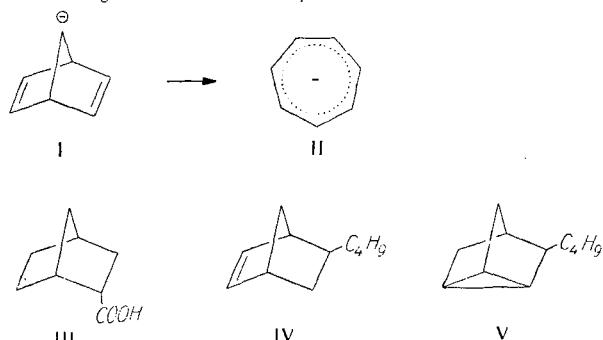


Das Verhalten von Norbornadien gegenüber Butyllithium

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. E. HAHN

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Norbornadien wurde mit der äquivalenten Menge einer ätherischen Butyllithium-Lösung umgesetzt, da es möglich schien, daß sich das hierbei zu erwartende Anion I in das Cycloheptatrienyl-Anion II umwandeln würde, für das eine beträchtliche Delokalisationsenergie berechnet wurde¹⁾:



Aus der im Laufe von 2 Tagen entstehenden tiefvioletten Lösung isolierte man nach Carboxylierung und katalytischer Hydrierung des Säuregemisches 15% endo-2-Norcamphan-carbonsäure (III) (Fp 65–66 °C)²⁾. Die Alkoholyse eines analogen Ansatzes lieferte in 35-proz. Ausbeute eine Mischung von 5-Butyl-norbornylen (IV) und 3-Butyl-nortricyclen (V) im Verhältnis 1:9. Nach Zerstörung von IV durch Kaliumpermanganat in Aceton verblieb V als dillähnlich riechende Flüssigkeit (Kp 195–196 °C; n_D²⁰ = 1,4640).

Die Untersuchungen, die im Hinblick auf das nichtklassische Norbornadienyl-Kation³⁾ und das Tropylium-Kation⁴⁾ von Interesse sind, werden fortgeführt.

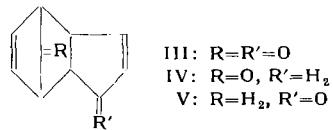
Eingegangen am 28. September 1960 [Z 991]

¹⁾ J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 [1952]. — ²⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 514, 207 [1934]. — ³⁾ S. Winstein u. C. Ordoneau, J. Amer. chem. Soc. 82, 2084 [1960]. — ⁴⁾ Vgl. W. v. E. Doering u. H. Krauch, Angew. Chem. 68, 661 [1956].

Zur Kenntnis des Cyclopentadienons

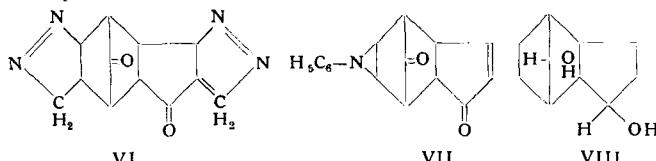
Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. K. GOLIASCH
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Cyclopenten-(2)-on-(1) gibt mit N-Bromsuccinimid 5-Bromcyclopenten-(2)-on-(1) (I) (84%, Kp_{0,8} 50–51 °C). Dieses spaltet in Äther in Gegenwart von Basen (besonders gut mit Diäthylamin) HBr ab unter Bildung von Cyclopentadienon (II), das sich sofort zum 1,8-Diketo-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydroinden (III) (76%, Fp 103–104 °C, Kp₁₁ 146–148 °C) dimerisiert. Entgegen den Angaben von C. H. DePuy und Mitarb.^{1,2)}, die III aus di-merem Cyclopentadienonoxim³⁾ erhalten, zersetzt sich III nicht bei 97–98 °C und ist auch gegenüber Mineralsäuren stabil.



