

Der Fehler bei der Messung der Bandenbreite ist geringer als bei der Messung einer Kopplungskonstanten, da die Bandenbreiten stets ein Mehrfaches der Kopplungskonstanten betragen.

Bei der Besprechung der Bandenbreite muß auf Untersuchungen eingegangen werden, die die Breite des Signals der Methylenprotonen des Ringes mit der Konfiguration und Konformation der untersuchten Cyclohexane in Verbindung brachten. So wurde beobachtet, daß das Signal in fixierten Ringen sehr viel breiter ist als in umklappenden [81]. Jedoch zeigte sich später, daß ein schmales Signal der Ringprotonen nicht nur auf das rasche Umklappen des Ringes zurückzuführen ist, da auch bei fixierten Dialkylcyclohexanen mit einem axialen Substituenten ein schmales Signal auftritt [82]. Das Signal der Ringprotonen des cis-1-Amino-4-tert.-butylcyclohexans ist in halber Höhe nur 8 Hz breit und unabhängig von der Temperatur [40].

Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, daß ein axialer Substituent die chemische Verschiebung der axialen und äquatorialen Ringprotonen beträchtlich verändert, so daß sie nahezu bei derselben Feldstärke absorbieren. Vermutlich zeigt deshalb das cis-Dekalin beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen keine Verbreiterung des Signals der Ringprotonen. In beiden Konformationen können die Ringverknüpfungen als „axialer Substituent“ aufgefaßt werden [83].

- [81] S. Brownstein u. R. Miller, J. org. Chemistry 24, 1886 (1959).
- [82] N. Muller u. W. C. Tosch, J. chem. Physics 37, 1167 (1962).
- [83] W. B. Monitz u. J. A. Dixon, J. Amer. chem. Soc. 83, 1671 (1961); R. K. Harris u. N. Sheppard, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 418.
- [84] A. C. Huitric u. J. B. Carr, J. org. Chemistry 26, 2648 (1961); W. F. Trager, F. F. Vincencu u. A. C. Huitric, ibid. 27, 3006 (1962); A. C. Huitric, W. S. Stavropoulos u. B. J. Nist, ibid. 28, 1539 (1963); H. Booth u. N. C. Franklin, Chem. and Ind. 1963,

III. NMR-Spektroskopisch untersuchte Cyclohexanderivate

In Tabelle 1 sind einige Cyclohexanderivate zusammengestellt, deren Konformation und ΔG -Werte NMR-spektroskopisch festgestellt wurden. Es fehlen Substanzen, an denen ausschließlich die Konfiguration ermittelt wurde [84, 85]. Außerdem wurden keine Verbindungen berücksichtigt, von denen bekannt ist, daß sie nicht in der Sesselform vorliegen, z.B. Cyclohexene [86] oder Cyclohexanone [74, 87]. Auch Sechsring-Verbindungen mit Heteroatomen [88, 89] wurden nicht aufgeführt, da die Deformationen in solchen Ringen nicht genau genug bekannt sind.

Eingegangen am 2. April 1965 [A 471]

[84] T. L. Westman, R. Paredes u. W. S. Brey jr., J. org. Chemistry 28, 3512 (1963); Y. R. Naves, Helv. chim. Acta 47, 308, 1617 (1964); E. N. Marvell u. H. Sexton, J. org. Chemistry 29, 2919 (1964); H. Booth, N. C. Franklin u. G. C. Gidley, Tetrahedron 21, 1077 (1965).

[85] W. Hofheinz u. H. Grisebach, Z. Naturforsch. 17b, 355 (1962); H. O. House u. H. W. Thompson, J. org. Chemistry 28, 360 (1963).

[86] E. W. Garbisch, J. Amer. chem. Soc. 85, 927 (1963).

[87] E. Premuzic u. L. W. Reeves, Canad. J. Chem. 42, 1498 (1964).

[88] G. Claeson, G. M. Androes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 82, 4428 (1960); A. Lüttringhaus u. S. Kabus, Z. Naturforsch. 16b, 761 (1961); G. Claeson, G. M. Androes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 83, 4357 (1961); H. Frieboe, S. Kabus, W. Maier u. A. Lüttringhaus, Tetrahedron Letters 1962, 683.

[89] R. U. Lemieux, J. D. Stevens u. R. R. Frazer, Canad. J. Chem. 40, 1955 (1962); C. Barbier, J. Delmau u. J. Ranft, Tetrahedron Letters 1964, 3339; R. J. Abraham, J. chem. Soc. (London) 1965, 256.

[90] A. J. Berlin u. F. R. Jensen, Chem. and Ind. 1960, 988.

[91] E. L. Eliel u. B. P. Thill, Chem. and Ind. 1963, 88.

[92] M. Anteunis, Bull. Soc. chim. belges 73, 731 (1964).

