

Raumtemperatur 6.3 g (0.05 Mol) *Benzylchlorid* zutropfen und rührte 1 Stde. bei 90°. Dann wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, mit Wasserdampf destilliert und der Destillationsrückstand aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Schmp. 171—180°.

Bei der Heißextraktion dieses Produktes mit Wasser bestand der erste Extraktionsanteil aus *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* (Mischprobe). Die nächsten Fraktionen waren Gemische der beiden Phosphinoxyde, die in einem Intervall von 171—180° schmolzen. Der Rückstand konnte als *Diphenyl- α -benzyl-benzyl-phosphinoxyd*⁵⁾ identifiziert werden. Schmp. 228° (Mischprobe).



Bei der Spaltung mit Natriumhydroxyd erhält man Diphenylphosphinsäure und Bibenzyl. Die Gesamtausbeute an Phosphinoxydgemisch betrug 13.1 g. Diphenylphosphinsäure wurde nicht gefunden.

Aufarbeitung unter Luftausschluß: Ansätze aus Triphenylphosphinoxyd und Natrium, die unter Luftausschluß aufgearbeitet wurden, rochen nach Diphenylphosphin, das sich auch mit Phenylazid nachweisen ließ. Bei saurer Aufarbeitung disproportioniert die diphenylphosphinige Säure⁹⁾ nicht in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Sie läßt sich daher unter diesen Bedingungen isolieren. Schmp. 53° (Mischprobe).

*Diphenyl- α -benzyl-benzyl-phosphinoxyd*¹⁰⁾: 2.92 g (0.01 Mol) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* und 1.96 g (0.017 Mol) Kalium-tert.-butylat wurden in 20 ccm Benzol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. erhitzt. Danach wurden bei Raumtemperatur 1.3 g (0.01 Mol) *Benzylchlorid*, gelöst in 10 ccm Benzol, zugesetzt und nochmals 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (32.7% d. Th.), Schmp. 228°.

9) B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1957, 2413.

10) Durchgeführt von Herrn G. KLAHRE.

WILHELM TREIBS und MANFRED WEISSENFELS¹⁾

Über acylierende Oxydation von Cyclo-olefinen und -ketonen mit Quecksilber(II)-acetat, III²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 15. März 1960)

Quecksilber(II)-acetat wurde mit phenylsubstituierten Fünf-, Sechs- und Siebenring-olefinen und -ketonen umgesetzt. Aus $\Delta^1\Delta^1$ -Bicyclohexenyl-(1.1') wurde mit Quecksilber(II)-acetat stufenweise das Mono- und Diacetoxyderivat dargestellt.

Letzteres wurde in Dicyclohexenofuran übergeführt.

Wie wir in Mitteil. I und II²⁾ zeigten, lassen sich Cyclo-olefine und -ketone mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig an dem der olefinischen Doppelbindung bzw. der

1) Dissertation. M. WEISSENFELS, Univ. Leipzig 1959.

2) Kurzmitteil.: W. TREIBS, Naturwissenschaften 35, 125 [1948]; I. Mitteil.: W. TREIBS und H. BAST, Liebigs Ann. Chem. 561, 165 [1949]; II. Mitteil.: W. TREIBS, G. LUCIUS, H. KÖGLER und H. BRESLAUER, ebenda 581, 59 [1953].

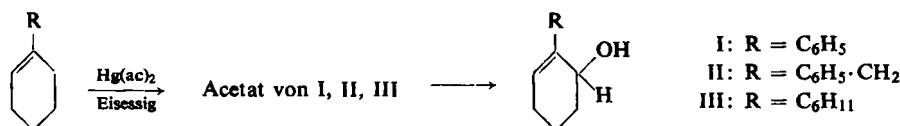
Carbonylgruppe benachbarten C-Atom acetoxylieren. Charakteristisch sind die ausgesprochene Spezifität dieser Oxydation und die demzufolge sehr unterschiedlichen Ausbeuten an Oxydationsprodukten, die einheitlich und leicht zu isolieren sind.

Das differenzierte Verhalten verschiedener Cyclo-olefine und -ketone gegenüber Quecksilber(II)-acetat ist wohl im wesentlichen dadurch zu erklären, daß alle Substituenten am Ring durch Polarisierung der olefinischen bzw. ketonischen Doppelbindung den ionischen Angriff des Quecksilber(II)-acetats begünstigen oder erschweren.

