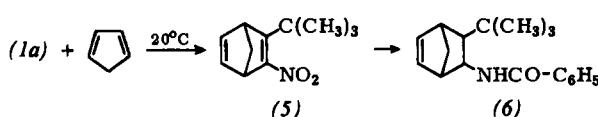


dien. Während die beiden andern tert.-Butylacetylenderivate laut gaschromatographischer Analyse bei Raumtemperatur selbst nach Tagen nicht reagieren, liefert (1a) schon nach zwei Std. quantitativ das Norbornadienderivat (5), gelbe Flüssigkeit vom $K_p \approx 50^\circ\text{C}/0,1$ Torr. Durch Reduktion mit LiAlH_4 und Benzoylierung entsteht das Benzamidderivat (6).



Beim Nacharbeiten früherer Versuche zur Synthese von Nitroacetylenen^[2] mit Äthyl-, Propyl- und Phenylsubstituenten durch HBr-Abspaltung aus α -Bromnitroolefinen mit primären und sekundären Aminen erhielten wir übereinstimmend mit den Literaturangaben dunkle, zersetzbare Öle, die im Gegensatz zu (1a) im IR-Spektrum keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption und im Dünnschichtchromatogramm mindestens vier Komponenten zeigen. Die Elementaranalyse liefert trotz etwa passender Stickstoffwerte stark abweichende Werte für die andern Elemente. Außerdem lassen sich Nitroacetylene nach unseren Erfahrungen mit (1a) nicht mit primären oder sekundären Aminen erzeugen, weil sich diese sofort an die Dreifachbindung anlagern.

Versuche zur Synthese von Nitroacetylenen mit $R = \text{C}_6\text{H}_5$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9$ lieferten spektroskopische Hinweise für deren Existenz.

3,3-Dimethyl-1-nitro-1-butin (1a)

Durch ein auf 100°C erhitztes, mit KOH gefülltes Glasrohr (30 cm lang, 1,5 cm innerer Durchmesser) werden ähnlich wie bei einer Kugelrohrdestillation 5,0 g (3) langsam (ca. 1 g/h) unter einem Druck von 0,1 Torr destilliert. Der Inhalt der mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage wird mit n-Pentan aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 2,35 g (94%) einer schwach gelbgrünen, flüchtigen, stark zu Tränen reizenden Flüssigkeit, $F_p \approx -3^\circ\text{C}$, $K_p \approx 55^\circ\text{C}/15$ Torr. Das NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 1,34 (CCl_4) und 0,75 ppm (C_6D_6), das IR-Spektrum Banden bei 2967, 2874, 2270, 2231, 1512, 1368 und 1350 cm^{-1} . UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Hexan}} = 238\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,9$).

Eingegangen am 5. Dezember 1968 [Z 944]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dipl.-Chem. V. Jäger und Prof. Dr. H. G. Viehe
Union Carbide European Research Associates S.A.
95, rue Gatti de Gamoud, Bruxelles 18 (Belgien)

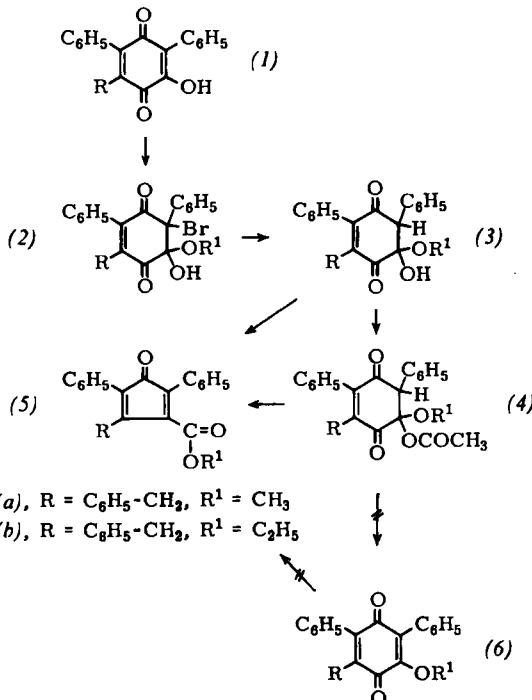
- [1] Heterosubstituierte Acetylene, 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: R. Buijle u. H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 4217 (1968).
- [2] J. Loevenich, J. Koch u. U. Pucknat, Chem. Ber. 63, 636 (1930); J. Loevenich u. H. Gerber, ibid. 63, 1707 (1930).
- [3] Übersicht s. H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).
- [4] T. E. Stevens u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 80, 338 (1958).
- [5] Alle genannten Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichtswerte.
- [6] A. P. Howe u. H. B. Hass, Ind. Engng. Chem. 38, 252 (1946).

