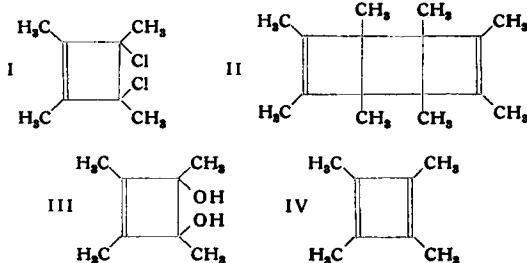


Das magnetische Kernresonanzspektrum gibt nur ein einziges scharfes Signal. Somit sind alle 12 H-Atome gleichartig gebunden. Wir vermuten daher in der roten Verbindung einen NiCl_2 -Komplex des Tetramethyl-cyclobutadiens (IV). Die Existenz derartig gebauter Komplexe wurde 1956 von Longuet-Higgins³) vorausgesagt.

Die weitere Untersuchung des relativ leicht zugänglichen Cyclobutadien-Derivates ist im Gang.



Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 717]

¹⁾ I. W. Smirnow-Samkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952] (Chem. Zbl. 1954, 1939). — ²⁾ R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 [1957]. — ³⁾ H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

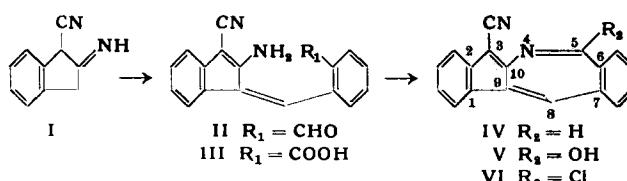
Derivate des 4-(8)-Azazulens

Von Prof. Dr. W. TREIBS und Dr. W. SCHROTH¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Während Azulene mit N im 5-Ring bekannt sind²⁾), waren Azulene mit N in 7-Ring bisher noch unbekannt.

Wir fanden nun, daß cyclische β -Ketocarbonsäure-Derivate, z.B. des Cyclopentanons und 2-Indanons, an der dem Carbonyl benachbarten Methylen-Gruppe zu Kondensationsbefähigt sind. 1-Cyan-2-indanonimin (I), aus o-Phenylendiacetonitril leicht zugänglich³), setzt sich mit o-Phthaldialdehyd, wohl über II, zum 3-Cyan-4-aza-1,2;6,7-dibenzazulen (IV) um (tiefrote, sublimierbare Prismen, Fp 260 °C; Maxima des sichtbaren Spektrums: 438 μm [$\log \varepsilon$ 3,65] und 409 μm [$\log \varepsilon$ 3,70]). Dieser Reaktionstypus wurde von uns auch erfolgreich für die Synthese anderer Ringsysteme verwandt. Noch einfacher läßt sich o-Phenylendiacetonitril in einem Zuge zu I cyclisieren und zu IV kondensieren. Ein zweiter Weg zu IV führt von I über III, V, VI und VII mit anschließender Dehydrierung.



Katalytische Hydrierung von IV gab das weinrote 4,5-Dihydro-Derivat (VII; orangefarbene Nitroso-Verbindung) und das farblose 4,5,8,9-Tetrahydro-Derivat (VIII). VIII ist zu VII, dieses zu IV dehydrierbar. Die Nitril-Gruppe konnte zum Amid hydrolysiert werden.

Chemisch zeigt IV (mit völlig substituiertem 5-Ring) kaum Neigung zu Substitution, sondern zu reversibler Addition, vorwiegend an die N_4-C_5 -Bindung. IV erwies sich als identisch mit einer von L. F. Fieser und M. M. Pechet⁴⁾ als Nebenprodukt ihrer Dibenzo-cyclooctatetraen-Synthese beschriebenen Verbindung. Analog der Synthese von IV wurde aus I und 2,3-Naphthaldehyd das 3-Cyan-4-aza-1,2-benznaphtho [2',3';6,7]-azulen (ziegelrote Nadeln, Fp 325 °C) erhalten.

Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 719]

¹⁾ Über bi- und polycyclische Azulene, Mitteilung XXXIX. — ²⁾ W. Treibs, W. Kirchhoff, W. Ziegenbein, Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 [1955]. — ³⁾ C. W. Moore u. J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] 93, 175 [1908]. — ⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2579 [1946].

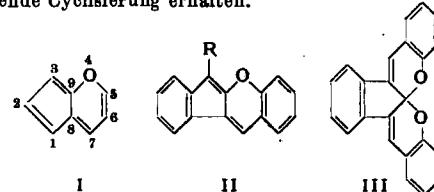
Benzologe des Oxalens

Von Prof. Dr. W. TREIBS und Dr. W. SCHROTH¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Cyclopenta-[2,3]-pyran, vereinfacht als Oxalen (I)²⁾ bezeichnet, ist mit dem nichtbenzoid-aromatischen Azulen isoster, da der Ringsauerstoff die Funktion einer endo-Äthylen-Gruppierung übernimmt³⁾.