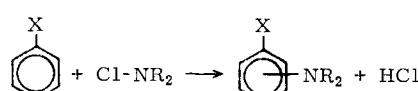
ZUSCHRIFTEN

Kern-Dialkylaminierung, eine neue aromatische Substitutionsreaktion [1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. K.-L. Kompa [2]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Dialkylamino-Aromaten gewinnt man meist aus den Nitro-Verbindungen durch Reduktion zu den Aminen und deren Alkylierung. Die einstufige Kern-Dialkylaminierung durch N-Chlordialkylamine ist neu [3].



Die Kernsubstitution gelingt nach drei Verfahren:

- Durch 3- bis 6-stündiges Erhitzen der Komponenten in 96-proz. Schwefelsäure auf 80–100 °C, wobei Metallsalzzusätze die Ausbeute erhöhen (Na_2SO_4 , CuCl , NiCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hg_2Cl_2) oder erniedrigen (CoCl_2) können.
- Durch 8- bis 10-stündige Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht in konzentrierter Schwefelsäure.

c) Durch 1- bis 4-stündiges Erhitzen auf 80–100 °C mit Lewis-Säuren, vorzugsweise Aluminiumchlorid [4] oder Eisen(III)-chlorid, in Nitroalkanen als Lösungsmittel.

	Ausb. [%] Dimethylamino-Verb. (bzw. R_2NCl) nach Verfahren		
	a) [*]	b)	c)
Benzol	81	78	90
Toluol	80	61	50
tert.-Butylbenzol		58	43
Naphthalin	21	22	35
N,N-Dimethylanilin			21

[*] In H_2SO_4 , die 50 g Na_2SO_4 /l enthält.

Zur Umsetzung eignen sich aromatische Verbindungen, gegebenenfalls mit Substituenten 1. Ordnung, die durch Säuren nicht verändert werden. In einzelnen Fällen ist eine Kern-Chlorierung bevorzugt: Chlorbenzol, das nach Verfahren a) 18 % Chlordimethylaniline liefert, ergibt nach Verfahren c) 34 % o- und p-Dichlorbenzol; aus Anisol entstehen nach Verfahren b) und c) 57 % bzw. 67 % Chloranisol. Bezuglich der Aminkomponente sinken die Ausbeuten der Kern-Dialkylaminierung infolge einer Konkurrenz mit der Hoffmann-Löffler-Reaktion [5] mit steigender Gliederzahl der Alkyl-

reste. Vorteile bietet die Kern-Dialkylaminierung bei cyclischen Aminen: So erhält man aus Benzol und dem leicht zugänglichen N-Chlorpiperidin nach Verfahren a)–c) 60–70 % N-Phenylpiperidin.

Konkurrenzansätze nach Verfahren a) ergaben für Chlorbenzol, Benzol und Toluol steigende relative Geschwindigkeitskonstanten ($R_{Grel.} = < 0,1:1:9,3$). IR-spektroskopisch und gaschromatographisch fanden wir nach der Umsetzung von Toluol mit N-Chlordinmethyleamin folgende Isomerenverhältnisse (Fehler für o = ± 2%; m,p = ± 6%):

Verfahren a)

(H₂SO₄/Na₂SO₄) o:m:p = 9:53:38
(H₂SO₄/CuCl) 21:46:33

Verfahren b)

9:53:38

Verfahren c)

14:27:59

Eingegangen am 7. Januar 1964; in veränderter Form eingesandt am 11. März 1965. [Z 982]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] IV. Mitteilung über N-Halogenamine. — III. Mitteilung: H. Bock u. K.-L. Kompa, Z. anorg. allg. Chem. 332, 238 (1964).

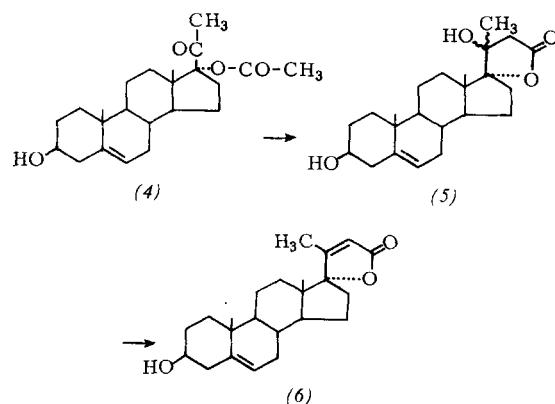
[2] K.-L. Kompa, Dissertation, Universität München 1965.

[3] DBP-Anmeldung (19. Aug. 1963), Erf.: H. Bock u. K.-L. Kompa.

[4] Die Reaktion von N-Chloraminen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde gleichzeitig und unabhängig von J. Thesing u. R. P. Kreher gefunden, doch betragen die Ausbeuten hier maximal 10–20%. R. P. Kreher, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1961.

[5] M. E. Wolff, Chem. Reviews 63, 55 (1963); E. J. Corey u. W. R. Hertler, J. Amer. chem. Soc. 82, 1657 (1960).

choladiensäure-23 → 17-lacton (6), Fp = 257–259 °C (aus Hexan/CH₂Cl₂), ε₂₁₈ = 12000, Lactonbande bei 1743 cm⁻¹ (CHCl₃) und 1725 cm⁻¹ (KBr-Tablette).



