

Aromatische Verbindungen aus Blätteralkoholen

Von Dr. A. Hatanaka, Prof. Dr. M. Ohno
und Ass.-Prof. Dr. Y. Inouye

Institut für chemische Forschung
der Universität Kyoto (Japan)

Durch Erhitzen von Blätteralkohol (3-cis-Hexen-1-ol) mit Natrium unter Rückfluß auf 160–170 °C haben S. Takei und Mitarbeiter 1935 [1] eine nach Orangen riechende Verbindung I (Kp 240 °C) erhalten. Als Struktur nahmen sie 3-Propyl-3-nonen-1-ol oder 3-Propyl-3,5-nonadien-1-ol an, da I ein Urethan (Fp 145 °C) und ein 3,5-Dinitrobenzoat (Fp 78 °C) bildet.

Wir nehmen eine aromatische Struktur für Verbindung I (Kp 138–139 °C/12 mm; n_D^{20} 1,5150; 3,5-Dinitrobenzoat-Fp 78 °C [2]) aus folgenden Gründen an: 1. Sie nimmt mit Platinoxyd keinen Wasserstoff auf. 2. Sie entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung bei Raumtemperatur nicht. 3. Sie reagiert nicht mit Brom. 4. Das IR-Spektrum hat die scharfe Bande aromatischer Verbindungen. Außerdem haben die UV-Spektren des 2,5-Dimethyl-benzylalkohols und der Verbindung I bei 268 $\text{m}\mu$ ein starkes Maximum. Kaliumpermanganat-Oxydation gibt in quantitativer Ausbeute die Benzol-1,2,4-tricarbonsäure [3] (Fp 208 °C). Nicht nur aus 3-cis-Hexen-1-ol, sondern auch 3-trans-, 2-cis- und 2-trans-Hexen-1-ol sowie aus 2-trans-Hexen-1-al (Blätteraldehyd) wurde I erhalten und dabei entstanden ohne Ausnahme als Nebenprodukte n-Hexan-1-ol und n-Capronsäure.

Die Struktur der aus Blätteralkoholen oder Blätteraldehyd hergestellten aromatischen Verbindung I soll demnach 2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohol sein, zumal wir aus 2-cis- und 2-trans-Hexen-1-ol sowie 2-trans-Hexen-1-al I und aus 2-trans-Buten-1-ol den 2-Methylbenzylalkohol [4] (II; Kp 115 bis 117 °C/17 mm; n_D^{20} 1,5082; 3,5-Dinitrobenzoat-Fp 128 bis 129 °C) erhielten. Auch aus 3-Penten-1-ol wurde eine aromatische Verbindung (Kp 110–120 °C/11 mm; n_D^{20} 1,5080; 3,5-Dinitrobenzoat-Fp 76 °C) erhalten, vermutlich 2-Äthyl-5-methylbenzylalkohol. Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 238]

[1] S. Takei, Y. Sakato u. M. Ohno, J. Agric. Chem. Soc. Japan 14, 303 (1935).

[2] Zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung beim Mischen mit 3,5-Dinitrobenzoat der Verbindung I nach S. Takei [1].

[3] Zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung beim Mischen mit authentischer Benzol-1,2,4-tricarbonsäure.

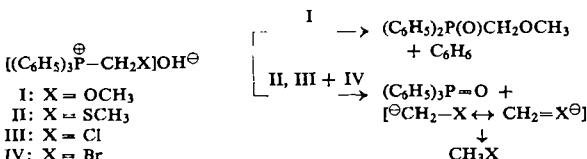
[4] Wurde in Form der o-Toluylsäure identifiziert.