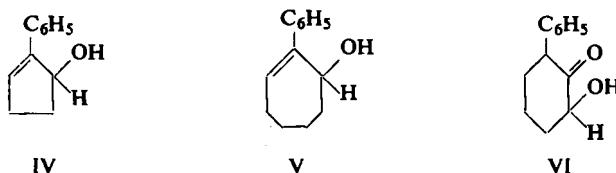
Wir fanden, daß ebenso wie Alkylreste im Menthen-(1) und Menthen-(3), Menthon und Carvomenthon²⁾ auch Phenylreste cyclische Olefine und Ketone gegenüber Quecksilber(II)-acetat aktivieren.

1-Phenyl-cyclohexen-(1) wurde bei 95° in 71-proz. Ausbeute in das Acetat des 6-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexens-(1) (I) übergeführt, das zu I verseift wurde. Die Identifizierung von I erfolgte durch Misch-Schmp. der Phenylurethane des erhaltenen mit dem nach D. GINSBURG und R. PAPPO³⁾ dargestellten Alkohol und durch Oppenauer-Oxydation zu 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-on-(6).

Analog wurde aus *1-Benzyl-cyclohexen-(1)* bei 70° in 45-proz. Ausbeute das Acetat des 6-Hydroxy-1-benzyl-cyclohexens-(1) (II) und daraus durch Verseifen II sowie aus 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1) bei der gleichen Temperatur in 48-proz. Ausbeute das Acetat von 6-Hydroxy-1-cyclohexyl-cyclohexen-(1) (III) und aus letzterem III dargestellt. Die Identifizierung erfolgte in beiden Fällen durch Oxydation nach Oppenauer zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Ketonen.



Bei Cycloolefinen wirkte sich die unterschiedliche Ringgröße nur unwesentlich auf die Reaktionsbereitschaft aus. Sowohl 1-Phenyl-cyclopenten-(1) als auch 1-Phenyl-cyclohepten-(1) reagierten bei 70–80° unter quantitativer Abscheidung von Quecksilber(I)-acetat. Aus ersterem Kohlenwasserstoff erhielten wir in 54-proz. Ausbeute das Acetat des 5-Hydroxy-1-phenyl-cyclopentens-(1) (IV), das zu IV verseift wurde. Oxydation von IV nach Oppenauer ergab 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), das mit



dem nach Y. AMIEL, A. LÖFFLER und D. GINSBURG⁴⁾ dargestellten Keton identisch war. 1-Phenyl-cyclohepten-(1) wurde in 54-proz. Ausbeute zum Acetat des 7-Hydroxy-1-phenyl-cycloheptens-(1) (V) oxydiert und letzteres zu V verseift. Das Semicarbazon des nach Oppenauer erhaltenen Ketons zeigte mit dem nach D. GINSBURG⁵⁾ darge-

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 517.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 3625 [1954].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 3629 [1954].

stellten 1-Phenyl-cyclohepten-(1)-on-(7)-semicarbazone keine Schmelzpunktsdepression.

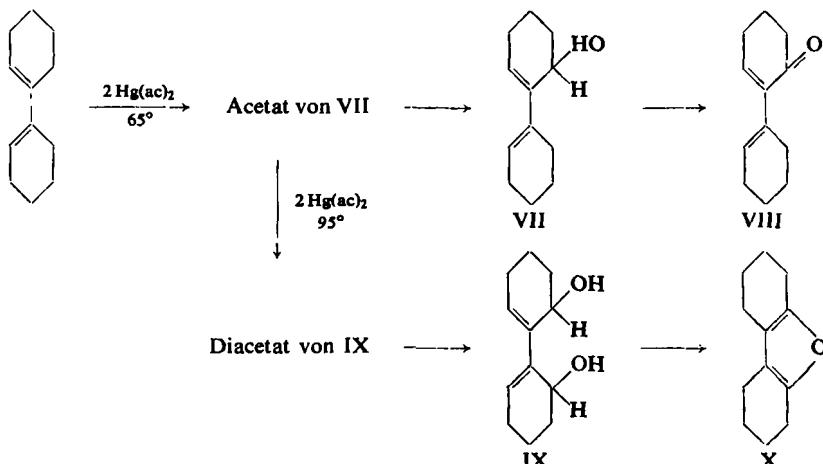
1-Phenyl-cyclohexanon-(2) reagierte mit Quecksilber(II)-acetat in siedendem Eisessig in 68-proz. Ausbeute zum Acetat des 3-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexanons-(2) (VI), das zu VI verseift wurde.