Synthese substituierter Cyclopentadienone durch Ringverengung

Von W. Ried, W. Kunkel und P. B. Olschewski^[*]

Beim Versuch, die 6-Alkoxy-2-benzyl-6-hydroxy-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1,4-dione (3a) und (3b) in überschüssigem Acetanhydrid in die Acetylverbindungen (4a) bzw. (4b) zu überführen und durch Essigsäureabspaltung die Chinonäther (6a) bzw. (6b)^[1] zu erhalten, bildeten sich neben den erwarteten Verbindungen (4a) und (4b) überraschenderweise die

bisher unbekannten tiefroten 5-Benzyl-3-oxo-2,4-diphenyl-1,4-cyclopentadien-1-carbonsäureester (5a) [$F_p = 158^\circ\text{C}$ aus Methanol; IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1720\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): $\tau = 2,5\text{--}3,0$ (15 H), D; $\tau = 5,9$ (2 H), S; $\tau = 6,65$ (3 H), S] und (5b) [$F_p = 105^\circ\text{C}$ aus Methanol oder Äthanol; IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1720\text{ cm}^{-1}$].



2,5 mmol (3a) oder (3b) werden mehrere Stunden in 60 ml Acetanhydrid erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung sich tiefrot färbt. Man läßt heiß in Wasser einfliessen.

Die Trennung des Reaktionsgemisches gelingt chromatographisch an Kieselgel mit Benzol. Die Ausbeuten an (5a) und (5b) steigen mit zunehmender Reaktionszeit monoton an. Nach 6-stündigem Erhitzen von (3a) bzw. (3b) in Acetanhydrid wurden 10% (5a) bzw. 16,5% (5b) neben 64% (4a) [$F_p = 168^\circ\text{C}$ aus Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1710, 1740\text{ cm}^{-1}$] bzw. 61% (4b) [$F_p = 127^\circ\text{C}$ aus Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1710, 1730\text{ cm}^{-1}$] erhalten.

Die Acetylverbindungen (4a) und (4b), die ebenfalls in die Ester (5a) bzw. (5b) überführt werden können, sind offenbar Zwischenstufen der Ringverengung. Dagegen ist das Auftreten der Chinonäther (6) als Zwischenstufe beim Übergang zum fünfgliedrigen Ring unwahrscheinlich, da die bekannte Verbindung (6a)^[1] unter den Umlagerungsbedingungen nicht in (5a) übergeht.

Zur Synthese der Ausgangsverbindungen (3a) [$F_p = 136^\circ\text{C}$ aus Methanol oder Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1730\text{ cm}^{-1}$] und (3b) [$F_p = 150^\circ\text{C}$ aus Äthanol oder Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1720, 1740\text{ cm}^{-1}$] wurde 2-Hydroxy-3,5-diphenyl-6-benzyl-1,4-benzo-chinon (1a)^[1] mit Brom oder *N*-Bromsuccinimid in Gegenwart von Methanol bzw. Äthanol in (2a) [$F_p = 149^\circ\text{C}$ aus Methanol; $\nu_{\text{CO}} = 1740, 1750\text{ cm}^{-1}$] bzw. (2b) [$F_p = 127^\circ\text{C}$ aus Äthanol; $\nu_{\text{CO}} = 1740, 1750\text{ cm}^{-1}$] überführt und anschließend mit katalytisch angeregten Wasserstoff oder mit Zink in Eisessig debromiert.

