boranen

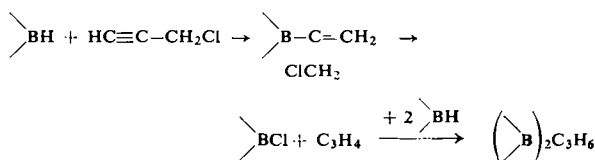
Von Dr. P. Binger und Dr. R. Köster

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.

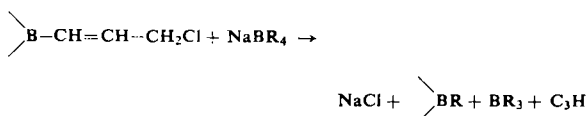


Ein kleiner Teil der Borwasserstoff-Verbindung addiert sich in der ersten Stufe auch invers, ein Reaktionsverlauf, der bei Verwendung von Diboran selbst stärkere Ausmaße annimmt. Das Additionsprodukt verändert sich dann rasch gemäß

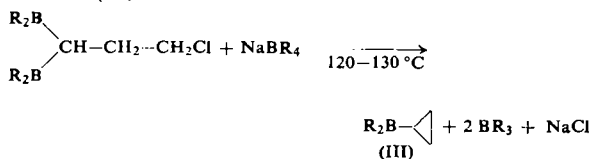


Es spaltet sich also ein Alkylborchlorid ab, und über ein Zwischenprodukt C_3H_4 (Allen?) entstehen durch Addition von weiteren Borhydriden Bis-(dialkylboryl)-propane.

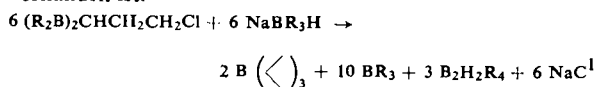
Aus I bildet sich mit alkalischen Reagenzien (z. B. wäßriger Natronlauge [1], Natriumbortetraalkylen [2]) unter Abspaltung des Chlors Allen (95 %) neben wenig Propin (5 %).



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

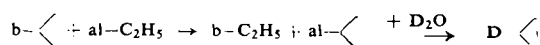


III kann man durch fraktionierte Destillation rein abtrennen (z. B. Diäthyl-cyclopropylboran, $K_{p150} = 75-76^\circ C$). In Gegenwart katalytischer Mengen von BH-Verbindungen läßt sich aus III infolge Alkylgruppenaustausch [3] Tricyclopropylboran ($K_{p10} = 65-66^\circ C$) darstellen. Diese Verbindung erhält man unmittelbar, wenn man statt Natriumbortetraalkyl ein Natriumbortrialkylhydrid 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. Griaznow, *Angew. Chem.* 73, 171 (1961).