II kann mit Cyclopentadien bei –30 °C in Form der Dienaddukte IV und V (Fp 82–84 °C) abgefangen werden.

Zwei isomere pentacyclische Additionsprodukte VI (Fp 195 bis 197 °C (Zers.) und 153–155 °C (Zers.)) aus 2 Mol CH₂N₂ und 1 Mol III sowie eine durch Addition von Phenylazid und N₂-Abspaltung entstehende Base, das 1,8-Diketo-4,7-methano-5,6-phenylimino-3a,4,7,7a-tetrahydroinden (VII) (40%, Fp 191 °C), zeigen die Reaktivität der gespannten Doppelbindung des Bicyclo[1.2.2]-hepten-Gerüstes in III.



Die Hydrierung von III führt zum 1-Hydroxy-[4,7-endohydroxymethylen]-indeno-octahydrid (VIII) (96%, Fp 155 bis 156 °C). Beim Erhitzen von III auf 240 °C bildet sich Indanon-(1)

(55%, Fp 38 °C). Intermediär entsteht 8,9-Dihydroindenon (IX), welches instabil ist und nur bei der Pyrolyse von III in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid als Dien-Addukt (Fp 240 °C) abgefangen werden kann.

Bei einer von K. Alder⁴⁾ und C. H. DePuy⁵⁾ auf anderen Wegen erhaltenen stabilen Verbindung, die diese Autoren als IX ansprechen, dürfte es sich um das Indanon-(1) handeln.

Eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 994]

¹⁾ C. H. DePuy u. B. W. Ponder, J. Amer. chem. Soc. 81, 4629 [1959]. — ²⁾ C. H. DePuy u. E. F. Zaweski, ebenda 81, 4920 [1959]. —

³⁾ J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 666 [1900]. — ⁴⁾ K. Alder, Chem. Ber. 87, 1916 [1954]. — ⁵⁾ C. H. DePuy u. C. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 82, 631 [1960].

Synthese und Reaktionen von Azuleniumsalzen

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. H. PELSTER¹⁾

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

E. C. Kirby und D. H. Reid²⁾ erhielten 4,6,8-Trimethyl-azulenium-perchlorat aus 4,6,8-Trimethylazulen und Perchlorsäure. Das veranlaßt uns über eigene Ergebnisse zu berichten³⁾.

Azulen und seine Alkyl-Derivate geben mit einer 54-proz. Lösung von HBF₄ in Äther Azuleniumsalze als farblose Kristalle.

Luftfeuchtigkeit hydrolysiert die Salze rasch unter Rückbildung des Azulens. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln (Eisessig, Nitromethan, Acetonitril) leicht löslich, ohne sich dabei zu verändern. Mit Carbonylverbindungen (Benzaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Acetale und Orthoestern) lassen sie sich in einer der sauren Aldolkondensation analogen Reaktion mit meist quantitativer Ausbeute in 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-fluoroborate (I) überführen. Die Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd oder Zimtaldehyd) kristallisieren in braunen bis roten Nadeln, sind thermisch sehr stabil und lassen sich leicht aus Eisessig oder Nitromethan umkristallisieren. Die mit aliphatischen Carbonylverbindungen gewonnenen 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze bilden gelbe, thermisch weniger stabile Kristalle.

Mit nucleophilen Agentien reagieren alle von uns dargestellten 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze glatt zu den in 1- bzw. 3-Stellung substituierten Azulenen (Ausb. ≈ 90%). U. a. führt die Umsetzung mit NaOH zu 1- α -Hydroxyalkyl-azulen (II), mit sek. Aminen zu 1- α -Di-alkylaminoalkyl-azulen (III), mit Alkoholen zu 1- α -Alkoxy-alkyl-azulen (IV) und mit LiAlH₄ oder Alkalimetallalkylen bzw. Grignardverbindungen zu 1-Alkyl-azulen (V). II–IV liefern mit HBF₄ in Äther unter Eliminierung der Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Funktion die 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-fluoroborate zurück.

