

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; Tetra-
hedron 22, 3581 (1966).

[2] Für die Aufnahme der Elektronenanlagerungs-Massenspek-
tren danke ich Herrn Dr. R. Tümmler, Dresden, für die Auf-
nahme der NMR-Spektren Herrn Dr. W. v. Philipsborn, Zürich.

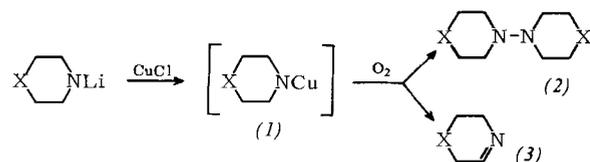
[3] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

„Dimerisierung“ organischer Stickstoffverbindun- gen über kupferhaltige Zwischenstufen [1]

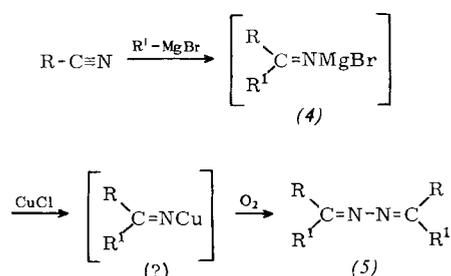
Von Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger und J. Legler [*]

Acetylene lassen sich „dimerisieren“, indem man ihre Kup-
fer(II)-Verbindungen in Gegenwart von NH₃ 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 Um-
setzung 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(II)-amide des Typs (1) [3] vorliegen dürften. Beim Ein-
leiten von Sauerstoff (1 Std.) färbten sich diese Suspensionen
dunkelbraun, und es bildeten sich in stark exothermer Reak-
tion jeweils ein Hydrazin-Derivat des Typs (2) und ein Azo-
methin (3). Ausbeute, bezogen auf Lithium-amid: (2), X =
O: 80 %, X = CH₂: 109 %; (3), X = O: < 5 %, X = CH₂: 60 %.
Die 100 % übersteigende Ausbeute an (2) + (3) mit X =
CH₂ zeigt, daß hier das freie Amin in die Reaktion einbezo-
gen wird. – Pyrrolidin und Diäthylamin werden unter glei-
chen Bedingungen fast ausschließlich zum Azomethin de-
hydriert.

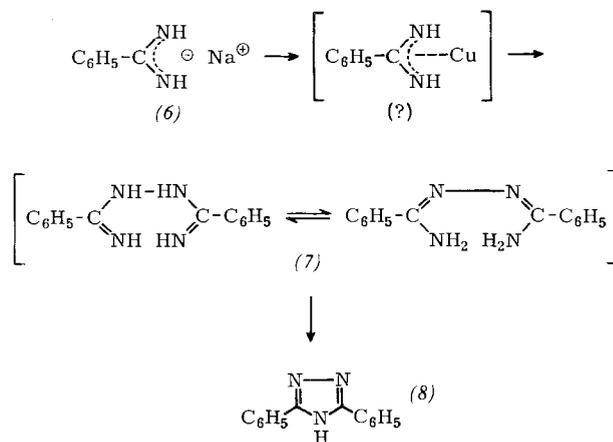


Imin-Dimerisierung: Durch Reaktion von Benzonnitril mit
einem Moläquivalent Grignardverbindung erhaltene farblose
Iminomagnesium-halogenide (4) wurden in Äther/Tetra-
hydrofuran (2 : 1 v/v) bei 20 °C mit wasserfreiem CuCl
umgesetzt, wobei eine gelbe (R¹ = C₆H₅) oder hellgraue
(R¹ = C₂H₅) Suspension entstand. Nach Einleiten von Sauer-
stoff bei 20 °C (1 Std.) konnte aus dem Gemisch jeweils ein



Azin des Typs (5) isoliert werden. Die beste Ausbeute (94 %
bei R¹ = C₆H₅, 75 % bei R¹ = C₂H₅; bezogen auf Nitril)
wurde mit 0,05 bzw. 0,2 mol CuCl pro mol Nitril erzielt.

Amidin-Dimerisierung: Durch Umsetzung von Benzonnitril
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 [be-
zogen 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 NH₃-Abspal-
tung in (8) übergeht [4], nachzuweisen, verliefen bisher er-
folglos. – Bei der Verwendung von CuCl₂ 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 Über-
gangsmetallsalzen. 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt: Th.
Kauffmann u. W. Sahn, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew.
Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

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

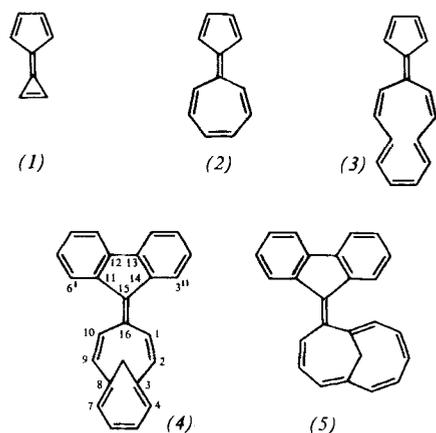
[3] Diese thermisch recht stabilen, aber sehr sauerstoffempfind-
lichen Verbindungen wurden noch nicht rein isoliert.

[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-