Die Konstitution der Ester (5a) und (5b) konnte durch Elementaranalysen, IR-Spektren, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Massenspektrum sowie auf chemischem Wege [Decarbonylierung des Diels-Alder-Addukts^[3] von (5a)] mit Acetylendi-

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dr. W. Kunkel und P. B. Olschewski
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

- [1] W. Ried u. W. Kunkel, Liebigs Ann. Chem. 717, 54 (1968).
- [2] Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrometer Perkin-Elmer 337, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät mit TMS als innerem Standard aufgenommen.

carbonsäuredimethylester zu 6'-Benzyl-2',3',5'-tris(methoxy-carbonyl)-*p*-terphenyl; Reduktion^[4] von (5a) mit Zn/Eis-essig zu 5-Benzyl-3-oxo-2,4-diphenyl-5-cyclopenten-1-car-bonsäuredimethylester gesichert werden.

Eingegangen am 2. Januar 1969,
in veränderter Form am 24. Januar 1969 [Z 945]

- [3] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Reviews 65, 261 (1965).
 [4] D. A. Brown, J. P. Hargaden, C. M. McMullin, N. Gogan u. H. Sloan, J. chem. Soc. (London) 1963, 4914; N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker u. P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. 75, 2283 (1953).

Alkalimetall-tetraorganylborate aus Triorganylboranen

Von *M. A. Grassberger* und *R. Köster* [^{*}]

Tetraorganylborate haben Bedeutung zur Darstellung organischer und metallorganischer Verbindungen sowie als analytische Reagentien^[1]. Wir haben gefunden, daß sich Alkali-metall-tetraorganylborate (2)–(9) bei 130–180 °C aus Alkalimetall-tetraethylboraten (1) und Triorganylboranen nach Reaktion (a) darstellen lassen (vgl. Tabelle 1). Lösungsmittel sind meist nicht erforderlich.

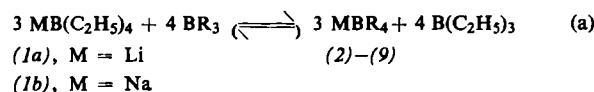


Tabelle 1. Alkalimetall-tetraorganylborate MBR₄.

M	R	Temp. (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C) [c]
(2b)	Na	Butyloxy	140	100 > 350
(3b)	Na	Allyloxy	130	77 > 350
(4b)	Na	Crotyl	140	86 130
(5b)	Na	Methallyl	135	85 166
(6b)	Na	[a]	140	91 30
(7a)	Li	Phenyl	180	92 [b] > 350
(8a)	Li	Benzyl	160	70 198
(8b)	Na	Benzyl	140	95 200
(9b)	Na	Pyrrolyl	145	81 > 350

[a] *cis-trans*-Isomerengemisch. Formel s. Gl. (c).

[b] Erhalten mit 50-proz. Überschuß an BR₃.

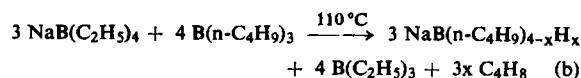
[c] Alle Verbindungen außer (6b) schmelzen unter Zersetzung.

In Lösung stellt sich stets ein Gleichgewicht ein. Beispielsweise setzt sich (5b) mit der äquimolaren Menge Triäthylboran in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur zu Trimethylallylboran und Natrium-triäthyl-methallylborat um.

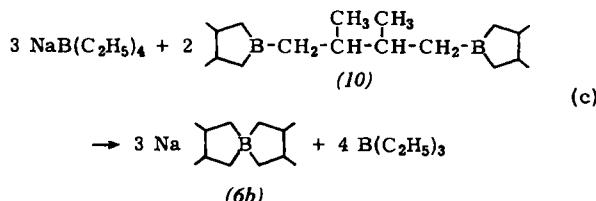
Besonders die noch nicht beschriebenen Natrium-tetraallylborate (*4b*) und (*5b*) sowie Natrium-tetrabenzylborat (*8b*) erhält man in guter Ausbeute aus dem leicht zugänglichen^[2] Natrium-tetraäthylborat (*1b*) ($F_p = 144^\circ\text{C}$). Aus dem nach Reaktion (a) gleichzeitig gebildeten Triäthylboran kann durch Umsetzung mit Alkalimetallhydrid und Äthylen das Alkalimetall-tetraäthylborat wiedergewonnen werden^[2].

