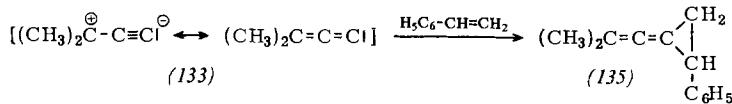
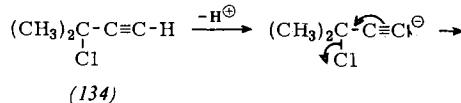


Reaktionen erhoben werden können [163], finden sich – soweit bisher bekannt – Carben-Reaktionen, wie Additionen an Mehrfachbindungen, bei  $\alpha$ -Eliminierungen der Olefine nur dann, wenn keine Isomerisierung durch Wandern eines  $\beta$ -Substituenten (H oder Aromat)

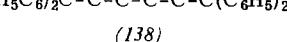
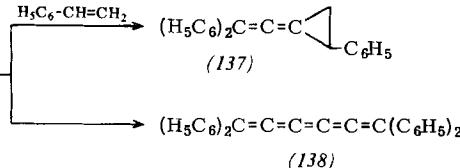
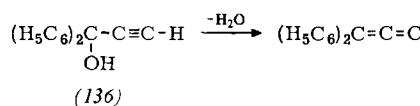
( $X-C \leftrightarrow ^\ominus X=C^\ominus$ ) erleichtert [166]. Unter den Olefinen haben Allencarbene eine entsprechende Stabilisierungsmöglichkeit. Wohl deshalb bildet sich (133) sehr leicht durch eine  $\gamma$ -Eliminierung bei der Einwirkung von Basen auf das Halogenpropin (134) [166a]; (133) lässt sich



möglich ist. Auch bei aliphatischen [164] und insbesondere Cyclopropyl-Verbindungen [165] haben 1,2-Verschiebungen den Vorrang und lassen sich vielfach besser als Reaktionen der metallorganischen Zwischenverbindung verstehen. Die Carben-Bildung wird – wie

mit Styrol in 48-proz. Ausbeute als Cyclopropan-Derivat (135) abfangen [167].

Das gleiche Produkt erhält man aus dem zu (134) isomeren 1,1-Dimethyl-3-chlorallen mit Kalium-tert.butanolat in Gegenwart von Styrol [168].



im Fall der Haloforme – durch Mesomeriestabilisierung des Elektronensextetts an Heterosubstituenten

[163] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 85, 99 (1963); H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1 (1962).

[164] W. Kirmse u. B.-G. v. Bülow, Chem. Ber. 96, 3323 (1963); W. Kirmse u. B. Graf v. Wedel, Angew. Chem. 75, 672 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).

[165] W. von E. Doering u. P. M. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 (1958); W. R. Moore, H. R. Ward u. R. F. Merritt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1963); W. R. Moore u. H. R. Ward, J. org. Chemistry 27, 4179 (1962); 25, 2073 (1960); W. M. Jones, M. H. Grasley u. W. S. Brey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2754 (1963); W. M. Jones, ibid. 82, 6200 (1960); L. Skatteböll, Chem. and Ind. 1962, 2146; Tetrahedron Letters 1961, 167; T. J. Logan, ibid. 1961, 173.

Analog geht aus (136) mit Acetanhydrid und Kaliumhydroxyd in absolutem Äther mit Styrol das Addukt (137) hervor [167], während ohne Abfänger ein Dimeres, Tetraphenylhexapentaen (138), gebildet wird [169].

Eingegangen am 6. April 1964 [A 400]

[166] J. Hine u. S. J. Ehrenson, J. Amer. chem. Soc. 80, 824 (1958).

[166a] G. F. Hennion u. D. E. Maloney, J. Amer. chem. Soc. 73, 4735 (1951); G. F. Hennion u. K. W. Nelson, ibid. 79, 2142 (1957).

[167] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 81, 2024 (1959); 83, 4990, 4997 (1961); V. J. Shiner u. J. W. Wilson, ibid. 84, 2402 (1962); F. Serratosa, Tetrahedron Letters 1964, 895.

[168] H. D. Hartzler, J. org. Chemistry 29, 1311 (1964).

[169] P. Cadiot, Ann. Chimie (13) I, 214 (1956).