Die β-Hydroxybutanolid-Zwischenstufe (5) kann isoliert werden, wenn man die Reaktion von (4) mit katalytischen Mengen Natriumhydroxyd-Pulver in Dimethylsulfoxid bei 20 °C nach 10 min abbricht. Man erhält 3β,17α,20-Trihydroxy-Δ⁵-norcholeinsäure-23 → 17-lacton (6), Fp = 287–288 °C (aus Essigester/Methanol), Lactonbande bei 1740 cm⁻¹ (KBr-Tablette).

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 943]

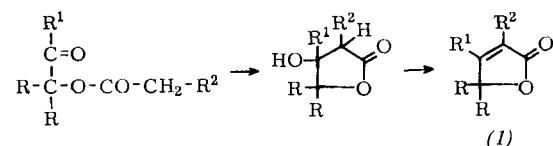
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

Eine neue Synthese von Butenoliden

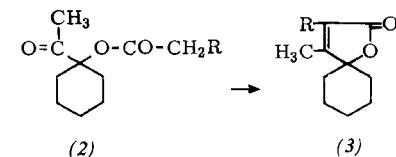
Von Dr. H.-G. Lehmann

Hauptlaboratorium der Schering AG., Berlin

Bei der Einwirkung von Basen (Alkalihydroxyde, -alkoxyde, -amide oder -hydride) auf tertiäre α-Ketolacylate in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid findet eine Cycloaddition nach Art der Aldolkondensation und anschließend Wasserabspaltung zu Butenoliden (1) statt.



So entsteht aus 1-Acetoxy-1-acetylcyclohexan (2), R=H, in Dimethylsulfoxid mit 1 Mol Natriumhydrid nach 5 Stunden bei Raumtemperatur β-[1'-Hydroxycyclohexyl]-croton-säurelacton (3), R=H, Ausb. 40 %, Fp = 49,5–51 °C (aus Hexan), ε₂₁₁ = 13300, Lactonbande bei 1752 cm⁻¹ (KBr-Tablette).



Aus 1-Propionyloxy-1-acetylcyclohexan (2), R=CH₃, entsteht analog α-Methyl-β-[1'-hydroxycyclohexyl]-crotonsäure-lacton (3), R=CH₃, Ausb. 45 %, Fp = 65–66 °C (aus Hexan), ε₂₁₇ = 13370, Lactonbande bei 1750 cm⁻¹ (CS₂) und 1745 cm⁻¹ (KBr-Tablette).

Ebenso bildet sich aus 17α-Acetoxy-Δ⁵-pregnen-3β-ol-20-on (4) mit 78 % Ausbeute 3β,17α-Dihydroxy-Δ^{5,20(22)}-nor-

Die Hydroplumbierung ungesättigter organischer Verbindungen

Von Prof. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. K. Kühlein

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Zahlreiche ungesättigte Verbindungen, z. B. solche mit C=C, C≡C, C=N oder C=O-Gruppen, lassen sich hydrostannieren [1]. Bei Organoblei-hydriden sind bisher nur Versuche zur Addition von Trimethylblei-hydrid an Äthylen bekanntgeworden; die Ergebnisse sind widersprüchlich [2, 3].

Organoblei-hydride der Zusammensetzung R₃PbH und R₂PbH₂ sind bisher nur mit R = CH₃ und C₂H₅ bekannt [2–5]. Sie zersetzen sich ab –20 °C, teilweise schon ab –50 °C. Um Verbindungen zu erhalten, die sich besser handhaben lassen, verwendeten wir größere Alkylreste. Wir reduzierten die entsprechenden Chloride in Diäthylenglycoldimethyläther bei –60 °C mit LiAlH₄ in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Hydriden:

R ₃ PbH, R =	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	cyclo-C ₆ H ₁₁
v(Pb-H) [cm ⁻¹] [a]	1675	1680	1675	1650

R ₂ PbH ₂ , R =	n-C ₄ H ₉
v(Pb-H) [cm ⁻¹] [a]	1640 [b]

[a] in Cyclohexan; [b] in Diäthylenglykol-dimethyläther.

Schwächere Komplexbildner wie Äther oder Tetrahydrofuran führen zu Rückreaktionen und Zersetzung bei der Aufarbeitung. Die Produkte sind licht- und äußerst luftempfindlich, aber bei 0 °C im Dunkeln mindestens einige Tage haltbar.

Tributylblei-hydrid addiert sich schon bei tiefen Temperaturen und ohne Katalysator an α-Olefine (1a)–(1c), Isocyanate (2) und Alkine (3). Die Ausbeuten betragen mit reinem Hydrid 90–100 %. Die Addukte wurden von leichtflüchtigen Be standteilen befreit, wenn möglich destilliert und IR-spektroskopisch sowie durch C-, H- und Pb-Bestimmung charakte-