Derivate des 1,2;5,6-Dibenzoxalens (II; $\text{R} = \text{CH}_3$, 2-Indenyl, COOH u. a.) wurden durch Kondensation von substituierten 2-Indanonen bzw. 2-Indanon-iminen mit Salicylaldehyd und anschließende Cyclisierung erhalten.



Decarboxylierung der Dibenzoxalen-3-carbonsäure ergab das 1,2;5,6-Dibenzoxalen (II, $\text{R} = \text{H}$), das auch unmittelbar aus 2-Indanon und Salicylaldehyd zugänglich ist, da sich das zunächst entstehende 3,9,8,7-Tetrahydro-9,7-dihydroxy-1,2;5,6-dibenzoxalen glatt in II ($\text{R} = \text{H}$) überführen läßt. II ($\text{R} = \text{H}$) kristallisiert in kupferroten Blättchen oder rubinroten Prismen vom Fp 187,5 °C (Maximum des sichtbaren Spektrums 470 μm [$\log \varepsilon$ 2250]) und löst sich wie seine Abkömmlinge in konz. Säuren mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

II ($\text{R} = \text{H}$) ist im bemerkenswerten Maße zu elektrophilen Substitutionen befähigt, was seinen aromatischen Charakter darstut. In einzelnen Fällen konnte die C_3 -Stellung als Substitutionsort — also völlig analog zu den isosteren Azulen — bewiesen werden ($\text{R} = \text{CHO}$, CN , COOH , Alkyl, $\text{R}'-\text{CH}(\text{OH})$, 2-Indenyl, NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} = \text{N}-$, Halogen u. a.). Mit Salicylaldehyd bildet II ($\text{R} = \text{H}$) das Phenylendibenz-o-spiro-pyran (III), welches bereits 1913 erhalten wurde⁴⁾.

Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 720]

¹⁾ Pseudo-azulene (Azulenoide), Mitteilung II. — ²⁾ Vgl. R. Mayer u. U. Weise, Naturwissenschaften 45, 313 [1958]. — ³⁾ G. V. Boyd, J. chem. Soc. [London] 1958, 1978; M. Los, J. P. Saxena u. W. H. Stafford, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 352; W. Treibs u. G. Kempfer, Chem. Ber., im Druck. — ⁴⁾ S. Ruhemann u. S. I. Levy, J. chem. Soc. [London] 103, 562 [1913].

Versammlungsberichte

2. Internat. Konferenz der Vereinten Nationen über die friedliche Anwendung der Atomkernenergie

1. bis 13. September 1958 in Genf

Von Wissenschaftlern der Bundesrepublik wurden rd. 50 Berichte vorgetragen bzw. vorgelegt.

Aus den Berichten:

F. ALTEN und O. WERK, Bünzehof/Hannover: Einfluß des Kaliums auf den Stoffwechsel der Aminosäuren bei Pflanzen (untersucht mit ^{35}S).

In an Kalium verarmten Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*), die nach der Verarmung in verschiedenen mineralischen Glucose-Lösungen suspendiert worden sind, ist der Einfluß des Kaliums auf den Stoffwechsel unter aeroben Bedingungen studiert worden.

In Gegenwart von Kalium wird der radioaktive Schwefel schneller aufgenommen als in Abwesenheit von Kalium. Dabei zeigt sich, daß nach etwa 1 h der radioaktive Schwefel bei den K-Hefen be-

reits vollständig in einer „gebundenen Form“ in den Zellen vorliegt, während bei den K-Mangel-Hefen ein Teil des aufgenommenen Sulfats (20–30 %) nach dieser Zeit noch relativ leicht auswaschbar ist.

Die Methionin-Bildung beginnt in Gegenwart von Kalium früher und stärker als bei K-Mangel-Kulturen, aber auch Abbau und Umbau des Methionins geht bei den K-Hefen schneller vor sich. Der übrige Aminosäure-Stoffwechsel wird bei Kalium-Zufuhr in der Weise beeinflußt, daß bei den freien Aminosäuren besonders der Gehalt an Glutaminsäure erhöht wird, während alle anderen Aminosäuren — vor allem das Alanin — erniedrigt werden. Bei Leucin, Valin, Threonin, Tyrosin und Asparaginsäure ist eine Hemmung durch 2,4-Dinitro-phenol (DNP) zu beobachten, während das DNP auf Glutaminsäure und Alanin keinen Einfluß aus-