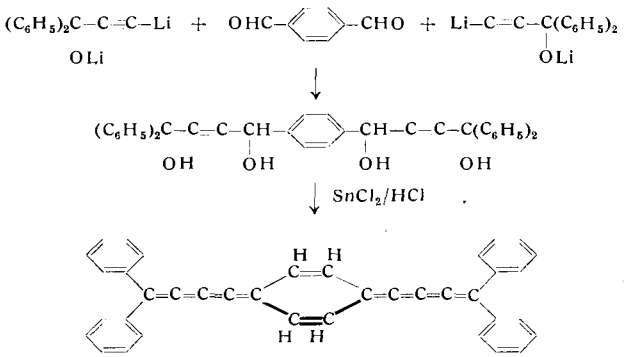
Synthese eines Bis-pentatetraens[1])

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dipl.-Chem. HERBERT FISCHER
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Kumulene mit 4 Doppelbindungen zwischen 5 C-Atomen (Pentatetraene) sind noch nicht beschrieben[2]). Wir erhielten beim Umsatz von Terephthalaldehyd mit der Di-Li-Verbindung des Äthinyl-benzhydrols ein Tetraol (Fp 235 °C), das auf Zusatz von *Stephen*-Reagens einen tiefroten in Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff $C_{38}H_{24}$ (60 % d.Th.) vom Fp 435 °C ergibt. Auf Grund des Kumulen-Spektrums (λ_{max} in mμ (ε): 285 (37000), 370 (28000), 475 (64000), 507 (79000)) besteht Anlaß zu der Annahme, daß es sich dabei um ein Bis-pentatetraen handelt:



Der neue Kohlenwasserstoff ist diamagnetisch und überraschend beständig. Durchleiten von Sauerstoff (3 h) durch die siedende benzolische Lösung führt auch unter Belichtung nur geringe Farbaufhellung herbei.

Aus 9.10-Diformyl-anthracen (an Stelle von Terephthalaldehyd) entsteht analog ein in smaragdgrünen Nadeln kristallisierender Kohlenwasserstoff mit starkem metallähnlichem Oberflächenglanz, der sich in Benzol mit tiefblauer Farbe (λ_{max} in mμ: 290, 380, 408, 595, 625) löst.

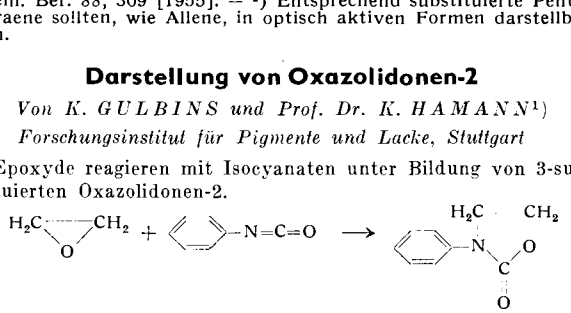
Eingegangen am 31. Oktober 1958 [Z 692]

[1]) IX. Mitt. über Kumulene; VIII. Mitt.: *R. Kuhn* u. *H. Krauch*, Chem. Ber. *88*, 309 [1955]. – [2]) Entsprechend substituierte Pentatetraene sollten, wie Allene, in optisch aktiven Formen darstellbar sein.

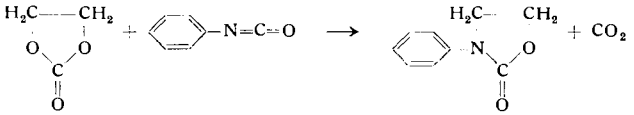
Darstellung von Oxazolidonen-2

Von K. GULBINS und Prof. Dr. K. HAMANN[1])
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Epoxyde reagieren mit Isocyanaten unter Bildung von 3-substituierten Oxazolidonen-2.



Statt der Epoxyde können auch solche Verbindungen genommen werden, die Epoxyde abspalten, wie Carbonate oder Sulfite von 1.2-Diolen:



Durch Variation der Epoxyde oder cyclischen Carbonate können Substituenten auch in 4- und/oder 5-Stellung eingeführt werden. Die Reaktion gelang in den meisten Fällen ohne Lösungsmittel zwischen 180 und 210 °C. Die Reaktionszeiten betrugen zwischen 1 und 40 h. Die Reaktion läßt sich durch geringe Mengen tert. Basen wie Pyridin, Tribenzylamin, durch *Lewis*-Säuren wie $ZnCl_2$, $FeCl_3$ sowie durch LiCl katalysieren. Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen lassen sich so herabsetzen. Die Reaktion kann auf andere ungesättigte Systeme übertragen werden.

[1]) Diplomarbeit *K. Gulbins*, Stuttgart 1957; DBP.-Anm. F 23510 v. 18. 7. 1957.

