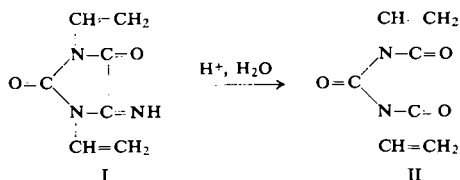
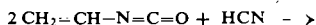


weisend für I ist außerdem die Hydrolyse mit verd. wäßrigen Säuren, wobei nahezu quantitativ Divinylparabansäure (II) entsteht (Fp 116–117 °C nach Sublimation;  $\lambda_{\max} = 308-310 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 2,75$ ),  $247 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,80$ ),  $214-215 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,39$ )).



Eingegangen am 2. März 1962 [Z 227]

[\*] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

[1] R. Hart, Bull. Soc. chim. belges 65, 291 (1956).

[2] S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 205 ff. (1949); W. Dieckmann u. H. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2977 (1905); 40, 3737 (1907).

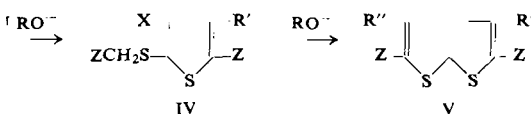
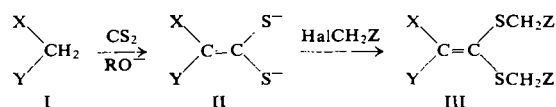
[3] Weitere UV-Spektren von N-Vinylverbindungen siehe R. C. Schulz u. H. Hartmann, Mh. Chemie 92, 303 (1961).

## Neue Thiophene und Thieno[2.3-b]thiophene

Von Doz. Dr. R. Gompper und cand. chem. E. Kutter

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T.H. Stuttgart

Die aus methylen-aktiven Verbindungen (I) und Schwefelkohlenstoff über die Salze (II) von Dithiocarbonsäuren mit Halogenessigsäurederivaten zugänglichen Ketenmercaptale (III) lassen sich [1,2] leicht in Amino- und Hydroxy-thiophene (IV) umwandeln. Es ist uns nun gelungen, aus IV oder auch direkt aus I ohne Isolierung von II, III und IV die Thieno[2.3-b]thiophene V in guten Ausbeuten herzustellen.



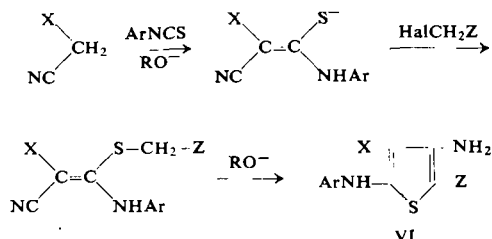
X	Y	R'	R''
a: CN	CN	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
b: CO <sub>2</sub> R	CN	NH <sub>2</sub>	OH
c: CO <sub>2</sub> R	CO <sub>2</sub> R	OH	OH
d: CONH <sub>2</sub>	CN	NH <sub>2</sub>	—
e: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	NH <sub>2</sub>	—

Z = CN  
CO<sub>2</sub>R  
CONH<sub>2</sub>

Mit der Synthese des Dihydroxy-thieno[2.3-b]-thiophens Vc ist zugleich der Nachweis erbracht, daß die aus Malonester durch einseitige Cyclisierung gewonnene Verbindung das Hydroxy-thiophen IVc darstellt und nicht das 2-(Dicarbäthoxy-methylen)-4-carbäthoxy-5-keto-1.3-dithia-cyclohexan[3]. Die Amino-thiophene IV und die Amino-thieno[2.3-b]-thiophene V verhalten sich wie aromatische Amine; sie lassen sich z. B. diazotieren, selbstverständlich auch acylieren und mit Aldehyden kondensieren. Obwohl Va formal mit dem 1.8-Diamino-naphthalin vergleichbar ist, bestehen wegen der abweichenden Bindungswinkel doch Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Orthoameisensäure-ester entsteht z. B. aus Va das N,N'-Bis-äthoxymethylen-Derivat.

Mit Schwefelsäure läßt sich Vc in das 3.4-Dihydroxy-thieno[2.3-b]thiophen (Vc: Z = H) überführen, das, nach dem IR-Spektrum zu schließen, überwiegend in der Diketoform vorliegt und ähnliche Reaktionen wie das 3-Hydroxy-thiophen zeigt.

Setzt man in die Reaktionsfolge I → IV statt Schwefelkohlenstoff Senföle ein, so erhält man die 2.4-Diamino-thiophene VI in guten Ausbeuten:



Eingegangen am 5. März 1962 [Z 226]

[1] Angew. Chem. 73, 537 (1961).

[2] W. Töpfl, Dissertation T.H. Stuttgart 1961.

[3] Brit. Pat. 597446 (1948); C. A. 42, 4604 (1948).

