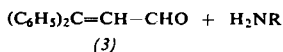
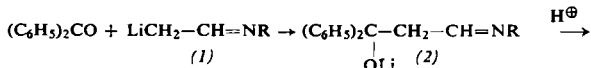


Ausgangsverbindung statt des Aldehyds seine Schiffsche Base wählt und diese mit Lithium-diäthylamid in Äther metalliert, wird unter milden Bedingungen eine Selbstaddition vermieden, und die metallorganische Verbindung (1) läßt sich glatt an Benzophenon zu (2) anlagern. Die saure Hydrolyse von (2) führt in guter Ausbeute zum ungesättigten Aldehyd (3).



Als besonders geeignet und verallgemeinerungsfähig erwies sich die folgende Arbeitstechnik: Für die Herstellung der Schiffschen Basen wurde Cyclohexylamin verwendet und als Metallierungsmittel Lithium-diisopropylamid. Das in 92-proz. Ausbeute anfallende wohlkristallisierte Addukt (2) (Fp = 127–128 °C) ließ sich in 81-proz. Ausbeute (bez. auf Addukt) bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zum β -Phenyl-zimtaldehyd (3) (Fp = 45–46 °C) abwandeln.

Da die Aldoladdukte regelmäßig kristallisieren, kann die saure Hydrolyse zur ungesättigten Carbonyl-Verbindung kontrolliert geschehen. Tabelle 1 orientiert über die Ausbeuten bei anderen gezielten Aldolkondensationen (Molverhältnis aller Reaktanten 1:1).

Tabelle 1. Ausbeuten bei den Aldolkondensationen.

Komponenten	(2) Ausb. [%]	Fp [°C]	(3)
$(C_6H_5)_2CO + C_2H_5-CH=NR$	91	82–83	
$(C_6H_5)_2CO + CH_3-CH=CH-CH=NR$	22	156–157	
$C_6H_5-CHO + CH_3-CH=NR$	94	79–80	77 % Zimtaldehyd (Kp ₁₂ = 117–120 °C)
$C_6H_5-CO-CH_3 + CH_3-CH=NR$	80	60–61	65 % β -Phenyl-crotonaldehyd (Kp ₁₃ = 125–130 °C) + 22 % Methylstyrol
β -Jonon + $CH_3-CH=NR$	80	46–47	42 % β -Jonyliden-acetaldehyd (Kp ₁₀ ⁻³ = 115–120 °C)
Cyclohexanon	92	62–62,5	58 % Cyclohexyliden-acetaldehyd (Semiacarbazon, Fp = 208–209 °C)

Bei Umsetzung von (1) mit Halogeniden (Molverhältnis 1:1) erhielt man abgewandelte Schiffsche Basen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausbeuten bei Halogenid-Umsetzungen.

Halogenid + (1)	Schiffsche Base	Kp [°C/12 Torr]	Ausb. [%]
CH ₃ I	CH ₃ -CH ₂ -CH=NR	62–63	51
C ₂ H ₅ I	C ₂ H ₅ -CH ₂ -CH=NR	80–82	69
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=NR	98–100	60
C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH=NR [*]		

[*] Wird mit verd. HCl zu Dihydro-zimtaldehyd (Kp₁₃ = 102–104 °C; Ausb. 51 %) gespalten.

Eingegangen am 27. März 1963 [Z 583]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

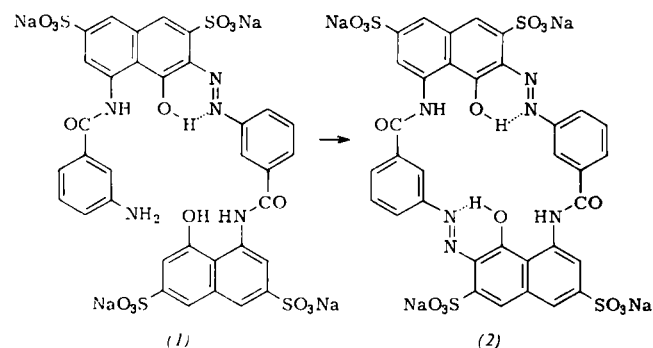
[1] Vgl. O. Bayer, *Houben-Weyl*, Bd. VII, Teil 1, S. 76 ff. (1954).
[2] G. Wittig, H.-J. Schmidt u. H. Renner, *Chem. Ber.* 95, 2377 (1962).