## ZUSCHRIFTEN

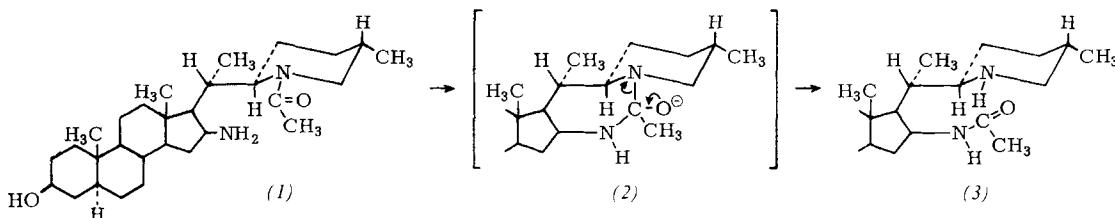
### 1,4-N $\rightarrow$ N'-Acylwanderung bei einem Diaminosteroid [1]

Von Dr. G. Adam und Dr. habil. K. Schreiber

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Intramolekulare N $\rightarrow$ N'-Acylwanderungen sind bisher nur bei einfachen Äthyldiamin-Derivaten [2] und an 3,8-Diazacyclo[3.2.1]octanen [3] beobachtet worden. Dabei handelte es sich ausschließlich um 1,2-Diamino-Verbindungen.

Wir fanden, daß (22R,25S)-16 $\beta$ -Amino-22,26-acetimino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (1) [4] bei 30-stündigem Erhitzen (geschlossenes Gefäß, 110 °C) mit 6,7 N HCl in absolutem Äthanol ein neues Aminosteroid (R<sub>F</sub> = 0,11) liefert, welches durch fraktionierte Kristallisation der Hydrochloride aus Methanol/Aceton von unverändertem (1) getrennt wurde. Das in 56-proz. Ausbeute gewonnene, schwerer lösliche neue Hydrochlorid vom Fp = 320 bis 323 °C (Zers.) hat dieselbe Zusammensetzung C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·HCl wie das Hydrochlorid von (1) vom Fp = 278 bis 281 °C (Zers.). Die freie Base zeigt einen Doppelschmelzpunkt (164–167 und 230–232 °C) sowie [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +26,8 °; im IR-Spektrum finden sich Banden bei 1550



und 1651 (sek. Amid), 3265 (sek. Amin), 3305 (sek. Amid), 3395 und 3450  $\text{cm}^{-1}$  (Hydroxyl). Daraus folgt, daß (1) durch äthanolische Salzsäure nicht zum Diamin verseift wird, sondern daß der Acetyl-Rest von den sekundären zur primären Amino-Gruppe unter Bildung von (3) wandert. Dies wird durch das Molekül-Massenspektrum des freien Amins (3) bestätigt.

Die Reaktion dürfte über einen siebengliedrigen cyclischen Übergangszustand (2) verlaufen. Sie wird sicherlich durch besondere sterische Verhältnisse im Bereich der beiden N-Atome ermöglicht, die zur räumlichen Nahestellung der beteiligten Reaktionszentren führen. Wie weit unterschiedliche Basizität oder Nucleophilie der beiden N-Atome von Einfluß sind, kann vorerst nicht entschieden werden. Bei Messungen der scheinbaren Aciditätskonstanten [5] von (1) und (3) wurde  $pK_{\text{MCS}}^* = 9,22$  bzw. 9,06, d. h. ein relativ geringer Basitätsunterschied, ermittelt. Versuche, mit Alkali oder durch thermische Behandlung die umgekehrte Acylwanderung (3)  $\rightarrow$  (1) zu erreichen, hatten keinen Erfolg.

Eingegangen am 16. November 1964 [Z 862]

[1] Solanum-Alkaloide, 57. Mitteilung. — 56. Mitteilung: G. Adam u. K. Schreiber, Z. Chem., im Druck.

[2] C. J. M. Stirling, J. chem. Soc. (London) 1958, 4351.

[3] G. Cignarella, E. Testa u. C. R. Pasqualucci, Tetrahedron 19, 143 (1963).

[4] G. Adam u. K. Schreiber, Z. Chem., im Druck. Die Verbindung hat  $F_p = 231$  bis  $233^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -23,3^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) und  $R_F = 0,17$  bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Merck). Entwicklung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 8:2$  (im Vol.-Verhältnis 1:1 mit 25-proz. Ammoniak geschüttelt); zur Sichtbarmachung dient Jodreagens.

[5] Für die Messungen danken wir Dr. W. Simon, Zürich.

zentrieren der ätherischen Esterlösung (die Ester sieden bei  $110^\circ\text{C}$  und höher) und Verkleinern des Teilungsverhältnisses vor der Kapillarsäule von 1:100 auf 1:10, oder noch kleiner, sind noch Mengen von  $10^{-12}\text{ g}$  und darunter zu erfassen. Abbildung 1 zeigt ein Gaschromatogramm.

