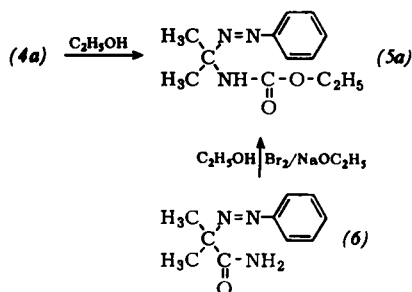


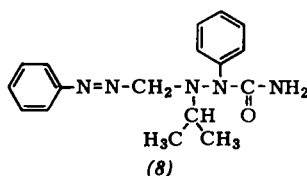
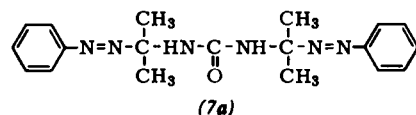
Die Struktur von (4) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum [$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O}) = 2220 \text{ cm}^{-1}$; keine NH-Bande] und aus dem UV-Spektrum [λ_{max} in Cyclohexan für (4a): 268 nm ($\log \epsilon = 4,05$) und 385 nm ($\log \epsilon = 2,18$)], das mit denen der Phenylazomethylacetate^[6] und Phenylazomethylnitrile^[7] weitgehend übereinstimmt.

Die Reduktion von (4) mit Lithiumalanat ergibt unter erneuter Umlagerung wieder das ursprüngliche Semicarbazon. Mit Aminen reagieren die Phenylazomethylisocyanate glatt zu den entsprechenden Harnstoffen. Dagegen verläuft die Addition von Alkoholen nur langsam und erfordert Basenkatalyse. Mit Äthanol reagiert (4a) auf Zusatz von Natriumäthylat zu (5a), Kp = 128–129 °C/0,4 Torr, Fp = 53–54 °C, λ_{max} (Cyclohexan): 268 nm ($\log \epsilon = 3,95$) und 387 nm ($\log \epsilon = 2,19$), IR: $\nu(\text{NH}) = 3350 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CO}) = 1705 \text{ cm}^{-1}$.



α -Phenylazoisobutyramid (6)^[7] gibt bei der Umsetzung mit Brom und Natriumäthylat in Äthanol ebenfalls (5a), womit dessen Struktur auch durch Synthese gesichert ist.

Die Umsetzung von (4a) in Dioxan/Wasser zu (7a), Fp = 166–168 °C, IR: $\nu(\text{NH}) = 3340 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CO}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$, verläuft ohne Basenkatalyse ebenfalls nur sehr langsam.



(7a) ist nach Analyse, IR- und UV-Spektrum identisch mit der von Whyburn und Bailey^[8] bei der Oxidation von (1a) mit Permanganat erhaltenen und als 1-Isopropyl-1-phenylazomethyl-2-phenylsemicarbazid (8) bezeichneten Verbindung. Die Struktur (8) muß jedoch aufgrund des NMR-

Spektrums, das neben einem Multiplett bei $\tau = 2,20$ –2,80 (10 H) nur zwei Singulets bei $\tau = 3,70$ (2 H) und $\tau = 8,26$ (12 H) für zwei NH- und vier CH_3 -Gruppen zeigt, zugunsten von (7a) korrigiert werden. Auch das UV-Spektrum in Äthanol, $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,35$) und 396 nm ($\log \epsilon = 2,52$), dessen Extinktionswerte auf zwei Phenylazogruppen hinweisen, ist mit der Struktur (7a) in Einklang.

Oxidation von (1):

Eine Lösung von 0,04 mol Chromylacetat, die durch Umsetzung äquimolarer Mengen Chromtrioxid und Acetanhydrid in 25 ml wasserfreiem CHCl_3 unter Wasserkühlung hergestellt wird (Reaktionszeit etwa 2 Std.), wird unter Eiskühlung zur Lösung von 0,04 mol des Semicarbazons in 100 ml wasserfreiem CHCl_3 getropft. Dann wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 100 ml 10-proz. Na_2SO_3 -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird nach Waschen mit NaHCO_3 durch Destillation aufgearbeitet.

Die Oxidation von (1) mit Bleitetraacetat wird analog der für die Oxidation von Phenylhydrazonen angegebenen Vorschrift^[6] durchgeführt.

Eingegangen am 12. Januar 1968 [Z 710]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. G. Hatzmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] 2. Mitteilung zur Etardreaktion. — 1. Mitteilung: H. Schildknecht u. W. Föttinger, Liebigs Ann. Chem. 659, 20 (1962).

[2] Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

[3] H. L. Krauss, Angew. Chem. 70, 502 (1958).

[4] H. Schildknecht u. G. Hatzmann, unveröffentlicht.

[5] R. C. Goodwin u. J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 46, 2829 (1924).

[6] D. C. Iffland, L. Salisbury u. W. R. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. 83, 747 (1961).

[7] M. C. Ford u. R. A. Rust, J. chem. Soc. (London) 1958, 1297.

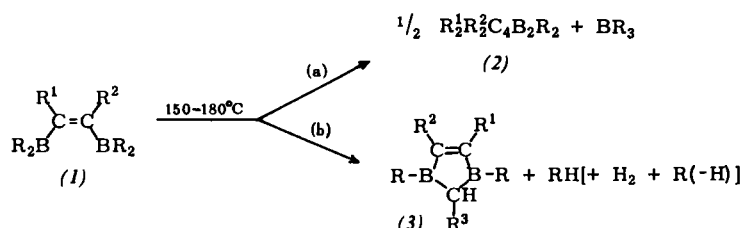
[8] G. T. Whyburn u. J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 50, 905 (1928).

Bildung von Bor-Heterocyclen aus vicinal diborylierten *cis*-Alkenen in der Hitze

Von P. Binger^[*]

Beim Erhitzen vicinal diborylierter *cis*-Alkene (1)^[1] erhält man, ähnlich wie bei der Pyrolyse von Alkyl- und Arylboranen^[2], verschiedenartige Bor-Heterocyclen.

In Abhängigkeit von den Alkylsubstituenten am Kohlenstoff (R^1, R^2) bilden sich aus (1) nach (a) infolge Disproportionierung neben Trialkylboranen peralkylierte 2,3,4,5-Tetracarbahexaborane(6) (2)^[3] oder nach (b) peralkylierte 1,3-Diboracyclopent-4-ene (3) neben Äthan ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) oder



R	R ¹	R ²	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Umsatz (%)	Ausb. (%)	(2) Kp (°C/Torr)	(3) Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	150	3	100	95	78/12	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	160	5	80	55	123/12 [a]	35 (R ³ = CH ₃)	92/12
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH ₃	160	5	88	70	59/10–3 [a]	15 (R ³ = C ₂ H ₅)	68/10–2
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	160	5	60	1	85/10–2	90 (R ³ = CH ₃)	99/12

[a] Isomerengemisch.

