

in dem dreizehn Atome von Elementen der V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems aneinandergereiht sind.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z 534]

[1] H. Bock u. W. Wiegand, *Angew. Chem.* 74, 327 (1962).

[2] H. Staudinger u. J. Meyer, *Helv. chim. Acta* 11, 635 (1919); E. Bergmann u. H. A. Wolff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 360, 1176 (1930); L. Horner u. A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 117 (1955); G. Wittig u. K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 1 (1961); J. E. Leffler, U. Honsberg, Y. Tsuno u. J. Forsblad, *J. org. Chemistry* 26, 4810 (1961).

[3] H. Bock u. W. Wiegand, unveröffentlicht.

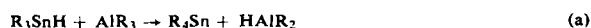
[4] T. Moeller u. A. Vandi, *J. org. Chemistry* 27, 3511 (1962).

Eine metallorganisch katalysierte Anlagerung von Organozinnhydriden an α -Olefine

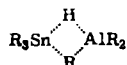
Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann, Dr. H. Niermann [1] und cand. chem. B. Schneider

Chemisches Institut der Universität Gießen

Wir fanden, daß beim Mischen von Alkylzinnhydriden mit Aluminiumtrialkylen ein Alkylrest und Wasserstoff nach (a) ausgetauscht werden, z. B. bei äquimolaren Mengen der



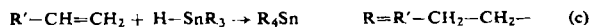
Äthylverbindungen (unter Schutzgas) bei 80 °C nach 20 Minuten. Eine Rückreaktion tritt nicht auf. Äthyl-, n-Butyl- und n-Octylreste reagieren etwa gleich schnell, Isobutylreste langsamer. Äther und tertiäre Amine verhindern die Umsetzung. Demnach ist die Elektronenlücke am Al hier wesentlich und folgender Übergangszustand wahrscheinlich:



Gibt man ein α -Olefin hinzu, so bildet sich nach (b) AlR_3 zurück [2], und als Summe ergibt sich eine Addition des





Organozinnhydrids an das α -Olefin, wobei AlR_3 lediglich als Katalysator wirkt:



Statt AlR_3 eignen sich auch $HAIR_2$, $LiAlR_4$, weitgehend ätherfreies AlH_3 [3] und $LiAlH_4$. In diesen Stoffen sollten R und das Olefin einander entsprechen, andernfalls „verdrängt“ man [4] erst den unerwünschten Rest.

Tabelle 1. Produkte aus α -Olefinen und Alkylzinnhydriden [a]

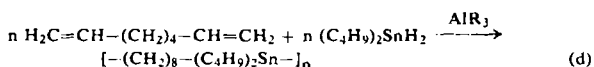
Produkt	erhalten aus:	Kp [°C/Torr]	Reinaus- beute [%]
$C_2H_5)_3SnC_8H_{17}$	n-Octen-(1) + $(C_2H_5)_3SnH$	142/9	90
$C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2$ 	$H_2C=CH-$  + $(C_2H_5)_3SnH$	82/0,15	80
$C_2H_5)_3Sn(CH_2)_3Sn(C_2H_5)_3$	$(C_2H_5)_3SnCH_2CH=CH_2$ + $(C_2H_5)_3SnH$	110/0,2	68
$C_4H_9)_2Sn[(CH_2)_6-CH=CH_2]$	Octadien-(1,7) [b] + $(n-C_4H_9)_2SnH_2$	135/10 ⁻³	73
$o-C_4H_9Sn(C_8H_{17})_3$	n-Octen-(1) + $iso-C_4H_9SnH_3$	180/10 ⁻²	59

[a] Bei 60–85 °C unter Luftausschluß mit 1–5 Mol-% Katalysator erhalten.

[b] 8-facher Überschuß; das Dibutylzinn-dihydrid wurde langsam zugegeben.

Umsetzungen gemäß (c) sind bekannt [5] und können durch Radikalbildner beschleunigt werden [6]. Der Vorteil der neuen Zwischenstoff-Katalyse liegt in der besonders glatten Umsetzung aliphatischer Organozinn-hydride mit nicht substituierten α -Olefinen und Dienen. Beispielsweise reagiert Propylen drucklos bei 70–80 °C gemäß (c). Tabelle 1 bringt weitere Beispiele. Die Umsetzungen sind meist innerhalb 3 Std. vollständig. Das erste Wasserstoffatom eines Alkylzinntrihydrids reagiert schneller als das eines Dialkylzinn-dihydrids, und dieses schneller als das eines Trialkylzinn-hydrids.

Mit mehrfach ungesättigten Verbindungen kann man eine katalysierte Polyaddition und damit eine neuartige Gewinnung von organischen Polymeren mit Zinn in der Hauptkette [5, 6] erreichen nach (d), z. B.:



Mit trifunktionellen Partnern, z. B. $iso-C_4H_9SnH_3$, erhält man ganz oder teilweise vernetzte Polymere.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z 536]

[1] H. Niermann, Dissertation, Universität Gießen, 1961.

