

ZUSCHRIFTEN

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 (K_p 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 (F_p 145 °C) und ein 3,5-Dinitrobenzoat (F_p 78 °C) bildet.

Wir nehmen eine aromatische Struktur für Verbindung I (Kp 138–139 °C/12 mm; n_D²⁰ 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 m μ 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 Blätteraldehyden 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 Schmelzpunktterniedrigung 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.

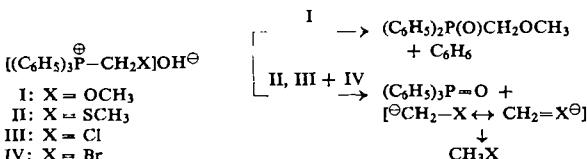
[4] Wurde in Form der o-Toluylsäure identifiziert.

Umlagerung und Abbau α -heterofunktionell substituierter Phosphoniumsalze

Von Dr. M. Schlosser

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

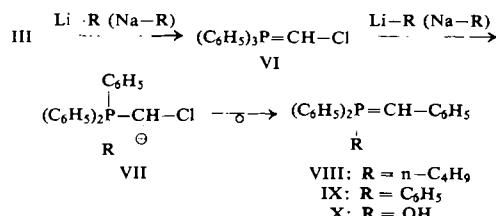
Beim Basenabbau von Phosphoniumsalzen zu Phosphinoxiden wird der als Anion stabilste Ligand, beim Methoxy-methyl-triphenyl-phosphonium-chlorid (I) [1] ein Phenyl-Rest, abgespalten [2]. Der aliphatische Rest wird jedoch als Anion stabilisiert und daher bevorzugt eliminiert, wenn an die Stelle des Sauerstoffs (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, intra-anionische 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. E. Korte

**Shell Grundlagenforschung - GmbH., Schloß Birlinghoven/
Siegkreis**

Aliphatische und alicyclische α , β - und β , γ -ungesättigte Carbonsäureamide bilden in Gegenwart von Raney-Kobalt, Kobaltsalzen und Kobaltcarbonylen mit Kohlenmonoxid 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.

