

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)

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o:m:p = 9:53:38  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/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).

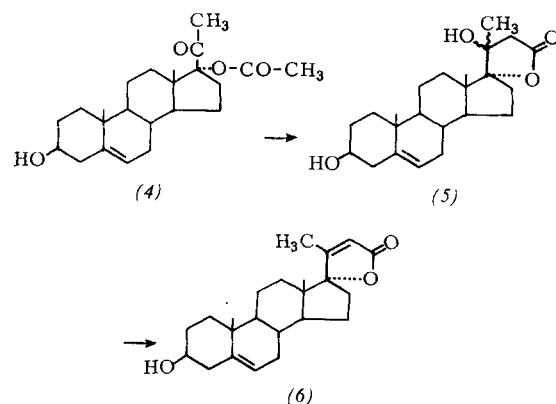
[2] K.-L. Kompa, Dissertation, Universität München 1965.

[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/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ε<sub>218</sub> = 12000, Lactonbande bei 1743 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>) und 1725 cm<sup>-1</sup> (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-Δ<sup>5</sup>-norcholeinsäure-23 → 17-lacton (6), Fp = 287–288 °C (aus Essigester/Methanol), Lactonbande bei 1740 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 943]

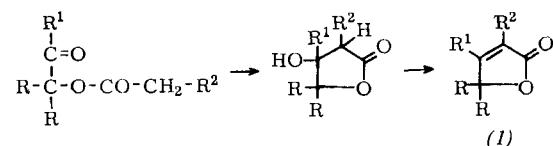
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

## Eine neue Synthese von Butenoliden

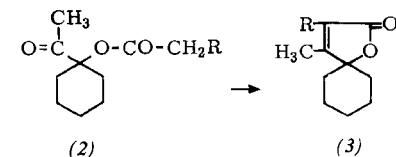
Von Dr. H.-G. Lehmann

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), ε<sub>211</sub> = 13300, Lactonbande bei 1752 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).



Aus 1-Propionyloxy-1-acetylcyclohexan (2), R=CH<sub>3</sub>, entsteht analog α-Methyl-β-[1'-hydroxycyclohexyl]-crotonsäure-lacton (3), R=CH<sub>3</sub>, Ausb. 45 %, Fp = 65–66 °C (aus Hexan), ε<sub>217</sub> = 13370, Lactonbande bei 1750 cm<sup>-1</sup> (CS<sub>2</sub>) und 1745 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).

Ebenso bildet sich aus 17α-Acetoxy-Δ<sup>5</sup>-pregnen-3β-ol-20-on (4) mit 78 % Ausbeute 3β,17α-Dihydroxy-Δ<sup>5,20(22)</sup>-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 R<sub>3</sub>PbH und R<sub>2</sub>PbH<sub>2</sub> sind bisher nur mit R = CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 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 LiAlH<sub>4</sub> in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Hydriden:

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

R <sub>2</sub> PbH <sub>2</sub> , R =	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
v(Pb-H) [cm <sup>-1</sup> ] [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-