## Säurekatalysierte Fragmentierung von Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylester

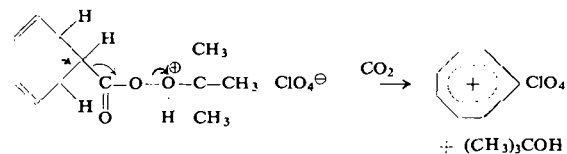
Ein neuartiger Peresterzerfall

Von Dr. C. Rüchardt und cand. chem. H. Schwarzer

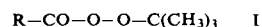
Institut für Organische Chemie der Universität München

Versetzt man eine Lösung von Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylester bei -30 °C mit 2 Mol-Äquivalent 70-proz. Perchlorsäure, so entwickelt sich 67 % CO<sub>2</sub>. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30 °C hinterbleiben beim Aufnehmen in Essigester 60 % kristallines Tropylium-perchlorat, das durch den Explosionspunkt bei 280 °C, durch die charakteristische Fällungsreaktion mit Natrium-tetraphenylborat und das IR-Spektrum [1] charakterisiert wurde. In der Mutterlauge lassen sich gaschromatographisch 33 % tert.-Butanol nachweisen.

Die Ergebnisse werden am besten durch eine elektrophile Fragmentierung [2] des Peresters gedeutet. Ähnliche Fragmentierungen unter Bildung von Tropyliumsalzen hat K. Conrow [1] beschrieben.



Während Zerfallsreaktionen von Perestern I unter radikalischer [3] oder ionischer [4] Spaltung der Peroxybindung, sowie unter gleichzeitiger radikalischer Spaltung der Peroxy- und der R-CO-Bindung [5] bekannt sind, handelt es sich hier um das erste Beispiel einer ionischen Perester-Fragmentierung. Ob die Reaktion auch bei anderen Perestern möglich ist, wird bearbeitet, ebenso die Umsetzung von Perestern, deren Rest R als Carbonium- oder Carbanion aromatischen Charakter besitzt.



Die Darstellung des Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylesters (Fp -5 bis -8 °C, Zers.; CO-Bande bei 1765 cm<sup>-1</sup> [6]) geschah aus dem Säurechlorid und tert.-Butylhydroperoxyd mit stöchiometrischen Mengen Pyridin in Petroläther bei -50 °C, die Reinigung durch Chromatographie an neutralem

Aluminiumoxyd bei 50 °C. Die Verbindung verpufft heftig beim Erwärmen auf Raumtemperatur, die Halbwertszeit des thermischen Zerfalls bei 10 °C ist in Chlorbenzol etwa 25 bis 30 min, in Methanol 8–10 min. Es handelt sich um den zerfallsfreudigsten tert.-Butylperester.

Eingegangen am 8. März 1962 [Z 230]

- [1] K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. 81, 546 (1959).  
 [2] C. A. Grob in: Theoretical Organic Chemistry S. 114, Kekule Symposium in London 1958, Butterworths Scientific Publications.  
 [3] A. T. Blomquist u. I. A. Berstein, J. Amer. chem. Soc. 73, 5546 (1951).  
 [4] R. Criegee u. R. Kaspar, Liebigs Ann. Chem. 560, 127 (1948); P. D. Bartlett u. T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 83, 856 (1961).  
 [5] P. D. Bartlett u. R. E. Pincock, J. Amer. chem. Soc. 82, 1753 (1960) und frühere Veröffentlichungen.  
 [6] P. D. Bartlett u. R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. 80, 1398 (1958).

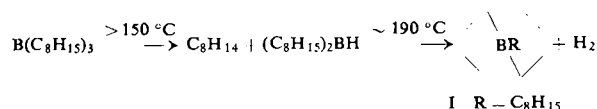
## Bor-Heterocyclen durch Pyrolyse von Borcycloalkylen

Von Dr. R. Köster und Dipl.-Chem. G. Rotermund

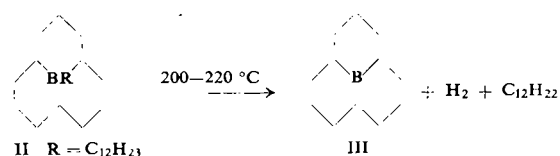
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bortricycloalkyle bzw. Cycloalkylborhydride (Cycloalkyldiborane) mit genügend großen Carbocyclen (ab C<sub>8</sub>) lassen sich durch Pyrolyse wie Bortrialkyle [1] bzw. Alkylborhydride [1] in Bor-Heterocyclen umwandeln.

Bortricyclooctyl geht unter Abspaltung von 1 Mol cis-Cycloocten (96,5 %, Rest: Cyclooctan) und 1 Mol Wasserstoff quantitativ in B-Cyclooctyl-9 borabicyclo-[3.3.1]-nonan (I) über.

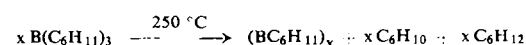


Die Pyrolyse von Bortricyclododecyl verläuft entsprechend. Nach Abspaltung von 1 Mol Cyclo-C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffen (28 % cis- und 64 % trans-Cyclododecen sowie 8 % Cyclododecan) und 1 Mol Wasserstoff erhält man zunächst B-Cyclododecyl-13-bora-bicyclo-[7.3.1]-tridecan (II), das sich beim weiteren Erhitzen auf über 200 °C unter Verlust je eines zweiten Mols Cycloolefin und Wasserstoff in das Perhydro-9<sup>b</sup>-bora-phenalen (III) umwandelt.



