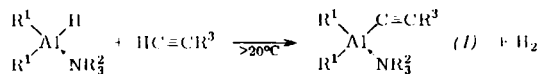


Alkynyl-Verbindungen des Aluminiums

Von Dr. P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

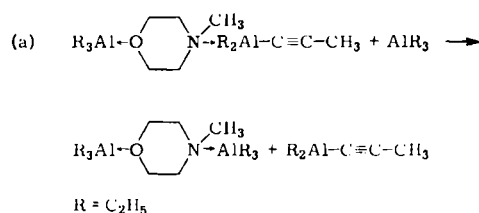
Trialkylamine der Dialkyl-aluminiumhydride reagieren bereits bei 20–40°C in überschüssigem Trialkylamin lebhaft mit 1-Alkinen zu den Aminen der Dialkyl-aluminium-alkinyle (1)



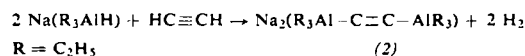
Entsprechend lassen sich beim Acetylen beide Wasserstoffatome durch die R_2Al -Gruppe ersetzen. Man erhält ein stabiles Monoaminat mit doppeltem Molekulargewicht. Aluminiumtrialkyl-trialkylamine liefern bei 100–120 °C ebenfalls (1); R^1H wird abgespalten.

Die bekannte Addition der Al-H- und Al-C-Bindung an die Dreifachbindung [1] erfolgt in Gegenwart der Amine nicht. Dagegen reagieren die Ätherate der Dialkyl-aluminiumhydride mit 1-Alkinen erst oberhalb 100 °C, wobei die AlH-Gruppe infolge Dissoziation von $R_2AlH \cdot OR_2$ hauptsächlich an die Dreifachbindung addiert wird. Die Ätherate der Aluminiumtrialkyle zeigen unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion.

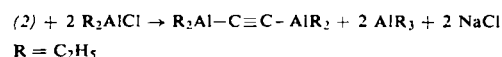
Aus ihren Aminaten lassen sich die freien Dialkyl-aluminium-alkynyle durch Umsatz mit Aluminiumtrialkylen gewinnen, z. B. Propinyl- und Butinyl-Derivate nach (a).



Diäthyl-aluminium-propinyl ($K_p = 50^\circ\text{C}/0,001\text{ Torr}$) und Bis-(triäthylaluminium)-N-methylmorpholin ($K_p = 90^\circ\text{C}/0,001\text{ Torr}$) lassen sich destillativ gut trennen. Aus Alkali-aluminium-triälylhydriden $M(R_3AlH)$ und 1-Alkinen erhält man bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$, auch ohne Katalysator (Diäthylamin [2], Lithiumhydrid [3]), glatt $M(R_3AlC\equiv CR^2)$. Acetylen reagiert mit beiden H-Atomen. Die Umsetzung läßt sich nicht so lenken, daß sie auf der Stufe des $M(R_3AlC\equiv CH)$ stehen bleibt.



Aus Natrium-bis-(triäthylaluminium)-acetylen (2) läßt sich mit Diäthyl-aluminiumchlorid 1.2-Bis-(diäthylaluminium)-acetylen (weißes, in Kohlenwasserstoffen unlösliches Pulver) herstellen.



Der offenbar infolge Assoziation über $\text{Al} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{Al}$ -Brückenbindungen polymere Stoff bildet ein Monoätherat mit doppeltem Molekulargewicht.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 559]

[1] G. Wilke u. H. Müller, Liebigs Ann. Chem. 629, 222 (1960).

[2] G. B. Smith, D. H. McDaniel, E. Biehl u. C. A. Hollingsworth, J. Amer. chem. Soc. 82, 3560 (1960).

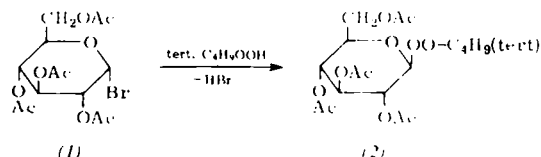
[3] P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi u. M. De Malde, Chim. e Ind. 44, 1220 (1962); Chem. Abstr. 58, 13973^h (1963).

Neuer Abbau von Glucose zu Arabinose

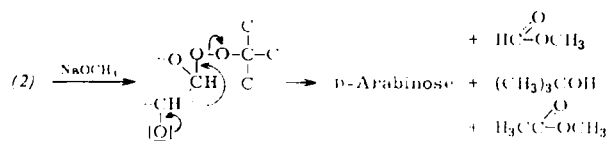
Von Dr. Manfred Schulz und cand. chem. H. Steinmaus

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Bei der Reaktion von α -Acetobromglucose (1) mit tert.-Butylhydroperoxyd in Benzol in Gegenwart von überschüssigem Silbercarbonat (Raumtemperatur; Reaktionszeit 7 Std.) erhält man in 70 % Ausbeute 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -tert.butylperoxy-glucosid (2) ($F_p = 120^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -46,8^\circ$ in Äthanol).



Die Behandlung von (2) mit N/100 Na-Methylat-Lösung (Raumtemperatur; Reaktionszeit 3 Tage) führt quantitativ zu D-Arabinose (identifiziert durch Elementaranalyse, Papierchromatogramm, Osazon, spez. Drehung). Das C-Atom 1



der Glucose wird als Ameisensäure eliminiert (identifiziert durch Gaschromatogramm als Ameisensäure-methylester, durch Reduktion zu Formaldehyd und dessen Fällung mit Tetrahydrophthalazin [1]). D-Arabinose entsteht aus (2) auch beim Erhitzen im Gemisch 2N-H₂SO₄/Äthanol (1:1). Orientierende Versuche haben gezeigt, daß der neue Zuckerabbau verallgemeinerungsfähig ist.

Eingegangen am 8. August 1963 [Z 569]

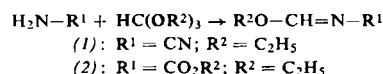
[1] E. Schmitz u. R. Olme, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin I, 366 (1959).

Heterocyclen aus Äthoxymethylencyanamid und Äthoxymethylenurethan

Von Doz. Dr. R. Gompfer, Dr. H. E. Noppel und
Dipl.-Chem. H. Schaefer

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

Äthoxymethylencyanamid (1) und Äthoxymethylenurethan (2), durch Erhitzen von Cyanamid bzw. Urethan mit Orthoameisensäureester [(2) in Gegenwart von etwas BF_3] in Ausbeuten von 85 bzw. 90 % zugänglich,



sind Ausgangsprodukte für einfache Synthesen von 1,2,4-Triazolen, s-Triazinen und Pyrimidinen.

5-Amino-1-phenyl-1.2.4-triazol (3) entsteht aus (1) und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (Ausb. 60 %). Bei der analogen Umsetzung mit (2) bildet sich zunächst Phenylhydrazinomethylen-urethan (71 %), das sich durch Erhitzen in Diphenyläther zum 1-Phenyl-1.2.4-triazol-5-on (4) cyclisieren läßt (Ausb. 81 %). Aus (2) und Hydrazin resultiert direkt das 1.2.4-Triazol-5-on (Ausb. 60 %).

s-Triazine entstehen nicht nur mit offenen Amidinen; auch das durch Erhitzen (ca. 100°C) von α -Amino-pyridin mit (2)