

Wände des Reflexionsoszillators, die stehenden Wellen müssen in sich selbst zurücklaufen, die Bedingung muß daher lauten $n\lambda = L = 2\pi r$, wenn man den Benzol-Ring in erster Näherung als einen Kreis mit dem Radius r auffaßt. Hierdurch sinkt das Energieniveau der möglichen Zustände nochmals erheblich ab. Dies ist die Ursache für die besondere Stabilität des Benzols und anderer aromatischer Systeme. Bei allen diesen Überlegungen ist vorausgesetzt, daß die σ -Bindungen von den π -Bindungen nicht beeinflußt werden und daß die σ -Bindungen nicht oder nur in geringem Maß sich gegenseitig beeinflussen. Diese weitgehende Unabhängigkeit der σ -Bindungen von den gleichartigen Nachbarn besteht im Gegensatz zu den π -Bindungen tatsächlich, wie das Experiment zeigt.

Bei der Bastardisierung von einem s- und drei p-Zuständen zeigen die entstehenden vier sp^3 -Valenzen nach den Ecken eines Tetraeders. Dies ist die Konfiguration des normalen vierbindigen C-Atoms, wie es in gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie H_4C , H_3C-CH_3 usw. und besonders auch im Diamant vorliegt.

Im Diamant konnte durch Messung der Elektronendichte mittels Röntgenstrahlenstreuung auch experimentell nachgewiesen werden, daß die Tetraederbindungen aus brückenartigen Elektronenwolken bestehen, die im Wahrscheinlichkeitsraum zwei Elektronen enthalten.

So ist der Bindestrich des Chemikers für eine normale Kovalenz sowohl theoretisch als auch experimentell als aus zwei Elektronen gebildet erwiesen worden, wobei keine neuen geheimnisvollen Kräfte im Spiel sind, sondern nur die bekannte Coulombsche Anziehung zwischen positiven Kernen und negativen Elektronen.

Die Eigenschaft der Kerne und Elektronen, die insbesondere die Absättigbarkeit der kovalenten Bindung hervorruft, wird durch das *Pauli-Prinzip* bedingt, das im atomaren Geschehen eine entscheidende Rolle spielt, das aber bis heute nicht „erklärt“ werden kann.

Für weiteres Eindringen in das Gebiet der Wellenmechanik und ihrer Bedeutung für die Erklärung des Aufbaus der Elemente und der chemischen Bindung sei auf folgende Literatur hingewiesen, die keinen größeren mathematischen Apparat voraussetzt.

H. Hartmann: Die chemische Bindung, Springer, Berlin 1955.

F. Seel: Die moderne Theorie der chemischen Bindung, Chem. Labor Betrieb 5 227, 294, 351, 426, 479 [1954].

Ferner *A. Hildesheimer:* Die Welt der ungewohnten Dimensionen, A. W. Sijthoff, Leiden/Holland 1953.

E. Zimmer: Umsturz im Weltbild der Physik, 10. Aufl., C. Hanser Verlag, München 1954.

H. A. Staab: Einführung in die Elektronentheorie der Organischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, im Druck.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [A 662]

Zuschriften

Synthesen in der Homochinolin-Reihe

Von Prof. Dr. A. BERTHO*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

γ -Ketosäuren, wie Lävulinsäure und β -Benzoylpropionsäure, vereinigen sich unter Wirkung von H^+ -Ionen in der Hitze mit prim. aromatischen Aminen, sofern deren eine α -Stellung unbesetzt ist, in mäßiger Ausbeute (3,5 bzw. 12% auf Säure ber.) zu 5-substituierten Δ^4 -Homocarboxylen (Ia, Ib). Als Protonen-Spender eignen sich besonders die Chlorhydrate der Basen, weiterhin Ammonchlorid und Dowex 50 in der H^+ -Form. Bemerkenswerterweise reagiert auch das Δ^4 - γ -Lacton aus Lävulinsäure, α -Angelicalacton, in gleichem Sinne in einer H^+ -Ionenkatalyse. Es tritt demnach nicht analog zur Reaktionsweise der entspr. Oxsäurelactone^{1,2} ein Übergang in die 1-Aryl-2-methyl- (bzw. 2-phenyl-)pyrrolon(5)-Reihe ein. Der Ringschluß wird auch er-

zielt, wenn die Anilide der Säuren kurzfristig mit Ammonchlorid erhitzt werden, wie am β -Benzoyl-propionsäureanilid gezeigt wurde. Katalytische Hydrierung von Ia und Ib mit Platinoxyd-Wasserstoff liefert die 5-substituierten Homohydrocarbostyrene IIa und IIb, Reduktion mit Lithiummalanat verwandelt Ia in 1-Aza-5-methyl-6,7-benzo- Δ^4 -cycloheptadien IIIa; Ib reagiert komplizierter.