Alkyliden-azulenium-Salze verdienen für die Herstellung von neuen Azulenen und sich davon ableitenden Ringsystemen Interesse.

Eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 995]

¹⁾ Diplomarbeit, Universität Marburg 1959. — ²⁾ Chem. and Ind. 1960, 1217. — ³⁾ Vgl. Patentanmeldung St 16278 IVb/12 o vom 23. 3. 1960.

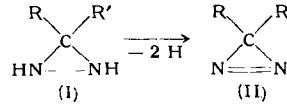
3,3-Dialkyl-diazacyclopropen-(1)

Von Dr. S. R. PAULSEN

Bergbau-Forschung GmbH.,

Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen-Kray

Der früher den Diazoverbindungen zugeschriebene C—N—N-Dreiring mit einer N=N-Bindung wurde jetzt dargestellt: 3,3-Dialkyldiazacyclopropane (I)^{1–3)} lassen sich mit sehr guter Ausbeute zum 3,3-Dialkyl-diaza-cyclopropen-(1) (II) dehydrieren.



	R	R'	Kp ₇₆₀ [°C]	n _D	Zers.-Temp. [°C]
Ia	CH ₃	C ₂ H ₅	47	1,3658 (21 °C)	220
Ib	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80–81	1,3848 (20 °C)	230

Als Dehydrierungsmittel verwendet man in neutralem Medium z. B. gelbes Quecksilberoxyd, in alkalischer Lösung z. B. Permanganat. Mit Quecksilberoxyd werden zwei Oxydationsäquivalente pro Mol I verbraucht. I läßt sich auch in saurer Lösung

dehydrieren. Dies ist bemerkenswert, da I durch Säuren normalerweise zu Keton und Hydrazinsalz hydrolysiert wird¹.

IIa und IIb sind farblose, neutral reagierende Flüssigkeiten, die kohlenwasserstoff-ähnlich riechen. Sie sind praktisch unlöslich in Wasser, dagegen gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Bei höherer Temperatur oder auf Schlag detonieren sie.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes zeigt, daß bei der Dehydrierung keine größeren Moleküle entstehen. Das IR-Spektrum von IIb hat große Ähnlichkeit mit dem von Ib, aber die N-H-

Banden fehlt. Diazoverbindungen können ausgeschlossen werden, da IIa und b farbios sind und mit Säuren keinen Stickstoff abspalten. Durch Reduktion von IIb mit Natrium oder Lithium erhält man I. Damit ist die Struktur II für die Dehydrierungsprodukte eindeutig bewiesen.

Eingegangen am 3. Oktober 1960 [Z 992]

¹) H. J. Abendroth u. G. Henrich, Angew. Chem. 71, 283 [1959]. —

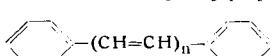
²) H. J. Abendroth u. G. Henrich, DBP.-Auslegeschr. 1083889, Farbenfabriken Bayer. — ³) S. R. Paulsen u. G. Huck, Belg. P. 588352, Bergwerksverband GmbH.

Versammlungsberichte

Symposium über Farbenchemie

24. bis 29. Juni 1960 in Basel

Bei der Behandlung des Themas „Konstitution und Farbe“ spiegelte sich die historische Entwicklung wieder, in deren Verlauf die von den Chemikern empirisch entdeckten Zusammenhänge ständig neue Impulse für die Valenzlehre ergaben, die schließlich zur Mesomerielehre und — dank der physikalischen Interpretation der Lichtabsorption — zur Quanten- und Wellenmechanik führten.

