

25 bis 30 °C stehen. Das Gemisch wird dann mit Eis (300 g) zersetzt, mit 33-proz. NaOH (75 ml) alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wird überschüssiges (4) abdestilliert (56,6 g; Kp = 61–62 °C/0,2 Torr). Durch einmaliges Umkristallisieren des Rückstands aus Ligroin erhält man (5) in dicken, fast farblosen Platten. Fp = 83 °C. Ausb.: 12,5 g (69 %).

Eingegangen am 15. September 1965 [Z 60]

[*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272-02 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland (USA).

[1] Die einzige Ausnahme – die sich allerdings auf ein pseudoaromatisches System bezieht – scheint die Darstellung von Azulen-1,3-dialdehyd zu sein: K. Hafner u. C. Bernhard, Angew. Chem. 69, 533 (1957); Liebigs Ann. Chem. 625, 108 (1959).

[2] Im Prinzip läßt sich auch N-Formyl-N-methylanilin verwenden, doch bereitet die Trennung der basischen Aldehyde vom N-Methylanilin Schwierigkeiten.

[3] Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 331 (1963).

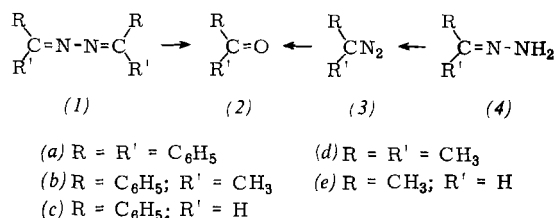
[4] Entsprechend erhält man (6), Fp = 79 °C, mit einer Ausbeute von 81 %. Wasserdampfdestillation des Rohprodukts ist hier unnötig.

Bildung von Carbonylverbindungen aus Azinen oder Hydrazonen mit aktivem Mangandioxyd

Von Priv.-Doz. Dr. G. Maier und cand. chem. U. Heep

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien gibt mit gefälltem, aktivem Mangandioxyd (E. Merck, Darmstadt) cis-1,2-Dibenzoylcyclopropan und Stickstoff [1]. Wir haben diese Reaktion auf ihre allgemeine Anwendbarkeit geprüft und dabei gefunden, daß sich die Azine (1a) bis (1e) bei Raumtemperatur durch Rühren mit einem Überschuß an Mangandioxyd in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff glatt und quantitativ in die Carbonylverbindungen (2) überführen lassen.



Auch die Hydrazone (4a) bis (4d) haben wir untersucht. Während die Azine relativ langsam (Reaktionsdauer 2 Std. bis 14 Tage) gespalten werden, reagieren die Hydrazone unter den gleichen Bedingungen leicht (innerhalb weniger Stunden) und ebenfalls quantitativ zu den Carbonylverbindungen (2). Dabei werden intermediär die Diazoverbindungen (3) gebildet, die sich spektroskopisch nachweisen lassen. 9-Fluorenon-hydraxon wird analog über 9-Diazofluoren in 9-Fluorenon übergeführt.

Die Carbonylverbindungen (2) bilden sich direkt aus den Diazoverbindungen (3) durch Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff, auch Diphenyldiazomethan liefert quantitativ Benzophenon. Die Tatsache, daß aus dem Hydraxon des Acetons ausschließlich Aceton entsteht, beweist, daß Alkohole nicht Zwischenprodukte sein können. Andernfalls müßte Isopropanol gebildet werden, das unter den Reaktionsbedingungen beständig ist.

Das Dihydraxon des Benzils ergibt innerhalb 30 min quantitativ Tolan, aber kein Benzil. Auch das Monohydraxon des Benzils liefert kein Benzil, da α-Diazoketone (z. B. Diazoacetophenon) – übrigens auch Diazoessigester – ihren Stickstoff nicht gegen Sauerstoff austauschen. Das erklärt auch, warum bei der Oxydation der Monohydrazone von α,β-Dioxo-Verbindungen mit Mangandioxyd Diazoketone isoliert werden können [2].

Eingegangen am 15. September 1965 [Z 62]

[1] G. Maier, Chem. Ber. 98, 2438 (1965).

[2] S. Hauptmann, M. Kluge, K.-D. Seidig u. H. Wilde, Angew. Chem. 77, 678 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 688 (1965).

Carbonsäuresynthesen mit 1,1-Dichloräthylen

Von Dr. K. Bott

Forschungslaboratorien
der Chemische Werke Hüls AG., Marl

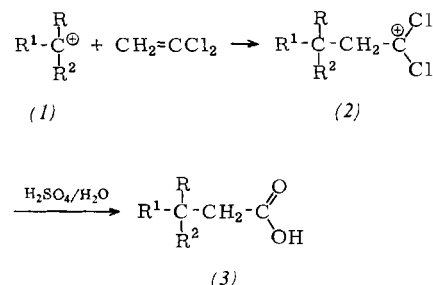
Die Umsetzung von Carbinolen, Carbinolestern oder formal aus Carbinolen durch Wasserabspaltung entstandenen Olefinen mit 1,1-Dichloräthylen in 80- bis 100-proz. Schwefelsäure führt zu substituierten Propionsäuren (3). Durch Bortrifluorid wird die bei 0 bis 15 °C ablaufende Reaktion stark beschleunigt und liefert besonders dann gute Ausbeuten, wenn sich aus den eingesetzten Carbinolen oder Olefinen leicht Carbonium-Ionen bilden können.

Carbinol, Ester oder Olefin	Produkt (3)	Ausb. [%] an (3)
Norbornen	exo-Norbornylessigsäure	72
1-Hydroxyadamantan	1-Adamantylessigsäure [1]	93
1-Bromadamantan	1-Adamantylessigsäure	86
α-Phenyläthanol	β-Methylhydrozimtsäure; höhermolekulare Carbonsäuren [a]	50
		20–25
Benzhydrol	β-Phenylhydrozimtsäure	71
tert.-Butylchlorid	β,β-Dimethylbuttersäure [b]	78
tert.-Butanol	β,β-Dimethylbuttersäure	79
Isobuten	β,β-Dimethylbuttersäure	75

[a] Diese Säuren (Struktur noch nicht aufgeklärt) entstehen wahrscheinlich durch Styrol-Oligomerisierung.

[b] Diisobutylen (Dimerisierungsprodukt des Isobutens, hauptsächlich 2,4,4-Trimethyl-1- und -2-penten) und Isobutanol bilden nur tert-Butylessigsäure.

Das Prinzip der Carbonsäuresynthese besteht in der Addition eines Carbonium-Ions (1) an 1,1-Dichloräthylen zu (2), das anschließend zur Carbonsäure (3) verseift wird.



Eingegangen am 15. September 1965 [Z 61]

[1] H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1630 (1959).