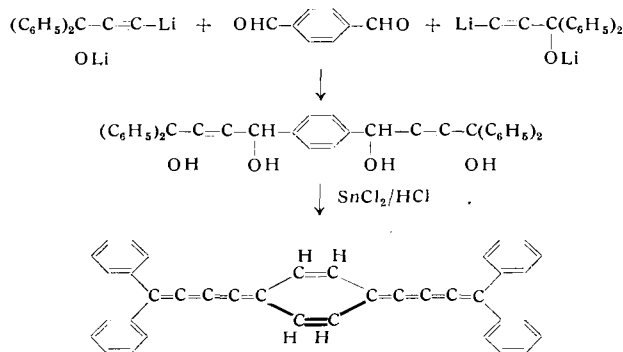


Synthese eines Bis-pentatetraens¹⁾

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 beschrieben²⁾. Wir erhielten beim Umsatz von Terephthalaldehyd mit der Di-Li-Verbindung des Äthynyl-benzhydrols ein Tetraol (Fp 235 °C), das auf Zusatz von Stephen-Reagens einen tiefroten in Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff C₃₆H₂₄ (60 % d.Th.) vom Fp 435 °C ergibt. Auf Grund des Kumulen-Spektrums (λ_{\max} in m μ (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 m μ : 290, 380, 408, 595, 625) löst.

Eingegangen am 31. Oktober 1958 [Z 692]

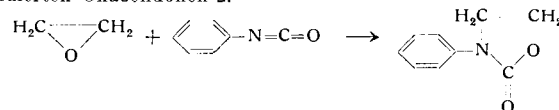
¹⁾ IX. Mitt. über Kumulene; VIII. Mitt.: R. Kuhn u. H. Krauch, Chem. Ber. 88, 309 [1955]. — ²⁾ Entsprechend substituierte Pentatetraene sollten, wie Allene, in optisch aktiven Formen darstellbar sein.

Darstellung von Oxazolidonen-2

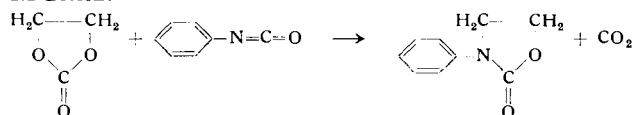
Von K. GULBINS und Prof. Dr. K. HAMANN¹⁾

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 absplalten, 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 ZnCl₂, FeCl₃ 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-phenoxy-methyl-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 Mercaptanen¹⁾, Alkoholen, Phthalimid²⁾ an α -Chlor-acrylnitril und α -Chlor-acrylsäure-ester erhaltenen Verbindungen und deren Umsetzungen wurde die Dimerisierung der α -Alkylmercapto-acrylsäure-ester³⁾ behandelt. Letztere dimerisieren nicht wie die entspr. Nitrile zu Cyclobutan-Derivaten⁴⁾, 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 Siedepunktverhalten, IR-Spektrum und Vergleich mit α -Methylmercapto-eroton-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].