Während die Oxydation von 1-Phenyl-cyclopentanon-(2) unter Verharzung erfolgte, setzte bei der Einwirkung von Quecksilber(II)-acetat auf 1-Phenyl-cycloheptanon-(2) in siedendem Eisessig praktisch keine Reaktion ein. Die gleichen Erscheinungen wurden in der Reihe α -Indanon, α -Tetralon und α -Benzsuberon festgestellt.

Wie orientierende Versuche zeigten, können cyclische Diene ebenfalls mit Quecksilber(II)-acetat im Sinne einer acylierenden Oxydation umgesetzt werden. In $\Delta^{1,1'}$ -Bicyclohexenyl-(1,1') konnten stufenweise zwei Acetoxygruppen eingeführt werden.

1. Stufe: $1/10$ Mol $\Delta^{1,1'}$ -Bicyclohexenyl-(1,1') reagierte bei 65° in Eisessig mit $2/10$ Mol Quecksilber(II)-acetat, wobei letzteres quantitativ zu Quecksilber(I)-acetat reduziert wurde. In 40-proz. Ausbeute wurde das Acetat des 6-Hydroxy- $\Delta^{1,1'}$ -bicyclohexenyls-(1,1') (VII) isoliert, das zu dem wenig beständigen Alkohol VII verseift wurde.

2. Stufe: $1/10$ Mol des Acetats von VII reagierte bei 95° in Eisessig erneut mit $2/10$ Mol Quecksilber(II)-acetat in 31-proz. Ausbeute zum Diacetat des 6,6'-Dihydroxy- $\Delta^{1,1'}$ -bicyclohexenyls-(1,1') (IX), das zum unbeständigen Diol IX verseift wurde.



VII und IX wurden durch Folgereaktionen identifiziert. Oppenauer-Oxydation von VII führte zu dem unseres Wissens noch unbekannten Keton VIII, Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig zu 2-Hydroxy-bicyclohexyl-(1,1'). IX wurde durch Hydrierung in das bekannte 2,2'-Dihydroxy-bicyclohexyl-(1,1') umgewandelt. Durch Erhitzen mit 25-proz. Salzsäure entstand sowohl aus IX als auch aus seinem Diacetat Dicyclohexenofuran X, welches außerdem noch durch Oxydation von Cyclohexenylcyclohexanon mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig bei 22° in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Maleinsäureanhydrid-Addukte beider Verbindungen zeigten keine Misch-Schmelzpunktsdepression.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Methode zur Durchführung der Oxydation: In einen 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden $\frac{1}{10}$ Mol der zu oxydierenden Substanz, $\frac{2}{10}$ Mol Quecksilber(II)-acetat und 150–200 ccm Eisessig gegeben. Unter Röhren heizt man auf die Reaktionstemperatur auf und hält daselbst 30–60 Min. Nach Abkühlen wird durch einen BÜCHNER-Trichter abgesaugt, der Eisessig des Filtrats i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Dabei ausfallende Niederschläge werden abfiltriert und verworfen. Die Ätherlösung wird mit verd. Natronlauge und Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und durch eine Säule mit Aluminiumoxyd mittlerer Aktivität filtriert, um zu verhindern, daß die anschließende Vakuumdestillation des Ätherrückstandes durch Abscheidung von metallischem Quecksilber beeinträchtigt wird.

6-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexen-(1) (I): Acetat von I: Aus 48 g *1-Phenyl-cyclohexen-(1)* und 200 g Quecksilber(II)-acetat in 250 ccm Eisessig bei 95° 46 g (71% d. Th.) des Acetats von I. Sdp.₂ 120–122°, farblose Kristalle vom Schmp. 39°.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 78.07 H 7.52

Mol.-Gew. 215.1 (aus Verseifung)

I: Aus 43 g Ester durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge als viskoses Öl vom Sdp.₂ 111 bis 113°. n_D^{20} 1.5841; Ausb. 29.5 g (85% d. Th.).

3,5-Dinitro-benzoat vom Schmp. 148–148.5° (aus Cyclohexan).

$C_{19}H_{16}N_2O_6$ (368.3) Ber. N 7.61 Gef. N 7.67

Phenylurethan vom Schmp. 151–152° (aus Cyclohexan).