Umlagerung und Abbau α -heterofunktionell substituierter Phosphoniumsalze

Von Dr. M. Schlosser

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

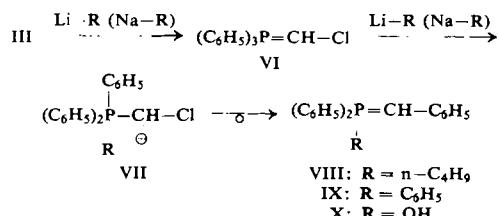
Beim Basenabbau von Phosphoniumsalzen zu Phosphinoxiden wird der als Anion stabilste Ligand, beim Methoxy-methyl-triphenyl-phosphonium-chlorid (I) [1] ein Phenyl-Rest, abgespalten [2]. Der aliphatische Rest wird jedoch als Anion stabilisiert und daher bevorzugt eliminiert, wenn an die Stelle des Sauerstoffs (I) ein zur „*d*-orbital resonance“ [3] befähigtes Hetero-atom (II [1], III [1] und IV [4]) tritt:



Während I in verd. Alkalien erst bei längerem Kochen zerfällt, scheidet eine kalte wäßrige Lösung von II auf Zusatz

von 1 n NaOH momentan quantitativ Triphenylphosphinoxid und Dimethylsulfid ab. Mit der Methylhalogenid-Abspaltung aus III und IV konkurriert eine neuartige, intranionische Phenylwanderung [5], die zu Benzyl-diphenyl-phosphinoxid V (17 % aus III, 33 % aus IV) führt.

Diese Phenyl-Wanderung läßt sich auch im wasserfreien Medium durch Einwirkung von überschüssigem n-Butyllithium oder Phenyllithium auf III erzielen, wobei das metallorganische Reagens zuerst das Ylen VI [1] freisetzt:



Die Benzyliden-phosphorane VIII bzw. IX lassen sich durch Wittig-Reaktion (VIII + Benzaldehyd → Stilben) oder durch Hydrolyse (IX + HBr → 62 % Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid) nachweisen. Triphenylphosphin, das in einer Nebenreaktion beim wäßrig-alkalischen Abbau entsteht (10 % aus III, 3 % aus IV), wird im wasserfreien Medium nicht gebildet.

Diese Befunde machen wahrscheinlich, daß entgegen der Formulierung von Hellmann und Bader, welche die im wäßrig-alkalischen Milieu eintretende Phenylwanderung ebenfalls beobachtet haben [6], auch die Natronlauge zunächst III zum Ylen VI deprotoniert [3]. Durch Addition eines weiteren Hydroxyl-Ions entsteht das Anion VII (R = OH), das sich dann zu X umlagert. X tautomerisiert sich zu V.

Eingegangen am 5. März 1962 [Z 240]

[1] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

[2] C. K. Ingold, J. Chem. Soc. (London) 1929, 2342; 1933, 531.

[3] W. von E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 77, 521 (1955).

[4] G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 33 (1962). Dr. Köbrich dankt ich für Ausgangsmaterial.

[5] Vgl. ähnliche Umlagerungen bei G. Wittig u. H. Laib, Liebigs Ann. Chem. 580, 57 (1953); A. W. Johnson u. J. C. Tebbe, J. Chem. Soc. (London) 1961, 2126.

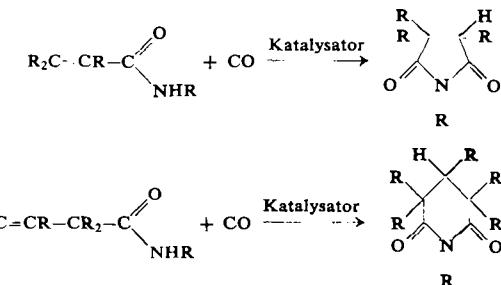
[6] H. Hellmann u. J. Bader, Tetrahedron Letters 1961, 724.

Imide durch Reaktion von ungesättigten Amiden mit Kohlenmonoxyd

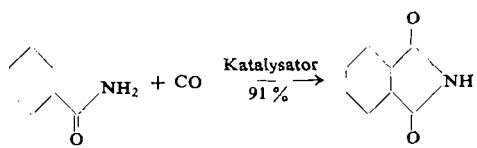
Von Dr. J. Falbe und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung - GmbH., Schloß Birlinghoven/Siegkreis

Aliphatische und alicyclische α,β - und β,γ -ungesättigte Carbonsäureamide bilden in Gegenwart von Raney-Kobalt, Kobalsalzen und Kobaltcarbylen mit Kohlenmonoxyd bei 160 bis 280 °C und 100 bis 300 atm in Ausbeuten von 65–95 % Succin- oder Glutarimide. Acrylamid z. B. ergibt Succinimid in 81 % Ausbeute.



