

130 °C. Mit p-Azobenzoylchlorid und Pyridin geben sie ein kristallines Azobenzoat vom Fp = 167 °C. Erwartungsgemäß ist (1) außerordentlich säureempfindlich. Mit Ameisensäure oder verdünnten Mineralsäuren werden Gemische schwer trennbarer Substanzen erhalten. Wird (1) aber zuerst katalytisch ($Pd/BaSO_4$) hydriert und dann mit 98-proz. Ameisensäure bei 20 °C behandelt, so erhält man in 41-proz. Ausbeute DL- β -Conidendrin (2). Es kristallisiert als Monohydrat (Fp = 162–163 °C) und stimmt in IR-Spektrum und R_F-Werten mit optisch aktivem (+)- β -Conidendrin überein, einem Isomerisierungsprodukt des natürlich vorkommenden (-)- α -Conidendrins.

Die leichte Umlagerung des Lignens (1) zu einem Cyclooligen unter Bedingungen, wie sie durchaus auch in der Pflanzenzelle vorliegen können, erklärt erstmals befriedigend das Auftreten der Benzolpentacarbonsäure [84] und der Metahemipinsäure [85] unter den Abbauprodukten des Lignins. Außerdem sind die Versuche ein Modell für die Bildung natürlich vorkommender Lignanolide [86].

Über den Verlauf von Kontakteliminierungen: Halogenwasserstoff-Eliminierung aus gasförmigen Halogenbutanen und -pentanen an Salz- und Oxydkatalysatoren

H. Noller (Vortr.), P. Andréu, G. Kabiersch, W. Löw,
E. Schmitz, H. Hantsche und R. Letterer, München

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wird die Primärproduktverteilung bestimmt.

Während Eliminierungen in flüssiger Phase in der Regel von Substitutionen begleitet werden, lassen sie sich am Kontakt für sich allein beobachten. Wie in flüssiger Phase wird die Saytzeff-Orientierung bevorzugt. Meist wird das cis-Olefin vor seinem – thermodynamisch stabileren – trans-Isomer primär bevorzugt (kinetische Bevorzugung). Bei 2-Chlorbutan ist dieser Effekt stärker ausgeprägt als bei 2- und 3-Chlorpentan.

Aus Isomerisierungen (Doppelbindungsverschiebungen und Umlagerungen der Kohlenstoffkette) wird auf ein intermediäres Carbonium-Ion und damit auf einen E1-ähnlichen Mechanismus geschlossen. Einige Befunde dazu: Aus 1-Chlorbutan erhält man (z. B. an $CaCl_2$ und CaO) fast die gleiche Primärproduktverteilung wie aus 2-Chlorbutan (Hauptprodukt cis-2-Buten) [87]. – Aus geradkettigen Halogenpentanen entstehen neben normalen Olefinen auch verzweigte, mitunter als Hauptprodukte. – Neopentylbromid reagiert glatt zu 2-Methyl-1-butene und 2-Methyl-2-butene (Hauptprodukt).

Die Produkte der HCl-Addition an Propylen und 1-Buten mit $CaCl_2$ als Katalysator stützen die Annahme eines intermediären Carbonium-Ions. Man findet ausschließlich Iso-

[84] D. E. Read u. C. B. Purves, J. Amer. chem. Soc. 74, 120 (1952).

[85] H. Richtzenhain, Svensk Papperstidn. 53, 644 (1950).

[86] Zusammenstellung bei: K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron 15, 115 (1961).

[87] H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Naturwissenschaften 51, 211 (1964).

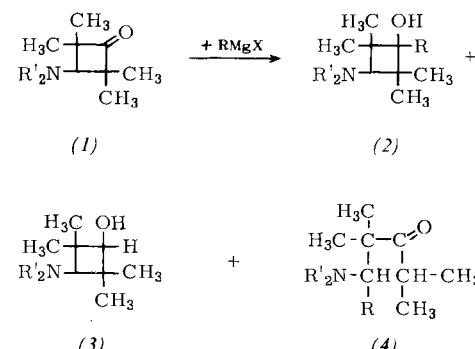
propylchlorid bzw. tert.-Butylchlorid. Mit 2-Buten dagegen ergibt sich 2-Chlorbutan [88].

Die Reaktionen verlaufen kaum stereospezifisch. cis- und trans- α -Chlorstilben reagieren zu Tolan, ersteres allerdings etwas leichter [89]. DL-1,2-Dichlor-1,2-diphenyläthan liefert an CaO und $CaCl_2$ neben trans-Chlorstilben auch (bis ca. 30 % des Gesamtoleins) cis-Chlorstilben, also die Produkte der trans- wie auch der cis-Eliminierung [90]. Die Gegenprobe mit der meso-Form gelang nicht. 2,3-Dichlorbutan gibt ebenfalls die Produkte beider Eliminierungswege, und zwar ist die Primärproduktverteilung bei der DL-Form die gleiche wie bei der meso-Form [91]. Auch diese Befunde stützen die Vorstellung eines E1-ähnlichen Mechanismus mit intermediärem Carbonium-Ion. Die Messungen wurden zwischen 50 und 400 °C nach der Pulstechnik (ca. 1 µl pro Puls) mit gaschromatographischer Analyse ausgeführt.

Zur Ringöffnung von β -Dialkylamino-cyclobutanonen

G. Opitz (Vortr.) und M. Kleemann, Tübingen

Enolisierbare β -Amino-cyclobutanone lagern sich beim Erhitzen unter Ringöffnung in β -Aminovinyl-ketone um. Nicht-enolisierbare β -Amino-cyclobutanone (1) können mit Grignard-Reagentien drei Produkte bilden: 1. durch normale Addition tert. β -Amino-cyclobutanole (2); 2. durch Reduktion sek. β -Amino-cyclobutanole (3); 3. durch Ringöffnung gesättigte β -Aminoketone (4). Die β -Aminoketone (4) können beim Erhitzen unter Abspaltung eines Vinylamins und beim Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung von Aldehyd und sek. Amin in gesättigte Ketone übergehen.

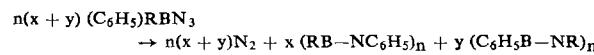


Die Ringöffnung wird als fragmentierungsartige Reaktion gedeutet. Maßgebend für die Neigung zur Ringöffnung ist nicht die Basizität, sondern der elektromere Effekt der Aminogruppe (Pyrrolidino > Hexamethylenimino ≫ Piperidino > Morpholino). Ob normale oder anomale Grignard-Reaktion stattfindet, hängt außerdem in noch nicht deutbarer Weise vom Lösungsmittel und vom metallorganischen Rest ab.

Wanderungsverhältnisse bei der thermischen Zersetzung von Dialkylboraziden

P. I. Paetzold (Vortr.) und P. P. Habereeder, München

Phenyl-alkyl-borazide ($C_6H_5RBN_3$) wurden aus den Chloriden durch Azidierung mit LiN_3 in siedendem Benzol gewonnen. Die thermische Zersetzung der Azide ergab nach



[88] H. Noller, R. Letterer u. P. Andréu, Z. physikal. Chem. NF, im Druck.

[89] P. Andréu, E. Schmitz u. H. Noller, Angew. Chem. 76, 184 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964); Z. physik. Chem. NF, im Druck.

[90] H. Noller, Z. Naturforsch. Teil b, im Druck.

[91] H. Noller, H. Hantsche u. P. Andréu, Angew. Chem. 76, (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.