So zeigte R. Wizinger (Die Inversion der Auxochrome), wie man auch heute noch mit Hilfe der Wittichen Chromophor-Theorie und dem vor 50 Jahren von H. Kauffmann geprägten Begriff der Inversion der Auxochrome ein überraschend großes Gebiet formal in einen logischen Zusammenhang bringen kann, so daß die physikalische Interpretation geradezu herausfordert wird. Daß der theoretische Physiker diese Herausforderung gerne angenommen hat, ging z. B. deutlich aus dem Vortrag von B. Pullmann (Quelques aspects de la relation entre la structure moleculaire et les spectres ultraviolets) hervor. Er behandelte mit Hilfe seiner Molekülbahn-Rechnungsmethode, die er als bekannt voraussetzte, die frappierenden Ausnahmen von den Regeln der alten Chromophor-Theorien. So nimmt z. B. in der Reihe der Fulven-Derivate  die Anregungsenergie mit steigendem n zu, während sie in der Regel bei Verlängerung konjugierter ungesättigter Systeme, z. B. bei den Diphenylpolyenen abnimmt und

rücksichtigen; man untersucht dazu das Verhalten eines Systems analoger, gekoppelter elektrischer Oszillatoren bei Anregung mit Wechselspannung. Der elektrostatische Einfluß der σ-Elektronen oder der Lösungsmittelmoleküle auf ein Leucht-π-Elektron kann quantitativ durch analoge elektrische Felder, die in einem Elektrolyttopf aufgebaut sind, nachgeahmt werden. Wieder war das Azulen mit seinen Derivaten ein Prüfstein für die Analogieverfahren, deren Leistung an der guten quantitativen Übereinstimmung mit den Spektren des Phthalocyanins und seines Cu-Komplexes und des interessanten, cyclisch konjugierten Polyens, des cyclo-Tetraekosandodecaens C₂₄H₂₄, mit seinem aparten Spektrum demonstriert wurde.

Sehr systematisch wandte E. Heilbronner (Neuere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Absorptionspektrum organischer Verbindungen) das Elektronengasmmodell cyclisch geschlossener konjugierter Polyene (Plattsches Perimetermodell) auf die Spektren der benzenoiden Kohlenwasserstoffe und der ihnen in der π-Elektronenzahl entsprechenden sieben niedrigsten benzologen Tropylium-Kationen an. Diese waren aus den Troponen durch Reduktion mit LiAlH₄ und starkes Ansäuern der entstehenden Pseudobase synthetisiert worden. Man unterscheidet alternierende Systeme, bei denen jedes zweite C-Atom des Perimeters keine Verbindung zu einem weiteren zweiten C-Atom, sondern nur zu einem ersten C-Atom hat, wie in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, und nicht alternierende, wie die Azulene und Benzotropylium-Derivate, bei denen dies umgekehrt ist. Bei Berücksichtigung des Drehsinns und der Wechselwirkung der π-Elektronen konnten mit Paracetamol, die aus dem Benzolspektrum entnommen worden waren, die Typen der Spektren aufgeklärt und die Bandenlagen angenähert berechnet werden, auch bei der am meisten auffallenden Erscheinung, daß das Benzotropylium-Kation nur schwach gelborange, das Naphthotropylium-Kation jedoch tief blau gefärbt ist.

M. Pestemer (Über die Infrarotspektren von Polymethinfarbstoffen) leitete aus dem Modell des eindimensionalen π-Elektronengases für Ketten konjugierter Doppelbindungen, im besonderen für solche mit Ladungsspezialität in Polymethinfarbstoffen, ab, daß nur die Bindungen zwischen den äußersten beiden Atomen der Ketten Doppelbindungscharakter haben, und daß die starken, infraraktiven Valenzschwingungen im Doppelbindungsreich zwischen 1480 und 1590 cm⁻¹ diesen zugeordnet werden können.