Die Ausbeute an Perhydro-9<sup>b</sup>-bora-phenalen beträgt 70 bis 80 %. Der Rest besteht aus polymeren Verbindungen.

Bei der Pyrolyse von Bortricyclohexyl bildet sich kein B-Cyclohexyl-7-borabicyclo-[2.2.1]-heptan. Unter Abspaltung von Cyclohexen und Cyclohexan im Molverhältnis von ungefähr 1:1 entstehen tiefbraune bor-haltige Polymere der Zusammensetzung (BC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>x</sub>. Wasserstoff wird hierbei praktisch nicht gebildet.



Eingegangen am 8. März 1962 [Z 231]

- [1] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138, 563 (1960).  
 [2] R. Köster, Angew. Chem. 69, 684 (1957).

## Darstellung und Eigenschaften des Diazopropins

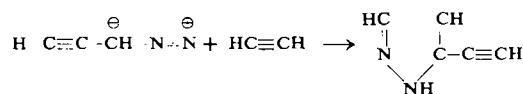
Von Dr. H. Reimlinger

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

Zur Synthese des Diazopropins [1] gingen wir vom N-Acetyl-propargylamin (I) aus [2, 3]. Um N-Nitroso-N-acetyl-propargylamin zu erhalten, werden 30 g I in 300 cm<sup>3</sup> Eisessig bei 0 °C nitrosiert [4]. Zur Eisessig-Lösung wird Eiswasser gegeben, das sich abscheidende rote Öl in Äther aufgenommen, die Äther-Phase neutralisiert und der flüssige Rückstand nach Abdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert; Kp 23 °C/10<sup>-4</sup> mm. Destillation der Nitroso-Verbindung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe kann zu Explosionen führen [5].

6,3 g des Rohproduktes werden in 80 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff und 20 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und bei -15 °C wird eine Lösung von Na-Methylat in absol. Methanol zugegeben (2 g Na in 20 cm<sup>3</sup> Methanol). Nach 15 min war der Liebermann-Test negativ. Die ätherische Lösung des Diazopropins spaltet mit p-Nitrobenzoesäure Stickstoff ab. Als einziges Reaktionsprodukt konnte bisher der Propargylester (Fp 89 °C [6]) isoliert werden.

Diazopropin bildet in ätherischer Lösung mit Acetylen im Autoklaven [7] (12–15 atm) nach mehrstündigem Schütteln 3(5)-Äthynylpyrazol (Fp 55 °C).



12,5 g der Nitroso-Verbindung wurden zu einer Suspension von 5 g Bariumoxyd und 10 g Bariumhydroxyd in 50 cm<sup>3</sup> n-Decanol gegeben. Bei 0 °C und 10<sup>-1</sup> mm Stickstoffdruck wurde die Diazoverbindung in eine Kühlfalle destilliert. Aus dieser wurde eine feste, braune Substanz vom Fp -65 °C isoliert, die, in Dichlormethan gelöst, mit p-Nitrobenzoesäure den Propargylester (Fp 89 °C) liefert.

Lösungen von Diazopropin in Äther oder Dichlormethan sind bei Raumtemperatur, im Gegensatz zu Diazomethan-Lösungen, längere Zeit ohne Zersetzung haltbar.

Das IR-Spektrum vom Diazopropin in CCl<sub>4</sub> zeigt die charakteristischen Banden sowohl für die Diazogruppe (2075/cm) als auch für monosubstituiertes Acetylen-Derivat (2140/cm bzw. 3330/cm).

Eingegangen am 6. März 1962 [Z 228]

- [1] P. S. Skell u. J. Klebe, J. Amer. chem. Soc. 82, 247 (1960).  
 [2] A. Marszak-Fleury, Ann. Chim. 3, 656 (1958).  
 [3] Privatmitteilung R. A. Raphael.  
 [4] O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 463 (1876); R. Huisgen u. J. Reinertshofer, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 (1951); H. France, I. M. Heilbron u. D. H. Hey, J. chem. Soc. (London) 1940, 369; E. H. White, J. Amer. chem. Soc. 77, 6008 (1955).  
 [5] Privatmitteilung P. S. Skell.  
 [6] W. Reppe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 596, 38 (1955).  
 [7] H. Reimlinger, Chem. Ber. 92, 970 (1959).

## Die Konfiguration der Sialinsäuren

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Dr. Dr. R. Brossmer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

Die Annahme, daß die OH-Gruppe am C-Atom 4 der Sialinsäuren nach links gerichtet ist (in der Schreibweise von E. Fischer), stützte sich auf die Lacton-Regel von C. S. Hudson: sowohl das Lactaminsäurelacton-diäthylmercaptal [1] ([α]<sub>D</sub> -83 °) wie das daraus gewonnene Desthiolactal [2] I ([α]<sub>D</sub> = 35 °) waren linksdrehend. Der jetzt durchgeführte Abbau