6-Hydroxy-1-benzyl-cyclohexen-(1) (II): Aus 34.5 g *1-Benzyl-cyclohexen-(1)* und 130 g Quecksilber(II)-acetat in 175 ccm Eisessig bei 70° 21 g (45% d. Th.) farbloses, öliges Acetat von II vom Sdp.₃ 131–134°; n_D^{20} 1.5351.

Mol.-Gew. Ber. 230.0 Gef. 232.4 (aus Verseifung)

Aus 17 g Ester wurden durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge 9 g (65% d. Th.) farbloses, viskoses II vom Sdp. 4 126–129°, n_D^{20} 1.5572 erhalten.

Phenylurethan vom Schmp. 101–102° (aus Cyclohexan).

6-Hydroxy-1-cyclohexyl-cyclohexen-(1) (III): Aus 32 g *1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1)* und 135 g Quecksilber(II)-acetat in 200 ccm Eisessig bei 70° 22 g (49% d. Th.) farbloses, öliges Acetat von III vom Sdp. 3 108–110°, n_D^{20} 1.4911.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.98 Gef. C 76.32 H 10.50

Mol.-Gew. 218.6 (aus Verseifung)

Aus 18 g Ester durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge 11.5 g (76% d. Th.) farbloses, öliges III vom Sdp. 3 107–108°; n_D^{20} 1.5131.

3,5-Dinitro-benzoat vom Schmp. 123–124° (aus Cyclohexan).

$C_{19}H_{22}N_2O_6$ (374.4) Ber. N 7.48 Gef. N 7.23

Phenylurethan vom Schmp. 153° (aus Cyclohexan).

5-Hydroxy-1-phenyl-cyclopenten-(1) (IV): Aus 43 g *1-Phenyl-cyclopenten-(1)* und 200 g Quecksilber(II)-acetat in 250 ccm Eisessig bei 75° 32.5 g (54% d. Th.) hellgelbes, öliges Acetat von IV vom Sdp. 2 114–117°, n_D^{20} 1.5560.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.21 H 7.03

Mol.-Gew. 199.8 (aus Verseifung)

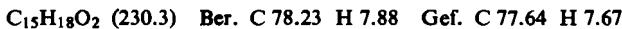
Aus 25 g Ester durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge 15.5 g (78% d. Th.) IV in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 74° (aus Petroläther).

3,5-Dinitro-benzoat vom Schmp. 130–131° (aus Cyclohexan).

p-Nitro-benzoat vom Schmp. 128–129° (aus Petroläther).



7-Hydroxy-1-phenyl-cyclohepten-(1) (V): Aus 35 g *1-Phenyl-cyclohepten-(1)* und 135 g Quecksilber(II)-acetat in 200 ccm Eisessig durch 60 Min. langes Erwärmen auf 80° 25 g (54% d. Th.) Acetat von V als schwachgelbes Öl vom Sdp. ₃ 133–135°, n_D^{20} 1.5423.



Mol.-Gew. 227.0 (aus Verseifung)

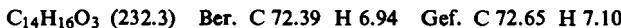
Aus 21 g Ester durch Verseifen 12 g (71% d. Th.) V als viskoses Öl vom Sdp. ₃ 120–122°, n_D^{20} 1.5749.

3,5-Dinitro-benzoat vom Schmp. 98–99° (aus Petroläther).



p-Nitro-benzoat vom Schmp. 74–75° (aus Petroläther).

3-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexanon-(2) (VI): Aus 17.5 g *1-Phenyl-cyclohexanon-(2)* und 70 g Quecksilber(II)-acetat in 125 ccm siedendem Eisessig 16 g (68% d. Th.) Acetat von VI vom Schmp. 106–107° (aus Äthanol).



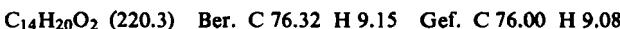
Mol.-Gew. 232.5 (aus Verseifung)

Aus 12 g Ester durch Verseifung 5.6 g (60% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 118–119° (aus Äthanol).



2,4-Dinitro-phenylhydrazone vom Schmp. 214–215° (aus Xylool).

6-Hydroxy-Δ^{1,1'}-bicyclohexenyl-(1,1') (VII): Aus 49 g *Δ^{1,1'}-Bicyclohexenyl-(1,1')* und 200 g Quecksilber(II)-acetat in 250 ccm Eisessig 45 Min. bei 65° 26.5 g (40% d. Th.) Acetat von VII als farblose Flüssigkeit vom Sdp. ₃ 113–114°, n_D^{20} 1.5187.