Die Möglichkeiten durch die Mesomerielehre Zusammenhänge zwischen Farbe bzw. der Lage von Absorptionsbanden und der chemischen Konstitution wiederzugeben, wurden im ersten Teil des Vortrages von A. van Dormael (La dégénérescence méso-mérique des colorants polyméthiniques) dargestellt. Jede farbige Substanz läßt sich durch zwei elektroneutrale Grenzformeln darstellen, die durch das Zusammenspiel einer polarisierbaren Mittelgruppe und je einer endständigen Elektronendonator- und -acceptorgruppe charakterisiert sind. Die tatsächliche Struktur ist ein mehr oder weniger entarteter Zwitter dieser Grenzstrukturen. Der Grad der Entartung kann quantitativ aus den Absorptionspektren abgeleitet werden: 1. Aus der Größe des Wellenlängen-Inkrementes des Absorptionsmaximums für jede homologe Vinylgruppe, bei vollkommenem Entartung etwa 100 mμ (eine Regel, die auf W. König (1925) zurückgeht). Dabei können bei den ersten Gliedern Ausnahmen infolge sterischer Hinderung auftreten. 2. Bei vollständig entarteten, unsymmetrischen Farbstoffen liegt das Absorptionsmaximum beim Mittelwert der Wellenlängen der entsprechenden symmetrischen Farbstoffe. Abweichungen von dieser Mittelwertsregel nach Brooker sind ein Maß für unvollständige Entartung. 3. Das Absorptionsmaximum eines innermolekularen ionischen Farbstoffes, z. B. eines Neutrocyanins oder Azofarbstoffes, verschiebt sich beim Übergang von einem weniger zu einem

zu bathochromen Verschiebungen führt. Die merkwürdige Abhängigkeit der Lichtabsorption des Azulens von der Substitution (ein Benzring in 1,2- oder Methylgruppen in 1- bzw. 5-Stellung ergeben Bathochromie, ein Benzring in 5,6- oder eine Methylgruppe in 2-, 4- oder 6-Stellung ergibt Hypsochromie) läßt sich theoretisch ebenso voraussagen, wie die Anomalie der Fulven-Derivate.

Die wellenmechanische Auffassung der π-Elektronen als freies Elektronengas, das in dem durch die Moleküldimensionen vorgegebenen Raum stehende Wellen bildet, war das Kernstück des Vortrages von H. Kuhn (Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe), der reichlich mit Tafel- und Modellmaterial ausgestattet war. Durch Auswechseln von Vorsteckkartons wurde die Analogie zu mechanischen Modellen so sinnfällig, daß im Auditorium das Bonmot umging, hier werde in einem striptease die Quantenmechanik ihrer Unanschaulichkeit entkleidet. Tatsächlich können die Analogiebetrachtungen und die umfangreichen Analogrechner des Verfassers die nötigen Verfeinerungen zur Anpassung des Modells an die Ergebnisse der Lichtabsorptionsmessungen liefern. Die erste Näherung des Modells ging vom linearen, undifferenzierten Potentialfeld aus, in dem das Elektronengas wie eine Saite schwingt, wobei die Zahl der Knoten verschiedene Energiezustände charakterisiert. Die unteren Energiezustände werden von je einem π-Elektronenpaar besetzt, die höheren stellen angelegte Zustände dar. Zur Verfeinerung sind die rythmischen Potentialänderungen durch die Atomrumpfe, ihr zweidimensionaler Charakter, die Gestalt der konjugierten Doppelbindungsgebiete, vor allem Ringschluß und Verzweigung, und der besondere Einfluß von Heteroatomen und polaren Substituenten zu berücksichtigen. Es geschieht dies durch den Aufbau mechanischer oder elektrischer Schwingungssysteme. Besonders die Spannungswellen, die sich in einem ausgedehnten Netz gekoppelter Kapazitäten und Selbstinduktionen bilden, sind eine sehr gute Näherung an die Wellenfunktionen der π-Elektronen in Farbstoffmolekülen und erlauben, Lage und Intensität der Absorptionsbanden vorherzusagen. Bei näherer Betrachtung der Lichtabsorption und bei der Untersuchung metastabiler Zustände von Farbstoffmolekülen ist es nötig, auch die Korrelation zwischen den π-Elektronen zu be-