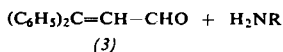
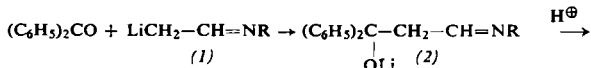


Ausgangsverbindung statt des Aldehyds seine Schiffsche Base wählt und diese mit Lithium-diäthylamid in Äther metalliert, wird unter milden Bedingungen eine Selbstaddition vermieden, und die metallorganische Verbindung (1) läßt sich glatt an Benzophenon zu (2) anlagern. Die saure Hydrolyse von (2) führt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

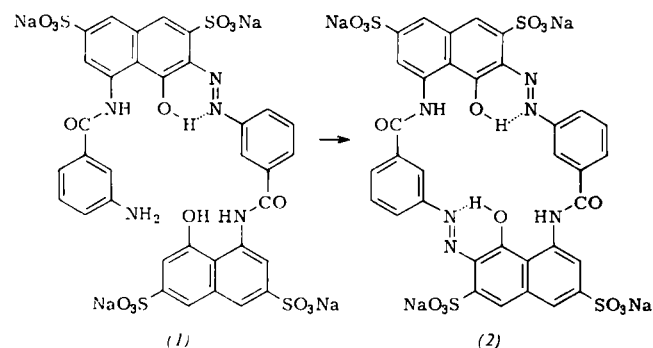
[1] Vgl. O. Bayer, *Houben-Weyl*, Bd. VII, Teil 1, S. 76 ff. (1954).
[2] G. Wittig, H.-J. Schmidt u. H. Renner, *Chem. Ber.* 95, 2377 (1962).

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-