

Der mit Petroläther fällbare kristalline Diazidoaurat(I)-Komplex (Zers.-P. = 127 °C; $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2039 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1285 \text{ cm}^{-1}$, fest in KBr) konnte auch direkt aus $\text{Au}(\text{i})\text{Cl}$, NaN_3 und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 erhalten werden.

Eingegangen am 21. November 1966 [Z 385]

[*] Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. W. P. Fehlhammer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Beck u. H. Smedal, Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966).

[2] W. Beck, K. Feldl u. E. Schuierer, Angew. Chem. 77, 458 (1965); 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 439 (1965); 5, 249 (1966).

[3] K. Feldl, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.

[4] F. Sommer, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1833 (1915); E. Lieber, C. N. Pillai, J. Ramachandran u. R. D. Hites, J. org. Chemistry 22, 1750 (1957).

[5] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); L. Birkhofer u. P. Wegner, Chem. Ber. 99, 2512 (1966).

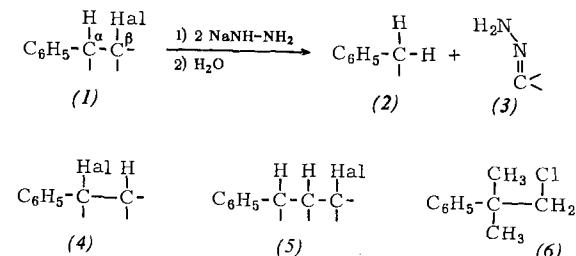
[6] H. B. Jonassen, J. O. Terry u. A. D. Harris, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1239 (1963); J. Amer. chem. Soc. 85, 2927 (1963).

[7] G. L. Gilbert u. C. H. Brubaker jr., Inorg. Chem. 2, 1216 (1963).

Spaltung von β -Halogen-phenylalkanen mit Natriumhydrazid

Von Th. Kauffmann, W. Burkhardt und E. Rauch [*]

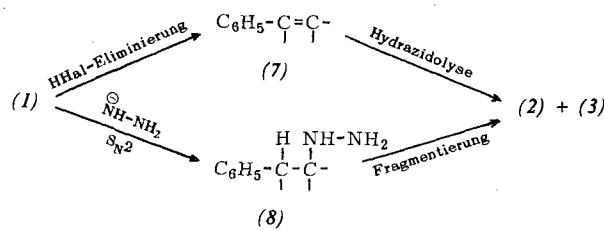
Halogen-phenylalkane der Typen (1), (4) und (5)^[2] sollten mit Natriumhydrazid formal durch Halogenwasserstoff-Eliminierung in hydrazidolytisch spaltbare Olefine^[1] übergehen können. Falls die HHal-Eliminierung rascher abläuft als Konkurrenzreaktionen, sollte bei der Einwirkung überschüssigen Natriumhydrazids zwischen den zum Phenylrest α - und β -ständigen C-Atomen Spaltung unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes (2) und eines Hydrazons (3) eintreten.



Eingesetzt	Temp. (°C)	Ausb. (%) nach 5 Std. [3]
Typ (1):		
1-Chlor-; 1-Brom-;	60	Toluol: 74, 80, 67
1-Jod-2-phenyläthan		
1-Brom-2-phenylpropan	35	Äthylbenzol: 67
2-Chlor-; 2-Brom-;	35	Toluol: 89, 85, 73
2-Jod-1-phenylpropan		
Typ (4):		
1-Brom-1-phenyläthan	35	Toluol: 2, Äthylbenzol: 35
1-Brom-1-phenylpropan	35	Toluol: 1, Phenylpropan: 41
Typ (5):		
1-Brom-3-phenylpropan	35	Toluol: 16 3-Phenylpropylhydrazin: 47 Phenylpropan: 6

Wir fanden, daß diese Spaltung unter den Bedingungen der Hydrazidolyse von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen^[1] in Hydrazin/Aether-Gemisch bei 35 °C oder in Hydrazin/Benzol-Gemisch bei 60 °C (überschüss. Natriumhydrazid) bei den Halogeniden des Typs (1) in hohem Maße eintritt, bei denen der Typen (4) und (5) dagegen nur in geringem Maße. Bei (4) ist der Ersatz des Halogens durch ein Wasserstoffatom, bei (5) durch den Hydrazinrest Hauptreaktion.

Bei der Spaltung von Typ (1) kommt außer dem Weg über das Olefin (7) auch der durch direkte Substitution des Halogens eingeleitete Weg über das Hydrazin-Derivat (8) in Betracht, denn Hydrazine dieses Typs zerfallen in Gegenwart von Natriumhydrazid gemäß (8) \rightarrow (2) + (3)^[4]. Für den Weg über (7) spricht, daß das 1-Chlor-2-methyl-2-phenylpropan (6), bei dem HHal-Eliminierung zu einem Styrol-Derivat unmöglich ist, bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid (in Äther bei 35 °C; in Benzol bei 60 °C) keine Spur Isopropylbenzol liefert, sondern größtenteils unangegriffen bleibt. (In 22- bzw. 8-proz. Ausb. entsteht tert.-Butylbenzol.)



Eingegangen am 21. November 1966 [Z 386]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. W. Burkhardt und Dipl.-Ing. E. Rauch
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
jetzt: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster 44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 76, 214 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 349 (1964); Th. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch u. K. Lötzsch, Chem. Ber. 98, 912 (1965).

[2] Bei der Einwirkung von Natriumhydrazid auf Olefine mit einer zu einem Phenylrest β,γ -ständigen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung wird diese in die α,β -Stellung verschoben und dann gespalten [1].

[3] Molverh. Halogenid: $\text{NaNH-NH}_2 : \text{H}_2\text{N-NH}_2 = 1 : 5 : 5 - 15$.

[4] Th. Kauffmann, K. Lötzsch u. D. Wolf, Chem. Ber. 99, 3148 (1966).

Stabile o-Chinodimethane^[1]

Von R. Gompper, E. Kutter und H. Kast [*]

Im Gegensatz zu den einfachen Chinonmethiden sind ω,ω -heterosubstituierte (SR, NR₂, OR, Hal) stabil^[2]. Dasselbe Bauprinzip weist eine Reihe von stabilen p-Chinodimethanen auf^[3]. Man konnte somit erwarten, daß geeignete Substituenten auch o-Chinodimethane so weit stabilisieren würden, daß die normalerweise eintretende Valenzisomerisierung zu Benzocyclobutenen ausbleibt.