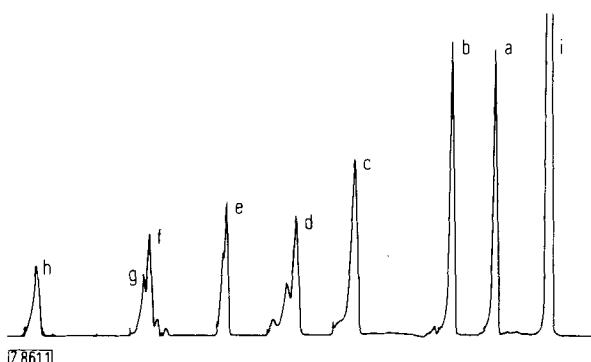


Abb. 1. Gaschromatogramm der Amylester von: a = Ameisensäure, b = Essigsäure, c = Propionsäure, d = iso-Buttersäure, e = n-Buttersäure, f = iso-Valeriansäure, g = 2,2,2-Trimethylsäure und h = n-Valeriansäure. i = Diäthyläther (Lösungsmittel).

Bei sechs Essigsäureanalysen mit Einwaagen von 100,5 bis 207,9 mg trat ein mittlerer Fehler von  $\pm 2,5\%$  auf; bei zehnmaligem Einspritzen von 207,0 mg Essigsäure wurden  $207,16 \pm 0,1\%$  wiedergefunden.

Eingegangen am 9. November 1964 [Z 861]

[1] Herrn E. Malek, Berlin, sei für die Ausführung der Analysen gedankt.

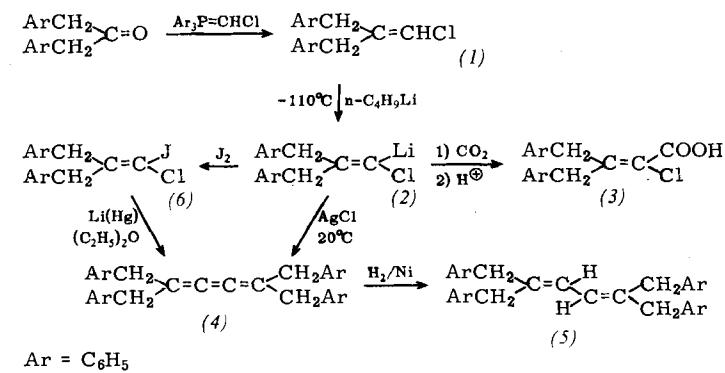
[2] Bei der Analyse biologischen Materials wird mit überschüssigem Amylalkohol verestert. Amylalkohol tritt als unsymmetrische Bande zwischen Essig- und Propionsäure auf und stört nicht.

### Tetrabenzyl-butatrien (1,6-Diphenyl-2,5-dibenzylhexa-2,3,4-trien) [1]

Von Doz. Dr. G. Köbrich und W. Drischel [1a]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Benzylkumulene sind wegen ihrer Polymerisationsneigung und Empfindlichkeit gegenüber Alkalien und Säuren durch keine bisher bekannte Kumulensynthese [2] zugänglich. Wir erhielten (4) auf folgendem Wege: Chlormethylenierung [3] von Dibenzylketon liefert in 55-proz. Ausbeute das isomerenfreie Chlorolefin (1) ( $K_p = 135-137^\circ\text{C}/0,2$  Torr;  $n_D^{20} = 1,5722$ ). Bei dessen Metallierung mit n-Butyl-lithium bei  $-110^\circ\text{C}$  [4] entsteht trotz acider Benzyl/Allyl-Wasserstoffe im Molekül nahezu ausschließlich die Vinylolithium-Verbindung (2), wie die in 92-proz. Ausbeute isolierte Säure (3) ( $F_p = 111^\circ\text{C}$ ) zeigt, deren Struktur wir unter anderem durch das Kernresonanzspektrum sicherten. Erwärmung von (2) in Gegenwart einer äquimolekularen Menge Silberchlorid auf Zimmertemperatur liefert reines (4) [Ausb.: 69%, bez. auf (1)]. Die Verbindung ( $F_p = 121-122^\circ\text{C}$ ) ist in fester Form



Wegen der bei biochemischen Untersuchungen zu erwartenden sehr geringen Substanzmengen wurde der Flammenionisationsdetektor benutzt. Detektorempfindlichkeit: X:4 und R:1. Temperatur des Einspritzblockes, der Detektorzuleitung und des Vergleichsgasaustrittes:  $300^\circ\text{C}$ .

Registriergerät: Elektronenkompensograph der Firma Siemens, mit einem Schreibervorschub von 1 cm/min. Es lassen sich bei Ausnutzung der vollen Apparateempfindlichkeit noch Säuremengen von  $0,1\text{ ng}$  ( $10^{-10}\text{ g}$ ) nachweisen. Durch Kon-