Cyclopentanon-2-essigsäure ist obiger Reaktion verhältnismäßig besonders gut zugänglich. Unter Verwendung von Anilin und dessen Chlorhydrat entsteht aus ihr in 16 bis 20 proz. Ausbeute 4,5-Cyclopenteno- Δ^4 -homocarboxylyl Ic, dessen Reduktion mit Lithiummalanat zu 1-Aza-4,5-cyclopenteno-6,7-benzo- Δ^4 -cycloheptadien (4,5-Benzo-[Δ^{1-2}]-hexahydro-6-aza-azulen) IIc führt, das bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd-Wasserstoff in 1-Aza-4,5-cyclopentano-6,7-benzo-cyclohepten (4,5-Benzo-octahydro-6-aza-azulen) IV übergeht. Als Nebenprodukt entsteht dabei die perhydrierte Verbindung mit hydriertem Benzolkern. IV ist auch erhältlich, wenn Ic zu 4,5-Cyclopentano-homohydrocarbostyryl IIc hydriert und dieses anschließend mit Lithiummalanat reduziert wird.

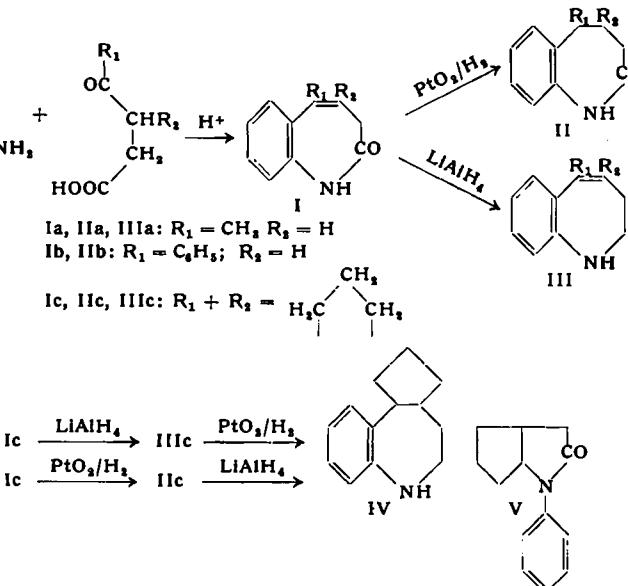
Cyclopentanon-2-essigsäure bildet beim Erhitzen mit Acetanhydrid kein Lacton sondern das gemischte Anhydrid. Bei ihrem (bisher nicht bekannten) Lacton mit bicyclischer Doppelbindung zwischen den beiden Fünfringen bestünde nach dem eingangs geschilderten Verhalten des α -Angelicalactons nur geringe Wahrscheinlichkeit, daß es sich mit aromatischen prim. Aminen und Aminchlorhydrat zu den N-Arylpypyrrolen umsetzte. Deren Dihydroderivate, bicyclische N-Arylpypyridone, sind von uns über das Lacton der Cyclopentanol-2-essigsäure gewonnen worden³. Sie sind isomere mit den Verbindungen entspr. IIc. So schmilzt IIc bei 122 °C, das isomere 1-Phenyl-4,5-cyclopentanopyrrolidon (2) V bei 98 °C⁴.

Im Benzolkern Alkyl-substituierte Homologe von Ic wurden ebenfalls gewonnen. Charakteristisch für Verbindungen, die entspr. Ic und IIc gebaut sind – und nur für diese beiden Typen – ist die ungewöhnlich intensive blaustrichig-rote Färbung mit konz. Schwefelsäure, die noch Spuren zu erkennen gestattet. Diese Halochromie-Erscheinung ist demnach nicht von der Anwesenheit einer Carbonyl-Gruppe abhängig, sondern dürfte mit der nicht planen Anordnung der Ringe in Zusammenhang stehen.

Ausführlich wird an anderer Stelle berichtet werden.

Dem Fonds der Chemie danke ich bestens für die Zuwendung von Mitteln.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [Z 224]



* Cyclisierungsreaktionen, 1. (vorläufige) Mitteilung.
1) B. Emmert u. E. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 211 [1921].
2) A. Pernot u. A. Willemart, Bull. Soc. chim. France 1953, 324.

3) Diplomarbeit G. Rödl, Univ. München 1954, unveröffentl.