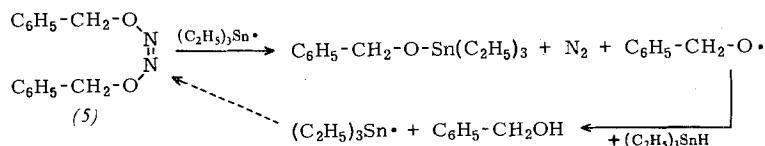


Dagegen wird die Homolyse von (5) in verdünnter benzolischer Lösung bei 30 °C auf das Achtfache beschleunigt ( $t_{1/2} = 22$  min), wenn man ein Organozinnhydrid zugibt. Dessen Effekt wird durch den starken Radikalfänger Galvinoxyl weitgehend aufgehoben. Hier liegt ein  $S_{R2}$ -Mechanismus vor, bei dem ein Benzoxyrest synchron mit seiner Ablösung von der Azogruppe an das angreifende Stannyl-Radikal gebunden wird. Der andere Benzoxyrest wird als Radikal frei und dann durch das Hydrid abgefangen. Außerdem entsteht  $N_2$ .



Eingegangen am 15. und 24. Oktober 1966 [Z 361]

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann  
Dipl.-Chem. Hch. Lind  
Institut für organische Chemie der Universität Gießen  
63 Gießen  
Ludwigstraße 21

- [1] A. J. Rosenthal u. C. G. Overberger, J. Amer. chem. Soc. 82, 108 (1960).  
[2] A. Hantzsch u. L. Kaufmann, Liebigs Ann. Chem. 292, 317 (1896); J. Harris, J. Marshall u. K. B. Jarrett, Nature (London) 159, 843 (1947); S. Nair u. J. B. de Sousa, J. chem. Soc. (London) 1962, 4464.

Bromalkan	Alken	Ausbeute [%]	
		mit (1)	mit (2)
4-Bromheptan	3-Hepten	60	91
2-Bromheptan	1- und 2-Hepten (ca. 1:4) [a]	36	78
2-Bromoctan	1- und 2-Octen (ca. 1:4) [a]	40	84

[a] Molverhältnis.

Zur Durchführung der Reaktion vermischt man äquimolare Mengen von Bromalkan und Base, erwärmt auf 80 bis

90 °C und destilliert das entstandene Alken ab. Man kann auch in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Dimethylsulfoxid arbeiten.

Eingegangen am 28. Oktober 1966 [Z 355]

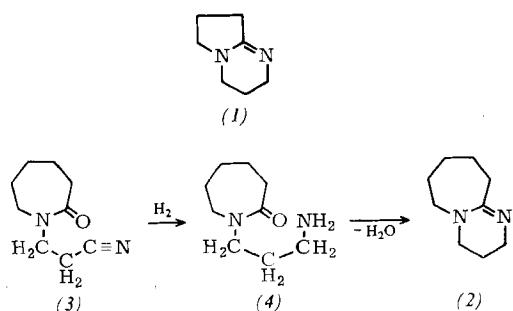
- [\*] Dr. H. Oediger  
Dr. Fr. Möller  
Farbenfabriken Bayer  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
509 Leverkusen-Bayerwerk  
[1] H. Oediger, H. J. Kabbe, Fr. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).  
[2] H. Oediger, K. Eiter, Fr. Möller u. H. J. Kabbe, DBP 1186063 (15. Mai 1962).  
[3] Fr. Möller, Deutsche Patentanmeldung F 47138 IVd/12 p.

### 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en, ein neues Reagens zur Abspaltung von Halogenwasserstoff

Von H. Oediger und Fr. Möller [\*]

1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (1) eignet sich zur Einführung von Doppelbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus sekundären oder tertiären Halogenverbindungen [1, 2].

Wir haben jetzt gefunden, daß das 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (2), das man analog (1) [1, 3] aus Caprolactam und Acrylnitril über die Stufen (3) und (4) erhält, der Base (1) beträchtlich überlegen ist.



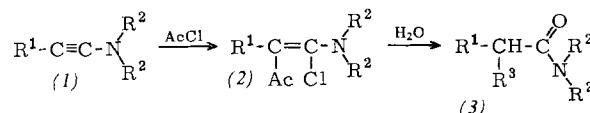
Wie die Tabelle zeigt, sind die Ausbeuten an Alkenen bei Verwendung der Base (2) zum Teil mehr als doppelt so hoch wie bei Verwendung der Base (1).

### Acylierung, Alkylierung und Protonierung von Alkinylaminen (=Inaminen) [1]

Von H. G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks, R. Merényi und J. M. F. Oth [\*] [2]

Bei der Acylierung von Alkinylaminen (=Inaminen) (1) mit Acylchloriden ( $C_6H_5COCl$ ,  $CH_3COCl$ ,  $COCl_2$ ) in Toluol bei Raumtemperatur bilden sich die  $\beta$ -Acyl- $\alpha$ -chloralkenylamine (2), die bereits bei Raumtemperatur durch Wasser zu den  $\alpha$ -Acylcarbonsäureamiden (3),  $R^3 = COC_6H_5$ ,  $COCH_3$ , bzw. dem Dicarbonsäure-monoamid (3),  $R^3 = CO_2H$ , hydrolysiert werden.

Die Alkylierung von 3,3-Dimethyl-1-butylin-dimethylamin (1a) mit Methylbromid führt unter Reaktion mit einem zweiten Molekül Alkinylamin zu den Salzen (6) und (7). Wahrscheinlich bildet sich zunächst die Keteniminium-Struktur (4), die mit weiterem Alkinylamin zum Iminiumsalz (5) reagiert, das sich dann durch intramolekulare N- oder C-Alkylierung stabilisiert. Erhitzt man 5,3 g (42 mmol) (1a), mit 3,4 g (36 mmol) Methylbromid ohne Lösungsmittel 30 Std. im zugeschmolzenen Rohr auf 90 °C, so bilden sich 5,5 g eines festen Salzgemisches (Ausbeute 73%), das zu 35%



$R^1$	$R^2$	Ac	$R^3$	(2)	(3)
$(CH_3)_3C-$	$-CH_3$	$-COCl$	$-CO_2H$	$K_p = 76-78$ °C/ 0,5 Torr, Ausb. 85%	$F_p = 127$ °C, Ausb. 94%
$-C_6H_5$	$-C_2H_5$	$-COC_6H_5$	$-COC_6H_5$	nicht isoliert	$F_p = 112$ °C, Ausb. 88%
$-CH_3$	$R_2^2 = -(CH_2)_5-$	$-COCH_3$	$-COCH_3$	nicht isoliert	$K_p = 93$ °C/ 0,2 Torr, Ausb. 91%