

oder säulenchromatographisch mit Äthylacetat auf Kieselgel trennen.

2,4-Dinitrophenyl- β -D-galaktosid und - α -L-arabinosid werden von β -Galaktosidase aus *E. coli* rasch gespalten. Auch 2,4-Dinitrophenyl- β -D-glucosid ist ein – wenn auch sehr

[1] H. G. Latham jr., I. R. E. L. May u. E. Mosettig, J. org. Chemistry 15, 884 (1950).

[2] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita u. W. W. Wells, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).

schlechtes – Substrat der kristallisierten β -Galaktosidase. 2,4-Dinitrophenyl- α -D-galaktosid ist nur Substrat der α -Galaktosidase aus Kaffeebohnen. Verdünntes Alkali hydrolysiert spontan alle in der Tabelle aufgeführten Verbindungen.

Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 993]

[3] W. A. Bonner, J. Amer. chem. Soc. 70, 770, 3491 (1948); F. Weygand u. H. Ziemann, Liebigs Ann. Chem. 657, 179 (1962).

[4] W. Koenigs u. E. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 957 (1901).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Cyclopropane und Cyclobutane durch Umlagerungen ungesättigter Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 26. Februar 1965

Während offenkettige Homoallyl-Verbindungen glatt zu Cyclopropylmethyl-Verbindungen isomerisieren, sind die Ausbeuten bei cyclischen Homoallyl-Verbindungen geringer. Die primär gebildeten Homoallyl-Kationen stabilisieren sich hier teilweise durch Hydridverschiebung. So isomerisiert Cyclohexen-4-yltosylat bei der Acetolyse nur zu 10% zu den stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hex-2-ylacetaten. Cyclopenten-4-ylsulfonate geben bei der Hydrolyse nur 40% Cyclopenten-4-ol, aber 60% Cyclopenten-3-ol. Auch die nach einem S_N1 -Mechanismus verlaufende Umsetzung des 4-Brom-cyclopentens mit Ag_2O in Wasser führt nicht zu einer bicyclischen Verbindung. Die Reduktion des Cyclopenten-4-yl-sulfonats mit $LiAlH_4$ lieferte dagegen 4% Bicyclopantan, neben anderen Kohlenwasserstoffen.

Die 2-(Cyclohexen-1-yl)-äthyl-sulfonate (1a) lagern unter Hydrolysebedingungen, das 2-(Cyclohexen-1-yl)-äthylamin (1b) bei der Desaminierung mit salpetriger Säure, sowohl in das Spiro[2.5]octan-4-ol (2) als auch in das Bicyclo[4.2.0]octan-1-ol (3) um, beide Alkohole können so in hoher Ausbeute gewonnen werden. 2-(Cyclopenten-1-yl)-äthylamin und

Allene wie (5) ($X = O-SO_2-R$; $-NH_2$) lagern bei Solvolysereaktionen ebenfalls leicht und in guten Ausbeuten zu Cyclopropanverbindungen um. Die einer Homoallylumlagerung vergleichbare Reaktion führt zu Alkyl-cyclopropylketonen (6). In stark ionisierenden Lösungsmitteln lassen sich auch Acetylene wie (7) cyclisieren, wobei u.a. Cyclobutanone (8) entstehen.

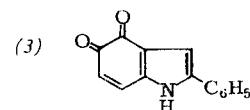
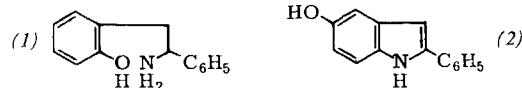
[VB 919]

Neue Umsetzungen in der Chinon- und Heterocyclen-Reihe

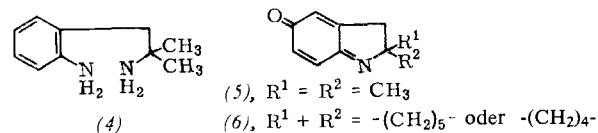
H.-J. Teuber, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 8. April 1965

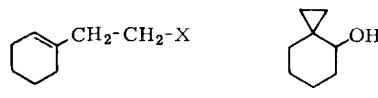
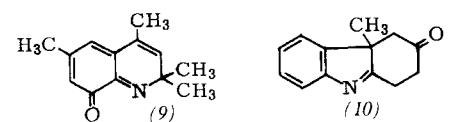
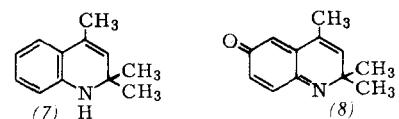
α -Hydroxyphenyläthylaminderivate ergeben bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat 5-Hydroxyindole, aus denen durch weitere Oxydation α -Chinone entstehen. Beispielsweise geht (1) über die isolierbare Zwischenstufe (2) zu 80% (Gesamtausbeute) in das rotviolette 2-Phenylindol-4,5-chinon (3) über [1].



Ist C-2 des zu bildenden Indolkerns wie in (4) disubstituiert, so erhält man gelbe, cyclische Chinonimine (5), (6).

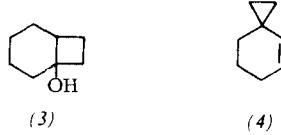


2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (7) [2] liefert ebenfalls ein gelbes α -Chinonimin (8), an dessen Stelle bei blockierter α -Stellung ein rotes α -Chinonimin, z. B. (9), erscheint.



(1a): $X = O-SO_2-R$

(1b): $X = NH_2$



Cyclopenten-1-yl-toluolsulfonat geben dagegen bei der Desaminierung bzw. Hydrolyse überwiegend Bicyclo[3.2.0]heptan-1-ol. Derivate des Bicyclo[4.2.0]octan-1-ols (3) zeigen ein ungewöhnliches Verhalten: so liefert das α -Nitrobenzoat sowohl bei der Pyrolyse wie bei der Eliminierung mit starken Basen überwiegend Spiro[2.5]oct-4-en (4).

