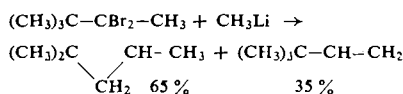
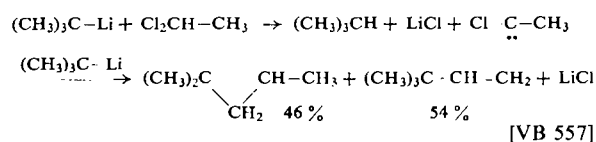


Zu b): Die Carben-Zwischenstufe läßt sich durch innermolekularen Ringschluß besonders gut bei 2.2-Dibrom-3.3-dimethylbutan demonstrieren:



Aus 2.2-Dibrombutan entstehen 1-Buten (2%), trans-2-Buten (74%) und cis-2-Buten (24%) in gleicher Zusammensetzung wie aus 2-Diazobutan. Reaktion b) gelingt auch mit Metallen (Li, Mg in Tetrahydrofuran), ist dann aber von einer Reduktion des Dibromids als Nebenreaktion begleitet.

Zu c): 2-Buten und 2-Penten wurden aus verschiedenen Kombinationen $\text{R}-\text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{R}'\text{Li}$ hergestellt, die zum gleichen Carben führen sollten (z. B. $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCH}_3$). Das cis-trans-Verhältnis der gebildeten Olefine unterschied sich erheblich. Daraus folgt, daß die Carben-Zwischenstufe nicht voll realisiert wird, sondern Addition des Li-alkyls und H-Verschiebung synchron ablaufen. Auf die Analogie zum E2-Mechanismus der β -Eliminierung wird hingewiesen. Fehlt beweglicher (sec. oder tert.) Wasserstoff, so kommt es zur Ausbildung des Carbens:

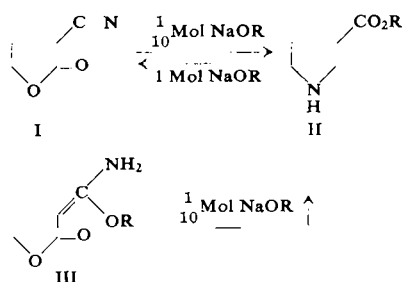


Neues aus der Acyl-lacton-Umlagerung

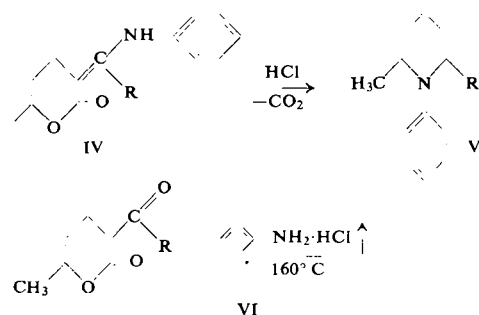
F. Korte, Bonn

Münchener Chemische Gesellschaft, am 21. November 1961

Die protonenkatalysierte Umlagerung von α -Acyl-lactonen ist auch in höheren Alkoholen möglich. Die erhaltenen Gemische von Tetrahydro- und Dihydro-pyrancarbonsäureestern höherer Alkohole lassen sich durch Destillation trennen. Der Acyl-Rest in α -Stellung kann durch C-N ersetzt werden. Durch basenkatalysierte Umlagerung erhält man aus den α -Cyanlactonen I cyclische Enamine II. Die Umlagerung ist reversibel.



Auch α -Carbiminoäthoxy-lactone III lagern zu II um. Der Acyl-Rest läßt sich auch durch eine Enamin-Gruppierung ersetzen. So erhält man aus α -Anilino-methylen- δ -lactonen IV durch Erhitzen in HCl bei 160°C V. Analog Befunden von



Hünig und Mitarb. an Dehydrazetsäure geben gewisse Acyl-lactone VI in Anwesenheit von Anilinhydrochlorid bei 160°C ebenfalls V.

In einigen Fällen erhält man durch Kupplung von Acyl-lactonen Azo-Verbindungen von α -Keto-lactonen, die sich bei Umlagerungsversuchen jedoch zu Hydrazonen stabilisieren. Einige Diazo-Verbindungen von γ -Lactonen lagern zu Pyrazolin-Derivaten um. Ausgehend von α -Acyl-lactamen lassen sich nach dem Reaktionsprinzip der Acyl-lacton-Umlagerung zahlreiche Alkaloide und Aminosäuren synthetisieren [1].

[VB 550]

Chemie kleiner bicyclischer Ringe

Kenneth B. Wiberg, Seattle, Washington (USA)

GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 24. November 1961

Wird der tetraedrische Valenzwinkel eines Kohlenstoffatoms verkleinert (z. B. im Cyclopropan), so erhalten die Bindungen, die sich im Ring befinden, einen größeren p-Anteil als bei einer normalen sp^3 -Hybridisierung. Folglich steht für die restlichen Bindungen ein größerer s-Anteil zur Verfügung, was deren Schwächung verursacht. So sollte z. B. aus dem Cyclopropan ein Proton leichter abspaltbar sein als aus einem offenkettigen Olefin

Um diese Voraussagen zu prüfen, war es wünschenswert, die Verbindungen



oder Derivate davon darzustellen und zu untersuchen.

Der Bicyclobutan-2-carbonsäureäthylester, ein Derivat von I, ließ sich durch Einwirken von Trityl-Na auf 3-Bromcyclobutancarbonsäureäthylester gewinnen. Dieser bicyclische Ester ist sehr unbeständig und zeigt alle Reaktionen einer ungesättigten Verbindung, doch spricht das magnetische Kernresonanzspektrum eindeutig für die vorgeschlagene Struktur. Um zu einem Derivat von II zu gelangen, wurde bisher vergeblich versucht den 3-Brommethyl-cyclobutancarbonsäureäthylester unter basischen Bedingungen intramolekular zu kondensieren.

Zu III führt eine vielstufige Synthese, die vom Norcampher ausgeht [2]. Dabei wurde eine neuartige Decarboxylierung über den tert. Butylester der Persäure ausgearbeitet. Von III wurde ein am Brückenkopf durch Cl substituiertes Derivat hergestellt [2]. Es erwies sich als überaus reaktionsträge.

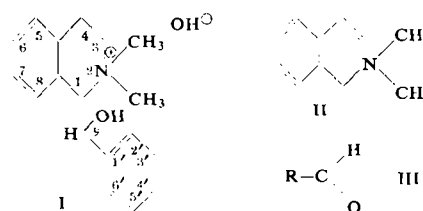
[VB 551]

Reaktionsmechanismus beim Hofmann-Abbau von (Tetrahydroisochinoly)-(phenyl)-carbinolen

W. Wiegrebe, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 8. Januar 1962

Quaternisierte (Tetrahydroisochinoly)-(phenyl)-carbinole (I), wie sie als Derivate von Alkaloiden anfallen, spalten sich beim Hofmann-Abbau in ein stickstoff-haltiges und ein stickstoff-freies Abbauprodukt ($\text{I} \rightarrow \text{II} + \text{III}$):



[1] F. Korte u. K. H. Büchel, Vortrag GDCh-Tagung Aachen, 1961.

[2] K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3998 (1961).