[2] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider *Liebigs Ann. Chem.* 589, 91 (1954); dort weitere Literatur.

[3] E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt u. R. Uson, *Z. Naturforsch.* 7b, 578 (1952); G. Chizinsky, G. G. Evans, T. R. P. Gibb jr. u. M. J. Rice jr., *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3164 (1955); unsere Präparate nach letzterer Vorschrift enthielten etwa 40% H_3Al-OR_2 .

[4] K. Ziegler, H. Martin u. F. Krupp, *Liebigs Ann. Chem.* 629, 14 (1960); dort weitere Literatur.

[5] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. J. G. Noltes, *Angew. Chem.* 70, 298 (1958); dort weitere Literatur, s. auch [6].

[6] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, *Angew. Chem.* 73, 768 (1961); *Liebigs Ann. Chem.* 659, 27 (1962); W. P. Neumann, *Angew. Chem.* 75, 225 (1963).

Dimethylsulfat-Komplexe N-monoalkylierter Formamide

Von Professor Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Erika Henseleit

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

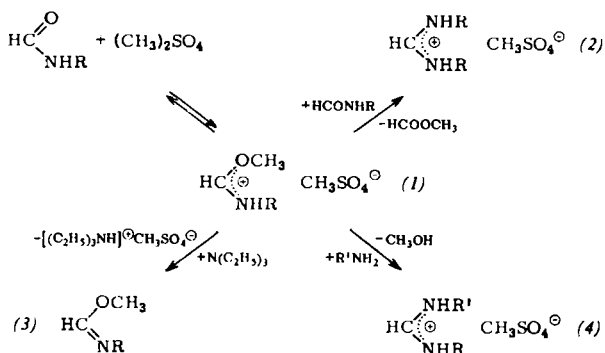
Wir konnten aus N-monoalkylierten Formamiden mit einem Überschuß an Dimethylsulfat (ca. 2 Mol) [1] in sehr guten Ausbeuten N-Alkyl-formiminomethylester-methylsulfate

[(1), $R=CH_3$; $n_D^{20} = 1,4513$, 95 % Ausb., $R=C_2H_5$; $n_D^{20} = 1,4525$, 80 %] erhalten. Ein Überschuß an Säureamid ergibt N,N'-Dialkylformamidinium-methylsulfate (2), wobei die Reaktion über (1) abläuft. [(2), $R=CH_3$; $n_D^{20} = 1,4665$, 95 %; Pikrat Fp 169 °C [2]; $R=C_2H_5$; $n_D^{20} = 1,4583$, 96 %; Pikrat Fp 123,5–124,5 °C [3]].

Säurechlorid-Komplexe N-monoalkylierter Formamide liefern mit Basen Isonitrile und lassen sich daher nicht mit nucleophilen Partnern umsetzen [4]. Demgegenüber ist bei den O-Alkyl-methylsulfatsalzen (1) keine Isonitril-Bildung zu beobachten; sie können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Mit Triäthylamin erhielten wir aus (1) erstmals N-Alkyl-formiminomethylester [(3), $R=CH_3$; $n_D^{20} = 1,3875$, Kp 47 bis 49 °C; $R=C_2H_5$; $n_D^{20} = 1,3881$, Kp 61–63 °C]. Die neuen Verbindungen müssen vorsichtig gehandhabt werden.

(1) und prim. aliphatische Amine ergeben die bisher ebenfalls nicht bekannten unsymmetrischen N,N'-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate [(4), $R'=C_2H_5$, $R=CH_3$; $n_D^{20} = 1,4556$; Pikrat Fp 111–112 °C; $R'=n-C_4H_9$, $R=CH_3$; $n_D^{20} = 1,4554$; $R'=C_6H_{11}$, $R=C_2H_5$; $n_D^{20} = 1,4813$]. Daraus lassen



sich unter milden Bedingungen die freien Amidine gewinnen, die sich bei höheren Temperaturen in die symmetrischen Amidine umlagern.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 540]

[1] Umsetzungen von Formamid und N,N-disubstituierten Formamiden mit Dialkylsulfaten vgl. H. Brederick, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm u. H. Keck, Chem. Ber. 92, 329, (1959); H. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen, ibid. 96, 1351 (1963).

[2] G. Simchen, Dissertation, TH Stuttgart 1962; E. C. Taylor u. W. A. Ehrhardt, J. org. Chemistry 28, 1108 (1963).

[3] J. W. Cornforth: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton, N. J., 1949, S. 851.

[4] J. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960); J. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 570 (1957).

Über Waschaktivität hydroxylierter Fettsäurezuckerester

Von Dr. H. Simonis und Dr. R. M. Ismail

Forschungslaboratorium der Firma H. J. Zimmer, Frankfurt/M.

