

rasch. Unterbricht man dagegen die Elution für einige Zeit, dann kann es auch mit stärker wirksamen Lösungsmitteln nicht mehr eluiert werden, sondern haftet irreversibel. Dieser Vorgang ist mit einer Farbänderung verbunden. Die Sorptionsisotherme von Benzochinon an Polycaprolactam läßt eine Sättigung des Polyamids

bei Reaktion von einem Mol Benzochinon mit zwei Mol freier Aminogruppen erkennen. An acetyliertem Polycaprolactam ist z. B. eine saubere Trennung von fünf chinoiden und phenolischen Substanzen erreicht worden [24] (Abb. 4).

Eingegangen am 27. September 1962 [A 285]

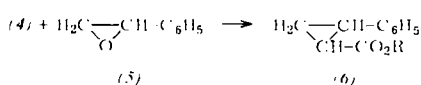
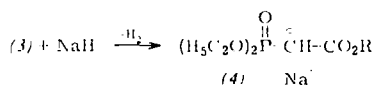
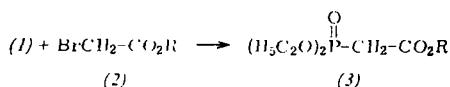
ZUSCHRIFTEN

Partiell asymmetrische Synthese der 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure

Von Dipl.-Chem. István Tömösközi

Forschungslaboratorium für Stereochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn)

Phosphor-ylene, Phosphonat-carbanionen und Phosphin-oxyl-carbanionen geben mit Epoxyden trans-Cyclopropan-Derivate neben Phosphinoxyden, Phosphat bzw. Phosphinat. Nach Wittig [1] ist der Reaktionsmechanismus ähnlich wie bei der Umsetzung von (–)-Menthoxycarbonylmethylphosphonsäure-diäthylester (3a) mit 4-Alkylcyclohexanon [2]. Zur Darstellung von Cyclopropan-Derivaten sind die Phosphonat-carbanionen am besten geeignet. Alkylphosphonsäure-ester mit einer elektronenanziehenden Gruppe (z. B. COOR) in α-Stellung können mit Alkoxyden oder Natriumhydrid leicht metalliert werden. (3a) und (–)-2-Octyl-oxycarbonyl-methylphosphonsäure-diäthylester (3b) wurden in guter Ausbeute aus Triäthylphosphit (1) und den Bromessigestern (2a) bzw. (2b) hergestellt; ihre saure Hydrolyse lieferte die gleiche Phosphonoessigsäure ((3c), C₂H₅=H).



(a), R = (–)-Menthyl; (b), R = (–)-2-Octyl; (c), R = H.

(3a) und (3b) geben mit NaH in 1,2-Dimethoxyäthan die Carbanionen (4a) bzw. (4b). Sie liefern mit Styroloxyl (5) (4 h, 70°C) die Cyclopropan-Derivate (6a) bzw. (6b) mit 40–42% Ausbeute. Alkalische Verseifung führte in beiden Fällen zum (+) (6c).

Reaktion	(6c) [α] _D	optische Reinheit [3] [%]
(4a) + (5)	+ 16,5° + 17,5°	6,1 6,5
(4b) + (5)	+ 12,0° + 15,2°	4,45 5,07

Die (6a) und (6b) enthaltenden Reaktionsgemische wurden sogleich alkalisch verseift. Die Säuren (6c) zeigten fast die gleichen [α]_D-Werte wie die Säuren aus gereinigten Estern. Authentischer (±)trans-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(–)-menthylester oder -(–)-2-octylester ist durch Acylierung von (–)-Menthol bzw. (–)-2-Octanol mit (±)trans-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-chlorid [4] in siedendem CHCl₃

leicht zugänglich. Alkalische Verseifung ergab optisch inaktives (6c). Somit kann eine partielle Verseifung, die für die Rotation verantwortlich wäre, ausgeschlossen werden (vgl. hierzu auch [3]).

Eingegangen am 28. Januar 1963 [Z 442]

[1] G. Wittig, W. Böll u. K.-H. Krück, Chem. Ber. 95, 2514 (1962).

[2] I. Tömösközi u. G. Jancsó, Chem. and Ind. 1961, 2085.

[3] I. Tömösközi, J. org. Chemistry, im Druck.

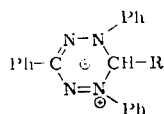
[4] R. S. Ratney u. J. English, jr., J. org. Chemistry 25, 2213 (1960).

Über auffallend stabile N-haltige Radikale

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und H. Trischmann

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

Durch Methylierung und gleichzeitige bzw. anschließende Dehydrierung (z. B. mit Luftsauerstoff) haben wir aus dem roten Triphenylformazan ein tief grünes paramagnetisches Radikal C₂₀H₁₇N₄ ((1), Ausb. 80%) erhalten, das metallisch glänzende, nahezu schwarze Prismen bildet. Das ESR-Spektrum (K. H. Hausser) zeigt neun Linien, wie es der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier nahezu gleichwertigen N-Atomen entspricht. Mit Benzylbromid bzw. p-Brom-benzylbromid wurden (2) bzw. (3) erhalten (Ph = Phenyl):

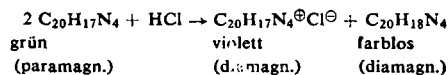


(1) (R = H): Fp = 142–143 °C

(2) (R = Phenyl): Fp = 180–181 °C

(3) (R = p-Brom-phenyl): Fp = 198–199 °C

Während vergleichbare cyclische Radikale schon durch Luft oder verd. Essigsäure in der Kälte zersetzt werden [1], kann (1) mit Mineralsäuren behandelt, mit Eisessig oder konz. Methylat-Lösung lange gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Mit H⁺ erhält man die violetten Kationen ((1) ohne ⊖), die diamagnetisch sind:



Da die Leukoverbindung C₂₀H₁₈N₄ autoxydabel ist, steigt nach Ansäuern einer grünen Lösung des Radikals die Absorptionsbande der violetten Lösung bei Zutritt von Luft auf den doppelten Betrag an. Sofort und quantitativ entstehen die kristallisierenden violetten Salze, wenn man z. B. die grüne Lösung von (1) in Benzol mit Brom oder Jod versetzt.

Mit Valenzstrichen und der Oktett-Regel läßt sich, obwohl man verschiedene mesomere Formen schreiben kann, die hohe Stabilität und Bildungsfreudigkeit der grünen Radikale (Verdazyle) kaum erklären, da in jedem Fall die CH₂-Gruppe von (1) eine „Unterbrechung der Konjugation“ be-