Epoxyd bzw. Carbonat	Isocyanat	Katalysator	Temp. °C	Dauer	Ausb. %	Produkt	Fp °C
Äthylenoxyd	Phenylisocyanat	Pyridin	180	22	20	3-Phenyl-oxazolidon-2	118–121
Phenoxy-propenoxyd	Phenylisocyanat	—	210	15	87,5	3-Phenyl-4-phenoxymethyl-oxazolidon-2 bzw. Isomer.	137–138
Glykolcarbonat	Phenylisocyanat	—	180	12	81	3-Phenyloxazolidon-2	118–121
1.2-Propylenglykolcarbonat	Phenylisocyanat	LiCl	200	24	67	3-Phenyl-4-methyloxazolidon-2 bzw. Isomeres	79–81
Glykolcarbonat	Phenylisocyanat-4-carbonsäureäthylester	LiCl	180	10,6	92	3-Phenyl-(-4-carbäthoxy)-oxazolidon-2	109–110
1.2-Propylenglykol-carbonat	Phenylisocyanat-4-carbonsäureäthylester	LiCl	200	10	89	3-Phenyl-(4-carbäthoxy-4-methyloxazolidon-2 bzw. Isomeres	97–98
Glykolcarbonat	Cyclohexyl-isocyanat	LiCl	175	18	95	3-Cyclohexyl-oxazolidon-2	33–33,5

Tabelle 1. Umsetzung von Epoxyden und cyclischen Carbonaten mit Isocyanaten

Eingegangen am 5. November 1958 [Z 694]

Versammlungsberichte

Chemische Werke Hüls

am 17. September 1958 in Marl

K. D. GUNDERMANN, Münster: *Synthesen mit α-Chlor-acrylsäure-Derivaten.*

Nach einem Überblick über die bisher durch Addition von Mercaptanen[1]), Alkoholen, Phthalimid[2]) an α-Chlor-acrylnitril und α-Chlor-acrylsäure-ester erhaltenen Verbindungen und deren Umsetzungen wurde die Dimerisierung der α-Alkylmercapto-acrylsäure-ester[3]) behandelt. Letztere dimerisieren nicht wie die entspr. Nitrile zu Cyclobutan-Derivaten[4]), sondern ergeben unter „Kopf-Kopf"-Verknüpfung Produkte, aus welchen bei saurer Hydrolyse α-Alkylmercapto-α'-keto-adipinsäure, bei Einwirkung von starkem Alkali das Salz der entspr. α-Alkylmercapto-muconsäure und schließlich bei reduktiver Entschwefelung Adipinsäure-ester entstehen. Diese Befunde lassen sich sowohl mit einer Dihydro-pyran-Struktur der dimeren α-Alkylmercapto-acrylester (entstanden durch eine Art Dien-Synthese), als auch mit einer Dihydro-muconsäure-Struktur der letzteren vereinbaren. Die Einwirkung von Diazomethan auf α-Methylmercapto-acrylester führt zu einem instabilen 3-Methylmercapto-pyrazolin-carbonsäure-3-ester, der sich bei Zimmertemperatur unter Mercaptan-Abspaltung in Pyrazol-carbonsäure-3-ester, bei 50 bis 60 °C unter Stickstoff-Abspaltung in einen Ester umwandelt, dem nach Siedepunktsverhalten, IR-Spektrum und Vergleich mit α-Methylmercapto-croton-ester die Struktur eines 1-Methylmercapto-cyclopropan-1-carbonsäure-esters zukommt.

Bei den α-Chlor-β-alkoxy-propionitrilen treten bei Substitution des Cl-Atoms offenbar keine Umlagerungen der Alkoxy-Gruppen ein (im Gegensatz zu den entspr. Alkylmercapto-Derivaten), sondern unter geeigneten Reaktionsbedingungen wird die Alkoxy-Gruppe substituiert. So werden bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf α-Chlor-β-methoxy-propionitril und anschließender Hydrolyse des Aminierungsproduktes mit HCl oder HBr neben viel Verharzungsprodukt in ca. 20 proz. Ausbeute α-Amino-β-chlor- bzw. α-Amino-β-brom-propionsäure erhalten, die sich wahrscheinlich über das noch unbekannte Äthylenimin-carbonsäure-(2)-nitril bilden. [VB 108]

[1]) *K. D. Gundermann*, Chem. Ber. *90*, 72 [1957].
[2]) *K. D. Gundermann* u. *G. Holtmann*, ebenda *91*, 160 [1958].
[3]) *K. D. Gundermann* u. *R. Thomas*, ebenda *91*, 1330 [1958].
[4]) *K. D. Gundermann*, diese Ztschr. *70*, 400 [1958].