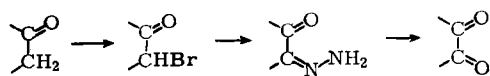


Da die Hydrazone (2) durch HNO_2 leicht in die freien 1,2-Dicarbonylverbindungen übergeführt werden können, wurde so gemäß Schema 2 eine neue Methode zur Oxydation carbonyl-aktivierter Methyl- und Methylengruppen gefunden:



Schema 2

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 996]

- [1] B. Eistert in: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, S. 359 (1944).
 [2] M. Busch u. W. Foerst, J. prakt. Chem. 119, 287 (1928).
 [3] Hergestellt nach Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart. Bd. 7/1, S. 178.

Die Stereochemie von Additionen an die Dreifachbindung

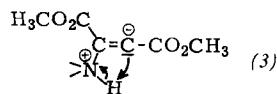
Von Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt und H. Preuss

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Bei der Addition sekundärer Amine an Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde unabhängig vom Lösungsmittel und basischen Katalysatoren stereospezifisch cis-Addition zu Produkten vom Typ (1) beobachtet. Die durch tertiäre Amine (z. B. N-Methylmorpholin) katalysierte Addition von Alkoholen dagegen liefert nahezu stereospezifisch nur trans-Additionsprodukte vom Typ (2). Die Zuordnung kann aus der chemischen Verschiebung des olefinischen Protons getroffen werden (siehe Tab.).



X	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	Piperidino	N-Aziridinyl	CH_3O	$(\text{CH}_3)_2\text{HCO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$
τ_A	5,6	5,55	5,42	4,8	4,9	4,9	4,95
τ_B	—	—	—	3,9	3,9	—	3,55



Die trans-Addition kann nach dem von Truce [2] formulierten Mechanismus leicht verstanden werden. Die cis-Addition läßt sich nach Modell (3) über eine cyclische Verschiebung deuten.

Um diese Vorstellung zu prüfen, wurde die Addition von Aziridin untersucht, weil man hier mit erhöhter Ringspannung im Komplex (3) und somit leichter Deprotonierung – eventuell schon bei der Bildung von (3) – rechnen kann. Dies sollte auch zum Teil zu einer trans-Addition Anlaß geben.

Tatsächlich wurde, wie auch Dolfini [1] fand, in 10-proz. Ausbeute neben 90% cis-Addukt (Solvens: Äther) das trans-Additionsprodukt (2) erhalten. In Übereinstimmung mit Modell (3) liefert auch die thermische, nicht-katalysierte Addition von Alkoholen vorwiegend cis-Additionsprodukte (1). Die Konfigurationsstabilität der trans-Additionsprodukte unter den Reaktionsbedingungen ist gesichert.

Diese Befunde stehen im Einklang mit Beobachtungen von Jones und Whiting an Hydroxyacetylen-carbonestern [3] und

widerlegen für sekundäre Amine die von Hendrickson [4] aufgestellte Behauptung, daß Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff immer trans-Additionsprodukte liefern.

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 997]

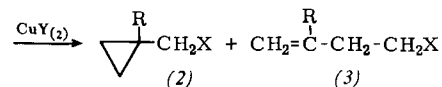
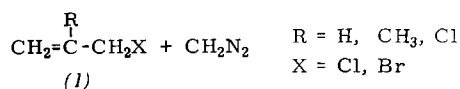
- [1] J. E. Dolfini, J. org. Chemistry 30, 1298 (1965).
 [2] W. E. Truce, H. G. Klein u. R. B. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 83, 4636 (1961).
 [3] E. R. H. Jones u. M. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1949, 1423.
 [4] J. B. Hendrickson et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 107 (1964).

Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse

Von Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. M. Kapps

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die katalytische Zersetzung von Diazomethan durch Kupfersalze in Gegenwart von Olefinen [1] oder Aromaten [2] führt unter CH_2 -Anlagerung zu Cyclopropan- bzw. Cycloheptatrien-Derivaten. Bei Anwendung dieser Methode auf Allylhalogenide (1) erhielten wir neben Cyclopropyl-methylhalogeniden (2) auch 4-Halogenbutene (3); die Gesamtaus-

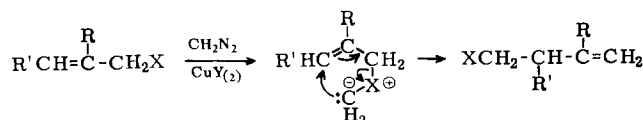


beuten, bezogen auf Diazomethan, liegen zwischen 20 und 60%.

Mit $\text{X} = \text{Cl}$ überwiegt (2) unter den Reaktionsprodukten, mit $\text{X} = \text{Br}$ wird (3) bevorzugt gebildet. Ebenso drängt $\text{R} = \text{Cl}$ die Bildung von (2) zugunsten von (3) zurück. Als Kataly-

satoren sind zahlreiche wasserfreie Salze des ein- und zweiwertigen Kupfers brauchbar. Bei Verwendung von Cu(I) -halogeniden tritt kein Austausch mit dem Halogen des Allylhalogenids ein.

Die Bildung von (2) entspricht bekannten Beispielen [1] und verläuft auch hier stereospezifisch [3]. (3) entsteht weder durch Umlagerung von (2) noch durch Einschlebung von CH_2 in die C-X -Bindung, wie sie bei der Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von Alkylhalogeniden eintritt [4]. An deuterierten methylsubstituierten Verbindungen konnten wir zeigen, daß (3) unter vollständiger Allylumlagerung gebildet wird. Wir deuten diese ungewöhnliche Reaktion als elektrophilen Angriff von CH_2 auf das Halogen mit anschließender $\text{S}_{\text{N}}1'$ -Reaktion:



Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 1]

- [1] M. F. Dull u. P. G. Abend, J. Amer. chem. Soc. 81, 2588 (1959); G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1962); W. Roth, ibid. 671, 10 (1964); W. v. E. Doering u.