Fettsäurezuckerester, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen im Fettsäurerest enthalten, zeichnen sich nicht nur durch hervorragende Waschaktivität, sondern auch durch 100-proz. bakterielle Abbaubarkeit aus [1]. Es wurden Monohydroxy-, Dihydroxy- und Trihydroxystearinsäurezuckerester, deren geradzahliges Fettsäurerest 14–22 Kohlenstoffatome enthält, durch Hydroxylierung von Fettsäureestern und katalysierte Umesterung mit Saccharose [2,3] in einem polaren Lösungsmittel hergestellt. Das entstehende Gemisch enthält ca. 75 % Mono- und ca. 25 % Diester. Unter anderem wurden die Verbindungen der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1. Eigenschaften hydroxylierter Fettsäurezuckerester

	Fp [°C]	Oberflächen- spannung [a] [dyn/cm]	Netzver- mögen [b] [g/l]
12-Hydroxystearinsäure- zuckerester	58,5–61,5	33,3	0,40
9,10-Dihydroxystearin- säurezuckerester	49,0–51,8	31,4	0,40
9,10,12-Trihydroxy- stearinsäurezuckerester	55,0–58,5	33,5	1,0
Ricinolsäurezuckerester	56,0–60,5	36,5	0,50

[a] Gemessen bei 60 °C in 0,1-proz. wäßrigen Lösungen.

[b] Für $t_N = 100$ sec.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 539]

[1] Untersuchungen unter der Leitung von Prof. Köbel, Berlin, und Prof. Schlegel, Göttingen, für die wir nochmals danken.

[2] L. Osipow, F. de Snell, D. Marra, u. W. C. York, Ind. Engng. Chem. 48, 1459 (1956).

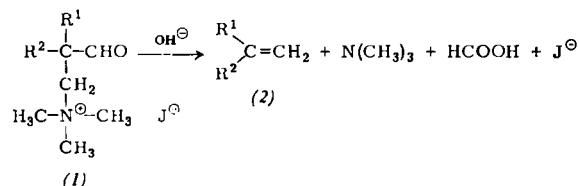
[3] G. R. Ames, Chem. Reviews 60, 541 (1960).

Komplexe Fragmentierung von β -Aminoaldehyden

Von Prof. Dr. F. Nerdel und Dr. D. Frank

Organisch-Chemisches Institut der TU Berlin

Aldehyde der allgemeinen Formel (1) spalten bei 1- bis 7-stündigem Kochen mit überschüssiger (Mol-Verhältnis ca. 1:10) 25- bis 33-proz. NaOH unter komplexer Fragmentierung glatt zu den Olefinen (2), Trimethylamin und Ameisensäure (Ausb. bis 98 %).



R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	CH ₃	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉

Die Aminoaldehyde (1) sind durch Mannich-Kondensation aus den α -verzweigten Aldehyden $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHCHO}$ leicht zugänglich. Weitere Untersuchungen an β -Halogenaldehyden analoger Struktur sind im Gange.

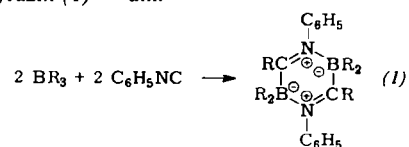
Eingegangen am 19. Juli 1963 [Z 547]

Umsetzung von Boralkylen mit Isonitrilen

Von Prof. Dr. G. Hesse und Dipl.-Chem. H. Witte

Institut für organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

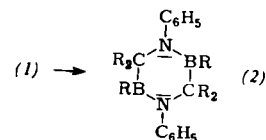
Phenylisonitril setzt sich mit Boralkylen in Äther bei Raumtemperatur zu einem neuen Bor-Stickstoff-Heterocyclen – 2,5-Diboradihydro-pyrazin (1) – um.



(1a): R = C₂H₅, Fp 144 °C, Ausb. 39 %

(1b): R = n-C₄H₉, Fp 125 °C, Ausb. 58 %

Die IR-Spektren von (1a) und (1b) zeigen bei 1560 cm⁻¹ bzw. 1553 cm⁻¹ eine starke Bande, die einer $\text{C}=\text{N}^+$ -Bindung zuzuordnen ist [1]. Die Struktur ist auch mit dem NMR-Spektrum vereinbar [2]. Oberhalb 200 °C lagert sich (1) rasch in (2), ein 2,5-Dibora-piperazin, um.



(2a): R = C₂H₅, Fp 204 °C, sublimierbar

(2b): R = n-C₄H₉, Fp 168–169 °C, im zugeschmolzenen Rohr, sublimierbar.

(2) liefert beim Erhitzen mit CrO₃ in Eisessig Di-n-butylketon, beim Abbau mit Perjodsäure in Eisessig n-Butylacetat. Die IR-Spektren von (2a) und (2b) zeigen eine starke Bande bei 1400 cm⁻¹, die einer BN-Schwingung mit Doppelbindungsanteil zukommen dürfte [3].

(1a), (1b), (2a) und (2b) sind luftbeständig, gut kristallisiert, schwer löslich in Wasser, Eisessig, Methanol und Aceton, gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Durch Kochen in