Mol.-Gew. 218.8 (aus Verseifung)

Aus 21 g Ester durch Verseifung mit alkohol. Kalilauge 11.5 g (68% d. Th.) VII vom Schmp. 64–65° (aus Petroläther).

3,5-Dinitro-benzoat vom Schmp. 139–140° (aus Petroläther).



p-Nitro-benzoat vom Schmp. 101–102° (aus Petroläther).

6-Oxo-Δ^{1,1'}-bicyclohexenyl-(1,1') (VIII): Aus 6 g VII wurde mit 17 g Aluminium-tert.-butylat in 120 ccm absol. Aceton und 350 ccm absol. Benzol durch 20 stdg. Kochen 4.5 g (70% d. Th.) VIII als farblose, minzig riechende Flüssigkeit vom Sdp. ₁ 88–92°, n_D^{20} 1.5114, erhalten.

2,4-Dinitro-phenylhydrazone vom Schmp. 160° (aus Methanol).

Semicarbazone vom Schmp. 208–209° (aus Äthanol).

6,6'-Dihydroxy-Δ^{1,1'}-bicyclohexenyl-(1,1') (IX): Aus 33 g *Acetat von VII* und 100 g Quecksilber(II)-acetat in 200 ccm Eisessig durch 45 Min. langes Rühren bei 95° und Vakuum-

destillation 13 g (31 % d. Th.) *Diacetat von IX* als viskoses Öl vom Sdp. 3 146–148°, welches beim Stehenlassen zu farblosen Kristallen erstarrte. Schmp. 78–79° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{22}O_4$ (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 68.75 H 8.16

Mol.-Gew. 275.8 (aus Verseifung), 270.0 (RAST)

Aus 28 g Diacetat wurden durch Verseifung 9.8 g (50 % d. Th.) *IX* vom Schmp. 103–106° (aus Cyclohexan) erhalten.

Dicyclohexenofuran X: 11 g *Diacetat von IX* wurden mit 80 ccm 25-proz. wäßriger Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das entstandene rotgefärbte Öl wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus 2 l Destillat durch Ausschütteln mit 300 ccm Äther 3.2 g (45 % d. Th.) *X* vom Sdp.₁₀ 121–123°, n_D^{20} 1.5246.

Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. 167–168° (aus Cyclohexan).

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.07 H 6.57 Gef. C 69.52 H 6.55

JOSEF GOUBEAU und HUGO GRÄBNER¹⁾

Dimethylborisocyanat

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Durch Überleiten von gasförmigem Dimethylborbromid über Silbercyanat wurde Dimethylborisocyanat in guter Ausbeute erhalten. Die physikalischen Eigenschaften einschließlich des Infrarot-Spektrums werden mitgeteilt. Besonders auffällig ist die Polymerisationsfähigkeit der Substanz, die sich bereits bei –80° bemerkbar macht. Neben der Polymerisationsreaktion wurde auch die Umsetzung mit Wasser, mit Alkoholen, Aminen und Sauerstoff untersucht.

Bor-Stickstoff-Verbindungen sind von besonderem Interesse, da B—N-Bindungen manche Ähnlichkeit mit C—C-Bindungen zeigen. Nun hatte sich bei Isocyanaten und auch Isothiocyanaten des Siliciums eine gewisse Tendenz zur Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die Si—N-Bindung ergeben²⁾. Es lag daher nahe, zu untersuchen, wie weit solche Effekte auch bei den Cyanaten des Bors zu beobachten sind. Von diesen ist bisher nur das Bortricyanat $B(OCN)_3$ ³⁾ beschrieben worden. Da dessen Eigenschaften starke Polymerisation wahrscheinlich machen, so galt unsere Aufmerksamkeit zunächst einer Verbindung mit nur einer NCO-Gruppe, dem Dimethylborisocyanat.

DARSTELLUNG VON DIMETHYLBORISOCYANAT

In Anlehnung an die Darstellung ähnlicher Verbindungen nach FORBES und ANDERSSON³⁾ setzten wir Dimethylborbrömid mit Silberisocyanat um. Während die Isolierung

¹⁾ Vgl. H. GRÄBNER, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1956, und Dissert., Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

²⁾ J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN und J. WIDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. 300, 194 [1959].

³⁾ G. S. FORBES und H. H. ANDERSSON, J. Amer. chem. Soc. 62, 761 [1940].