

Hilfe eines Glasstabes durch den ziemlich weiten Hals des Trichters hindurchgedrückt werden. Bei der Berührung mit dem Glasstab (statische Elektrizität?) detonierte das Tropylium-perchlorat. Durch die Wucht der Explosion wurden die Tischplatte und die darunter befindlichen Lösungsmittelflaschen zertrümmert. Die herausgeschleuderten Lösungsmittel verursachten einen Brand. Eine nach der Explosion bekanntgewordene Publikation von A. P. ter Borg et al. (Shell Laboratories, Amsterdam) [1] erwähnt im experimentellen Teil die explosive Natur des Tropylium-perchlorates. Da die unscheinbare Notiz, die auf Beobachtungen von A. Dreiding (Universität Zürich) basiert, ungelesen bleiben könnte, erachten wir es als notwendig, ausdrücklich auf die Gefährlichkeit dieser Substanz hinzuweisen.

Eingegangen am 25. Mai 1962 [Z. 292]

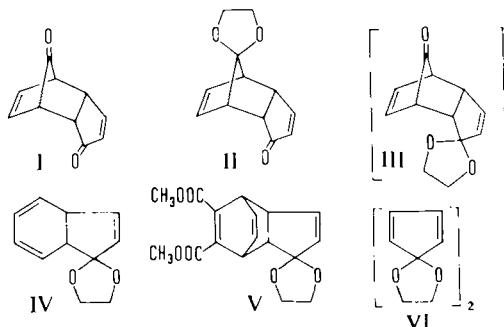
[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 164 (1962).

Cyclopentadienon-äthylenketal

Von Prof. Dr. E. Vogel und cand. chem. E.-G. Wyes

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Cyclopentadienon [1] dimerisiert bereits im Entstehungszustand bei 5°C in nicht umkehrbarer Reaktion zu I (endo-Konfiguration [2]). Umsetzung von I mit überschüssigem Äthylenglykol in Benzol gibt das Monoketal II, Fp 94–95°C (Rohausb. 94%); die Lage der Ketogruppe folgt aus den UV- und IR-Spektren. Unterwirft man II bei 400°C im Vakuum

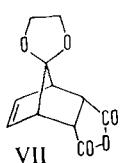


der Pyrolyse, so wandelt es sich unter Verlust von Kohlenoxyd nahezu quantitativ in das Äthylenketal (IV) des unbekannten 8,9-Dihydroindenons um. IV zeigt das für 8,9-Dihydroinden [3] typische UV-Spektrum; bei der katalytischen Hydrierung nimmt es drei Mole Wasserstoff auf.

Wir nehmen an, daß bei der Pyrolyse von II in Analogie zu der von Woodward und Katz [4] entdeckten reversiblen Cope-Umlagerung von α -1-Hydroxy-dicyclopentadien in syn-8-Hydroxy-dicyclopentadien primär III entsteht. Für III ist unter den Pyrolysebedingungen ein durch das thermische Verhalten von I vorgezeichneter Zerfall in Kohlenoxyd und das Endprodukt IV vorauszusehen.

IV reagiert mit Maleinsäureanhydrid bereits bei Zimmertemperatur (Fp des Adduktes 151°C). Auch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester setzt es sich leicht um, wobei man V erhält (Fp 72–73°C, Ausb. 90%). Das bei der thermischen Spaltung von V bei 160°C nach Alder-Rickert gebildete Cyclopentadienon-äthylenketal erwies sich als wesentlich reaktionsfähiger als vermutet und konnte ähnlich dem Cyclopentadienon nur in Form seines Dimeren (VI, Fp 92°C, Ausb. 72%) gefäßt werden [5]; wie aus der Hydrolyse zu I hervorgeht, besitzt es ebenfalls endo-Konfiguration.

Bei der Pyrolyse von V in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (50% Überschuß) gelang es, das Cyclopentadienon-



äthylenketal als Maleinsäureanhydrid-Addukt (VII) abzufangen (Fp 148–149°C, Ausb. 73%).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z. 286]

[1] C. H. DePuy u. C. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 82, 631 (1960); K. Hafner u. K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961).

[2] Der Konfigurationsbeweis von I gelang durch katalytische Hydrierung zum 1,8-Diketo-tetrahydro-dicyclopentadien und dessen Wolff-Kishner-Reduktion zum endo-Tetrahydro-dicyclopentadien.

[3] K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954); E. Vogel, Angew. Chem. 73, 548 (1961).

[4] Tetrahedron 5, 70 (1959).

[5] Dimeres Cyclopentadienon-äthylenketal wurde inzwischen auch von C. H. DePuy, B. W. Ponder u. J. D. Fitzpatrick, Angew. Chem. 74, 489 (1962), gewonnen. Nach Übereinkunft mit Prof. DePuy werden beide Synthesen gleichzeitig veröffentlicht.

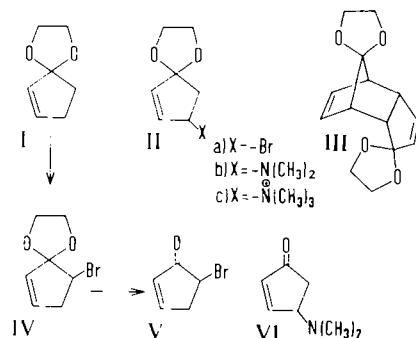
Cyclopentadienon-äthylenketal

Von Prof. Dr. C. H. DePuy, Dr. B. W. Ponder und J. D. Fitzpatrick

Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa (USA)

Cyclopentadienon [1] läßt sich offenbar nicht in monomerer Form fassen. Es bestand aber Grund zu der Annahme, daß Cyclopentadienon-äthylenketal als Monomeres erhalten werden können.

Zu dessen Synthese wurde Cyclopentenon-äthylenketal (I) [2] zunächst mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Je nach den Reaktionsbedingungen entstanden verschiedene Produkte. In Gegenwart eines Radikalbildners



(Azobisisobuttersäuretrifluorid) erhielt man das erwartete 4-Brom-cyclopentenonketal (IIa). Dieses Allylhalogenid liefert mit Dimethylamin (IIb) (Ausb. bezogen auf I 64%). – Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Inhibitors (Di-tert.-butyl-p-kresol) und von HBr bildete I dagegen, wahrscheinlich nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus [3], 5-Brom-cyclopentenonketal (IV). Letzteres Bromid reagiert nicht mit Dimethylamin und hydrolysiert leicht zum 5-Bromcyclopentenon (V).

Hofmann-Eliminierung von IIc gibt unter den verschiedensten Bedingungen stets das Dimere III des Cyclopentadienon-äthylenketals (Fp 92°C). Das Dimere ist außerordentlich stabil und konnte nicht in das monomere Ketal gespalten werden. Offensichtlich ruft der induktive Effekt der Sauerstoffatome einen Elektronenmangel im Cyclopentadienring her vor [4].

Hydrolyse des 4-substituierten Aminoketals IIb führt zu 4-Dimethylamino-cyclopentenon (VI).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z. 287]

[1] C. H. DePuy u. C. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 82, 631 (1960); K. Hafner u. K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961); C. H. DePuy, M. Isaks u. K. L. Eilers, Chem. and Ind. 1961, 429.

[2] H. W. Wanzlick et al., Chem. Ber. 88, 69 (1955).

[3] A. Marquet et al., C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 248, 984 (1959).

[4] C. H. DePuy u. E. F. Zaweski, J. Amer. chem. Soc. 81, 4920 (1959).