Ein makrocyclischer Azofarbstoff

Von Dipl.-Ing. J. Jarkovský und Dr. Z. J. Allan

Forschungsinstitut für organische Synthesen,
Pardubice-Rybitví, ČSSR

Wir fanden, daß sich ein cyclischer Azofarbstoff sogar in quantitativer Ausbeute bildet, wenn man Verbindungen mit geeigneten Längen der Gruppen und geeigneten Bindungswinkeln nach dem Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzip umsetzt. N-(3-Aminobenzoyl)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure [1] wurde mit der gleichen, aber diazotierten Verbindung in wäßriger NaHCO₃-Lösung gekuppelt. Die Azoverbindung (1) wurde mit NaCl gefällt und durch Kristallisation (Aceton/Wasser 1:9) gereinigt. Ein Millimol (1) wurde diazotiert und innerhalb 1 h bei 10 °C zu einer Lösung von 1,06 g Na₂CO₃ in 0,5 l Wasser zutropft. Dem Papierchromatogramm nach (Isoamylalkohol/Pyridin/Ammoniak 5 % 1:1:1) entstand fast ausschließlich die cyclische Disazoverbindung (2) (mit R_F = 0,07; R_F für (1) ist ähnlich) und nur Spuren polymerer Farbstoffe (R_F ≈ 0). Nach Einengen der Lösung auf ein Zehntel wurde das Produkt mit NaCl gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Wenn die zweite Kupplung in 50mal konzentrierter Lösung vorgenommen wird, sinkt die Ausbeute auf ca. 50 %; der Rest besteht aus Polymeren.



(2), rotbraune Nadeln (Tetrahydrat nach Trocknen bei 130 °C), löst sich in Wasser mit roter Farbe (Maxima bei 333 und 490 m μ). Bei der Hydrolyse von (2) mit 10-proz. Salzsäure werden eine oder beide NH-CO-Bindungen gespalten; es entstehen (3) bzw. (4). Bei der reduzierenden Spaltung mit Natriumdithionat bildet sich nur ein Produkt, die N¹-(3-Aminobenzoyl)-1,7-diamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure. Zum Unterschied von (1) reagiert (2) nicht mit Naphthalindiazonium-4-sulfosäure. (1), (3) und (4) sowie die polymeren Farbstoffe lösen sich mit bordeauxroter Farbe in Wasser.

Eingegangen am 19. August 1963 [Z 575]

[1] I. E. Balaban u. H. King, *J. chem. Soc. (London)* 1927, 3068

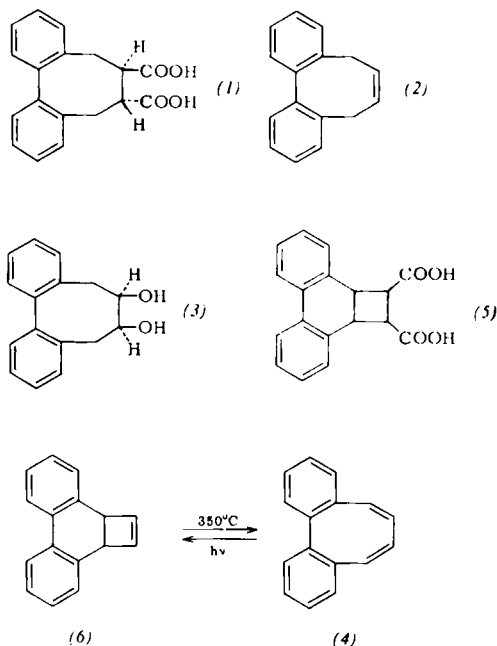
1.2.3.4-Dibenzo-cyclooctatetraen

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, Dr. W. Frass und
Dipl.-Chem. J. Wolpers

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

1.2.3.4-Dibenzo-cyclooctatetraen (4) stellten wir erstmals aus trans-1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3-dien-6.7-dicarbonsäure (1) [1] dar, die durch oxydative Bisdecarboxylierung mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Pyridin [2] zunächst in 1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien (2) umgewandelt wurde. Hydroxylierung von (2) mit Perameisensäure lieferte ein Gemisch von Glykolen, das hauptsächlich aus cis-1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3-dien-6.7-diol (3), (Fp = 169–170 °C), be-

stand [3]. Die cis-Konfiguration dieses Glykols ergibt sich aus seiner Identität mit der aus (2) und OsO_4 erhaltenen Verbindung. Für diese ungewöhnliche cis-Hydroxylierung mit Perameisensäure dürfte eine Nachbargruppenbeteiligung eines der aromatischen Kerne verantwortlich sein [4]. Das Glykol (3) wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid in sein Diacetat (Fp = 110–111 °C) übergeführt und dieses bei 550 °C im Vakuum pyrolysiert. Dabei erhielt man in 60-proz. Ausbeute (4), (Fp = 123–124 °C). Außer auf diesem Wege konnte (4) auch über sein Valenzisomeres (6) dargestellt



werden. Diese Verbindung (Fp = 171–172 °C) fällt in mäßiger Ausbeute an, wenn man auf die von dem Photoaddukt von Maleinsäureanhydrid an Phenanthren abgeleitete Säure (5) [5] unter den gleichen Bedingungen wie bei (1) Bleitetraacetat einwirken läßt. Kernresonanzspektrum und oxydativer Abbau zu Phenanthren-9.10-dicarbonsäure bewiesen die Struktur von (6). Die thermische Isomerisierung von (6) zu (4) erforderte die im Vergleich zur Spaltung einfacher Cyclobutene in Butadiene relativ hohe Temperatur von 350 °C. Hier bilden sich bereits in einer Ausweichreaktion Phenanthren und Acetylen [6]. Die Ursache für die bemerkenswerte thermische Stabilität von (6) ist augenscheinlich darin zu suchen, daß die Umlagerung von (6) in (4) der für die Cyclobuten-Butadien-Isomerisierung geltenden stereochemischen Regel, wonach cis-3.4-substituierte Cyclobutene selektiv 1.4-substituierte Butadiene mit cis-trans-Konfiguration liefern [7], zuwiderläuft. Bestrahlte man (4) mit UV-Licht, so bildete sich praktisch quantitativ (6) zurück [8].