Lithium-tetraäthylborat (*1a*) reagiert rascher als das Natriumsalz (*1b*). Während man z. B. Lithium-tetraphenylborat (*7a*) aus (*1a*) und überschüssigem Triphenylboran bei 180 °C in guter Ausbeute erhält, ergibt (*1b*) unter diesen Bedingungen praktisch reines Natriumäthyl-triphenylborat. In siedendem Xylol gelingt jedoch auch beim Natriumsalz der Austausch der letzten Äthylgruppe gegen den Phenylrest.

Bei Trialkylboranen BR_3 mit $\text{R} > \text{C}_2\text{H}_5$ lassen sich Dehydroborierungen nicht ganz vermeiden. Beispielsweise bilden sich bei der Darstellung von Natrium-tetrabutylborat bereits in siedendem Toluol Verbindungen mit B-H-Bindungen.



Beim Tricyclohexylboran wird die Dehydroborierung zur Hauptreaktion. Das Borolanderivat (**10**) bildet dagegen mit (**1b**) glatt 2,3,7,8-Tetramethyl-5-borasiro[4.4]nonan (**6b**)^[3].



(5b) wird in Wasser quantitativ hydrolysiert. Natrium-tetrabenzylborat ist gegen Luft und Wasser stabil; mit K^+ -Ionen fällt aus wäßrigen Lösungen das schwerlösliche Kalium-tetrabenzylborat aus.

Natrium-tetrabenzylborat (8b)

Beim Erhitzen von 14,2 g (50mmol) Tribenzylboran und 5,68 g (37,8 mmol) (1b) auf 140 °C destillieren langsam 3,6 g Triäthylboran ab. Der Rückstand wird mit 30 ml wasserfreiem Benzol aufgekocht, von 13,65 g (8b) abfiltriert und das Filtrat bis auf ca. 5 ml eingeengt, wobei nochmals 0,6 g (8b) ausfallen. Man erhält 14,25 g (95%) reines (8b).
¹H-NMR-Spektrum (Dimethylsulfoxid, ca. 30-proz.): $\tau = 2,95$ ppm (S), 8,49 ppm (Q, $J_{11B,H} = 5,5$ Hz), im Verhältnis 5:2

Eingesangen am 17. Januar 1969 [Z 946]

[*] Dr. M. A. Grassberger und Dr. R. Köster
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] M. F. Lappert in E. L. Muetterties: The Chemistry of Boron and its Compounds. Wiley, New York 1967, S. 451 ff; dort weitere Lit.

[2] R. Köster, US-Pat. 3163679 (15. Nov. 1960), Inh. K. Ziegler; Chem. Abstr. 58, 10236e (1963); J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 (1961).

[3] R. Köster, Advances in Organometallic Chemistry 2, 302 (1964); vgl. L. Weber, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

Zum Mechanismus der oxidativen Dimerisierung von Aminobenzolen^[1]

Von F. Effenberger, W. D. Stohrer und A. Steinbach [**]

Als Zwischenstufe der oxidativen Dimerisierung *N,N*-disubstituierter Aniline werden Verbindungen des Typs (3) postuliert, die bisher jedoch noch nicht isoliert werden konnten^[2].

Bei der Oxidation symmetrischer Triaminobenzole (1) [3] gelang uns jetzt die Darstellung der in kristallinem Zustand roten σ -Komplexe (3) [UV-Absorption von (3a) in C_2H_5OH : $\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$, $\epsilon = 12800$; $\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$, $\epsilon = 41000$], die erst bei Einwirkung von Basen die Hexaamino-biphenyle (4) ergeben.

Wir haben die Oxidation mit Silbersalzen in Dimethylformamid und mit Tetrahalogenmethanen, Halogencyanen oder Halogenen in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Salze (3), deren Struktur durch Analysenwerte, Molekulargewichte und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [(3b) in flüssigem SO_2 : $\text{H}_\alpha = \text{Singulett bei } \tau = 5,03$, $\text{H}_\beta = \text{Singulett bei } \tau = 5,67$] gesichert ist, fallen dabei in guten Ausbeuten an.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines stabilen CBr_5^- -Anions bei der Umsetzung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol mit CBr_4^- in Dichlormethan. Selbst durch tagelange Extraktion mit Äther wird aus (3a) kein CBr_4^- freigesetzt. Bei Behandlung mit alkoholischer Natriumperchloratlösung entsteht aus (3a) glatt (3b). Die Struktur von CBr_5^- wird gegenwärtig untersucht.