Bei längerkettigen Carbonsäureamiden tritt teilweise Isomerisierung ein. So entsteht aus Crotonamid neben 68 % α -Methylsuccinimid 19 % Glutarimid. Alicyclische ungesättigte Carbonsäureamide reagieren zu bicyclischen Imiden.



Cyclohexen-carbonsäureamid gibt Hexahydro-phthalsäureimid in 91 % Ausbeute.

Eingegangen am 19. März 1962 [Z 239]

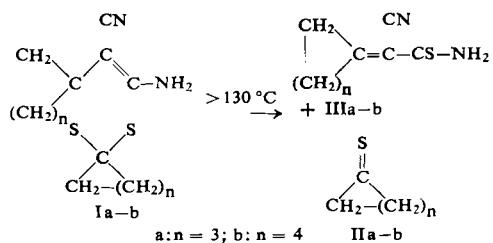
Einfache Synthese monomerer Thioketone

Schwefel-Heterocyclen, X [1]

Von Prof. Dr. Roland Mayer und Dipl.-Chem. J. Jentzsch

Institut für Organische Chemie der T. U. Dresden

Die uns jetzt präparativ sehr einfach zugänglichen geminalen Dithiole [2] reagieren nahezu quantitativ mit Malonsäuredinitril zu den neuartigen 1,3-Dithia-cyclohexenen-(4) [1] (Ia-b). Diese zerfallen oberhalb ihres Fp vollständig in das jeweilige Thioketon (IIa-b) und in das entsprechende Thiosäureamid (IIIa-b).



Die relativ unbeständigen, monomeren, tiefroten und unangenehm riechenden Thioketone werden abdestilliert, wobei sie sofort in hoher Reinheit mit 70–90-proz. Ausbeute anfallen. Das bei 56 °C/11 Torr siedende Cyclopentanthion (IIa) wird aus Ia (Fp 105–107 °C) bei 130 °C, das bei 74 °C/11 Torr destillierende Cyclohexanthion (IIb) aus Ib (Fp 118 °C) bei 135 °C erhalten.

Durch Analyse, Derivate, Spektren und Folgereaktionen wurden die Thioketone und die Thioamide charakterisiert. Das IR-Spektrum von IIa stimmte mit einem von uns auf andrem Wege [3] erhaltenen Cyclopentanthion überein.

Die hier im Prinzip geschilderte Spaltung ist in weiten Grenzen variabel und von uns bearbeitet. Die spektralen Daten der nunmehr zugänglichen monomeren Thioketone und deren Eigenschaften werden ausführlich anderenorts beschrieben.

Eingegangen am 9. März 1962 [Z 234]

- [1] IX. Mitteil.: J. Jentzsch u. R. Mayer, J. prakt. Chem., im Druck.
 [2] J. Jentzsch, J. Fabian u. R. Mayer, Chem. Ber., im Druck.
 [3] R. Mayer u. P. Barthel, Chem. Ber. 93, 428 (1960); nachgearbeitet und strukturell gesichert: G. Wenschuh, Dissertation T. U. Dresden, noch nicht abgeschlossen.