Eingegangen am 19. August 1963 [Z 564]

[1] L. V. Dvorken, R. B. Smyth u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 80, 486 (1958).

[2] C. A. Grob, M. Ohta u. A. Weiss, Angew. Chem. 70, 343 (1958).

[3] Ein neben (3) isoliertes Glykol scheint trans-1.2.3.4-Dibenzocycloocta-1.3-dien-6.7-diol zu sein.

[4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957), postulierte eine solche Nachbargruppenbeteiligung zur Erklärung der solvolytischen Reaktivität des Tosylats von 1.2-Benzo-cycloocten-4-ol.

[5] D. Bryce-Smith u. B. Vickery, Chem. and Ind. 1961, 429.

[6] Vgl. dazu den Zerfall des Cyclobutenrings in eine Olefin- und eine Acetylenkomponente, G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963).

[7] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958); R. Criegee u. K. Noll, ibid. 627, 1 (1959).

[8] Für die photochemischen Versuche stellte uns Herr Professor G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr, freundlicherweise Apparaturen zur Verfügung, wofür an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

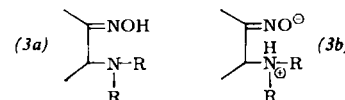
Cyclododecanonoxim und Cyclooctanoxim aus Cyclododecatrien bzw. Cyclooctadien

Von Dr. Horst Metzger

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Während die Addition von Nitrosylchlorid an Cyclododecatrien normalerweise zu einem Gemisch stellungsisomerer Bis(chlor-nitroso-cyclododecadiene) mit benachbarter Stellung des Chloratoms und der Nitrosogruppe führt [1], erhält man die strukturisomeren Chlor-oximino-cyclododecadiene (1) mit gleichfalls benachbarter Stellung der Substituenten durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclododecatrien in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Geht man von der trans-trans-cis-Verbindung aus, so wird vorzugsweise eine trans-Bindung angegriffen.

Völlig analog verhält sich Cycloocta-1.5-dien. Auch hier addiert sich unter Bildung von 1-Chlor-2-oximino-cycloocten



(2) nur eine Molekel Nitrosylchlorid. Beide α -Chloroxime lassen sich mit sek. Aminen in Nitrolamine (3a) oder (3b) überführen.

Die drucklose Hydrierung von (1) bei 40–50 °C z.B. in Methanol in Gegenwart von Edelmetall-Katalysatoren führt recht glatt zum Cyclododecanonoxim als Hauptprodukt. Als Katalysator eignet sich hierfür insbesondere Palladium; bei Verwendung von Platin kann überwiegend Cyclododecylamin entstehen.

Im Gegensatz hierzu erhält man aus (2) und auch aus α -Chlorcyclooctanoxim mit Palladium oder Platin ein Gemisch von Cyclooctanoxim und Cyclooctanon neben Cyclooctylamin, der Schiffschen Base aus Cyclooctylamin und Cyclooctanon und Spuren α -Aminoäthylcyclohexan.

Eingegangen am 23. August 1963 [Z 577]

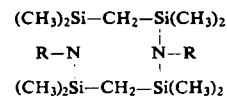
[1] DAS 1094741 (1959) Studienges. Kohle, Erf. E. Wilke, E. W. Müller u. J. Stedefeder. Bei dem von L. I. Zakharkin, Russ. Pat. 139317 (1960), angegebenen NOCl-Addukt handelt es sich nach unseren Ergebnissen um die dimere Nitrosoverbindung.

Aminosilane und Silazane mit Si—CH₂—Si-Gruppierung

Von Dr. K. Lienhard und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Department of Chemistry, Cambridge, Massachusetts (USA)

$\text{Br-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Br}$ (1) [1] reagiert mit NH_2R ($\text{R}=\text{H}$, CH_3) unter Bildung von Derivaten des 1.3.5.7-Tetra-sila-2.6-diazacyclooctans, eines neuen heterocyclischen Ring-systems:



$\text{R}=\text{H}$: $\text{Kp}_{3,5}=82-84^\circ\text{C}$; $\text{Fp}=35^\circ\text{C}$ (2)

$\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_3=97^\circ\text{C}$; $\text{Fp}=44-45^\circ\text{C}$ (3)

Die Verbindungen wurden durch Vakuumsublimation gereinigt. Sie werden durch Wasser und Alkohole rasch solvolysiert. (2) spaltet beim Erhitzen in Gegenwart von NH_4Br $2/3$ Mol NH_3 ab. (1) reagiert mit Methylamin bei -50°C zunächst unter Bildung von (4), welches während mehrstündigen Erhitzens auf Rückflußtemperatur CH_3NH_2 abspaltet und dabei teilweise zu (3) kondensiert.