

Aldehyds (4) aus (1) bzw. des *cis*-Aldehyds (7) aus (2) erklärt wird.

Eingegangen am 27. April 1967 [Z 500]

[*] Dr. G. Adam
Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin
X 4325 Gatersleben, Kreis Aschersleben

[1] G. Adam u. K. Schreiber, Chem. and Ind. 1965, 989; Tetrahedron 22, 3581 (1966).

[2] Für die Aufnahme der Elektronenanlagerungs-Massenspektren danke ich Herrn Dr. R. Tümmeler, Dresden, für die Aufnahme der NMR-Spektren Herrn Dr. W. v. Philipsborn, Zürich.

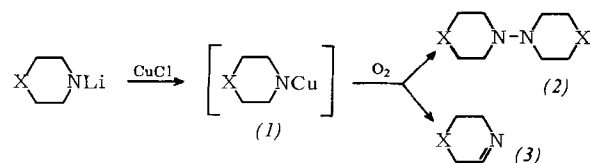
[3] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

„Dimerisierung“ organischer Stickstoffverbindungen über kupferhaltige Zwischenstufen [1]

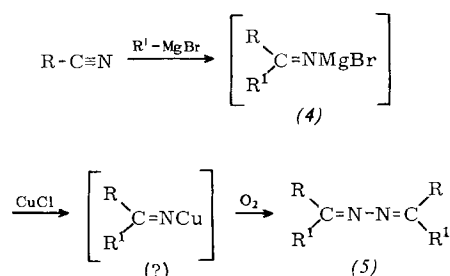
Von Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger und J. Legler[*]

Acetylene lassen sich „dimerisieren“, indem man ihre Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von NH_3 oder Aminen mit Sauerstoff oxidiert (Glaser-Reaktion) [2]. Wir fanden, daß cyclische sekundäre Amine sowie Imine und Amidine analog oxidativ gekuppelt werden können.

Amin-Dimerisierung: Die sekundären Amine wurden mit Phenyl-lithium in die Lithium-amide übergeführt. Deren Umsetzung bei 20 °C mit einem Moläquivalent wasserfreiem CuCl in einem Gemisch (1 : 1 v/v) aus Diäthyläther und dem freien Amin ergab farblose Suspensionen, in denen Kupfer(I)-amide des Typs (1) [3] vorliegen dürften. Beim Einleiten von Sauerstoff (1 Std.) färbten sich diese Suspensionen dunkelbraun, und es bildeten sich in stark exothermer Reaktion jeweils ein Hydrazin-Derivat des Typs (2) und ein Azomethin (3). Ausbeute, bezogen auf Lithium-amid: (2), $\text{X} = \text{O}$: 80 %, $\text{X} = \text{CH}_2$: 109 %; (3), $\text{X} = \text{O}$: < 5 %, $\text{X} = \text{CH}_2$: 60 %. Die 100 % übersteigende Ausbeute an (2) + (3) mit $\text{X} = \text{CH}_2$ zeigt, daß hier das freie Amin in die Reaktion einbezogen wird. — Pyrrolidin und Diäthylamin werden unter gleichen Bedingungen fast ausschließlich zum Azomethin dehydriert.

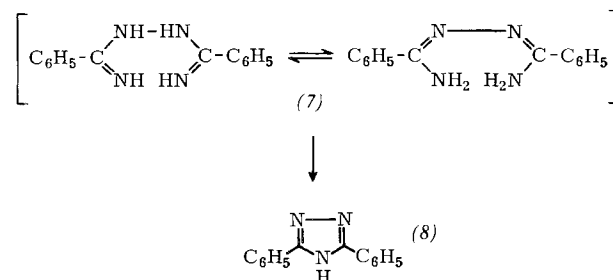
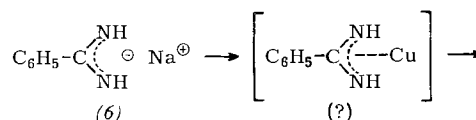


Imin-Dimerisierung: Durch Reaktion von Benzonitril mit einem Moläquivalent Grignardverbindung erhaltene farblose Iminomagnesium-halogenide (4) wurden in Äther/Tetrahydrofuran (2 : 1 v/v) bei 20 °C mit wasserfreiem CuCl umgesetzt, wobei eine gelbe ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) oder hellgraue ($\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$) Suspension entstand. Nach Einleiten von Sauerstoff bei 20 °C (1 Std.) konnte aus dem Gemisch jeweils ein



Azin des Typs (5) isoliert werden. Die beste Ausbeute (94 % bei $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, 75 % bei $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; bezogen auf Nitril) wurde mit 0,05 bzw. 0,2 mol CuCl pro mol Nitril erzielt.

Amidin-Dimerisierung: Durch Umsetzung von Benzonitril mit Natrium-amid erhaltenes Natrium-amidin (6) wurde bei 20 °C in 1,2-Dimethoxyäthan mit einem Moläquivalent wasserfreiem CuCl umgesetzt. Anschließend leitete man in das gelbgrüne Gemisch bei 85 °C Sauerstoff ein (15 Std.). Aus dem tiefschwarzen Gemisch konnte mit 40 % Ausbeute [bezogen auf (6)] das Triazol (8) isoliert werden. Als Vorstufe von (8) dürfte das Diazabutadien-1,4-diamin (7) auftreten. Versuche, diese Verbindung, die leicht unter NH_3 -Abspaltung in (8) übergeht [4], nachzuweisen, verliefen bisher erfolglos. — Bei der Verwendung von CuCl_2 statt CuCl betrug die Ausbeute an (8) 74 %.



Eingegangen am 2. Mai 1967 [Z 506]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. J. Albrecht, cand. chem. D. Berger und cand. chem. J. Legler
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Studien zur Synthese von Heterocyclen mit Hilfe von Übergangsmetallsalzen. 2. Mitteilung. — Als 1. Mitteilung gilt: Th. Kauffmann u. W. Sahm, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. 154, 159 (1870).

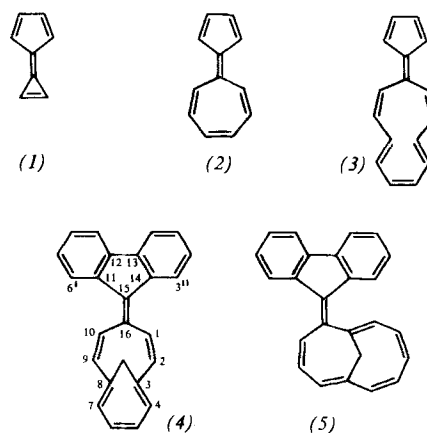
[3] Diese thermisch recht stabilen, aber sehr sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden noch nicht rein isoliert.

[4] A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 228 (1897).

Pentahendecafulvalen

Von H. Prinzbach und L. Knothe[*]

Pentahendecafulvalen (3) ist das nächsthöhere „Homologe“ in der Reihe Calicen (1) [1] — Sesquifulvalen (2) [2].



Uns gelang erstmalig die Darstellung eines Derivates von (3), nämlich des im elfgliedrigen Ring überbrückten und im fünfgliedrigen Ring zweifach anellierten 11,12;13,14-Di-