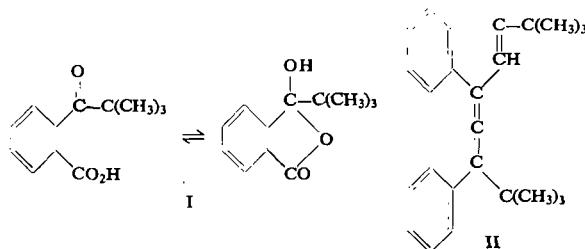
Zur Struktur optisch-aktiver Kumulene [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Bernhard Schulz

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

Aus dem in der Literatur als 1,5-Di-tert.-butyl-1,5-diphenyl-pentatetraen [2] beschriebenen Kohlenwasserstoff (Fp 100 bis 101 °C) haben wir durch oxydative Abbau o-Trimethylacetyl-benzoësäure (I) erhalten. Diese Ketosäure vom Fp

119 °C (Mischprobe, IR-Spektren) ließ sich auch aus Phthaläureanhydrid und tert.-Butyl-magnesiumbromid in guter Ausbeute gewinnen.



Der genannte Kohlenwasserstoff ist demnach ein unter Cyclisierung entstandenes Isomeres des erwarteten Kumulens; sehr wahrscheinlich [3] das Indenderivat II.

Mit Formel II vereinbar sind die Aufnahme von 3 Mol H₂ bei der katalytischen Hydrierung [2] und die starke IR-Bande bei 1940 cm⁻¹. Die Existenz optischer Antipoden [2] von Kumulenen des Typs II, deren Stabilität für Pentatetraene überraschend war [4], entspricht den Verhältnissen bei bekannten Allenen; sie bedeutet nicht eine experimentelle Verwirklichung der Voraussage von J. H. van't Hoff, wonach geeignet substituierte Pentatetraene in einer α - und β -Form existieren sollten.

Eingegangen am 20. März 1962 [Z 243]

[1] Über Kumulene, XIV.–XIII. Mitt.: R. Kuhn u. H. Fischer, Chem. Ber. 94, 3060 (1961).

[2] M. Nakagawa, K. Shingu u. K. Naemura, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 22, 802.

[3] Vgl. dazu K. Brand et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1987 (1921); 54, 2007 (1921); 57, 846 (1924); J. prakt. Chem. 115, 335 (1927); 115, 351 (1927).

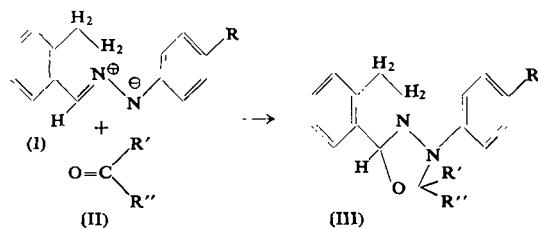
[4] Bis heute ist noch kein monomeres Pentatetraen erhalten worden; vgl. R. Kuhn u. H. Fischer, Chem. Ber. 92, 1849 (1959); R. Kuhn, H. Fischer u. F. A. Neugebauer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Synthese von 1,3,4-Oxidiazolidinen durch 1,3-Dipolare Addition von Azomethin-iminen an Carbonyl-Verbindungen

Von Dr. R. Grashey und cand. chem. K. Adelsberger

Institut für Organische Chemie der Universität München

Azomethin-imine der 3,4-Dihydro-isochinolin-Reihe (I) bilden mit Alkenen, Alkinen sowie CN- oder CS-Doppelbindungen 5-gliedrige Heterocyclen [1]. Mit Carbonyl-Verbindungen als Dipolarophilen erhält man in guten Ausbeuten 1,3,4-Oxidiazolidine (III) (Tabelle 1). Abkömmlinge dieses Ringsystems wurden bislang nicht beschrieben.



Zweckmäßig erzeugt man I in situ durch Dissoziation der Hexahydro-tetrazine IV bei 50–80 °C. Die Umsetzung gelingt mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden; unter den Ketonen reagierte Mesoxalester.

Saure Hydrolyse von III führt glatt zur Carbonyl-Verbindung II und dem I entspr. Hydrazoniumsalz. Die Addukte III sind thermolabil und zerfallen in Umkehrung ihrer Bildungsweise. So erhält man aus III (R = H; R' = C₆H₄p-NO₂; R'' = H) mit Phenylisocyanat bei 100 °C 94 % des Isocyanat-Addukts V. Die Einstellung eines Gleichgewichts III ⇌ I + II