

W. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; R. E. Rincock u. J. I. Wells, J. org. Chemistry 29, 965 (1964).

[2] E. Müller et al., Z. Naturforsch. 15b, 753 (1960); Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963); 662, 38 (1963); 675, 63 (1964); Tetrahedron Letters 1963, 1047, 1501; 1964, 1525.

[3] W. Kirmse u. R. B. Hager, unveröffentlichte Versuche mit cis- und trans-1,4-Dichlorbut-2-en; vgl. W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 3 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 3 (1965).

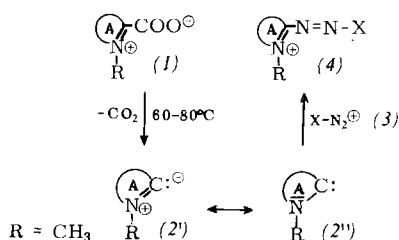
[4] V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 627, 22 (1960); J. N. Bradley u. A. Ledwith, J. chem. Soc. (London) 1961, 1495.

Nucleophile Carbene aus heterocyclischen N-Methyl-Betainen

Von Dr. H. Quast und E. Frankenfeld

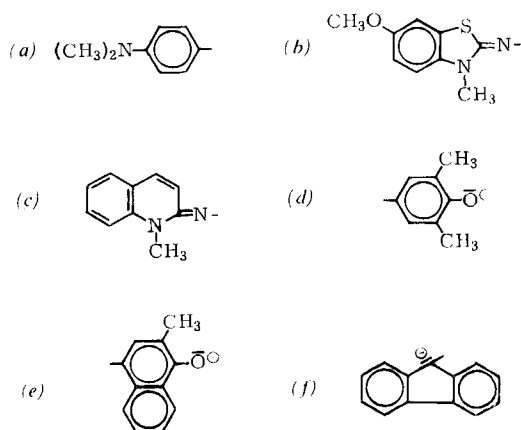
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Wie wir fanden, spalten die Betaine (1u), (1v) und (1w) mit den Heterocyclen A = 2-Pyridin [2], 2-Chinolin [3], 1-Isochinolin [4] schon beim Erwärmen auf 40–80 °C in einem aprotischen Lösungsmittel CO₂ ab. Die gebildeten Ylide (2) [1] lassen sich durch N-Elektrophile (3) zu den farbigen Verbindungen (4) abfangen.



X-N ₂ [⊕]	Molverh. (3):(1)	Ausb. [%] (in N-Methylpyrrolidon) an (4) aus:		
		(1u) bei 80 °C	(1v) bei 60 °C	(1w) bei 60 °C
(3a)	1,3:1	11	55–60 [5]	45
(3b)	2:1	26	55	79
(3c)	2:1	—	56	—
(3d)	2:1	—	12–18	—
(3e)	2:1	—	11–17	—
(3f)	3:1	—	1	—

Substituenten X der Verbindungen (3) und (4):



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist offenbar die Decarboxylierung, da die Geschwindigkeit der CO₂-Entwicklung durch die Natur der Elektrophile (3) nicht beeinflusst wird. Dagegen sind die Ausbeuten an (4) in charakteristischer Weise von der Reaktivität des Abfangreagens abhängig.

Die Betaine (1x), (1y) und (1z) mit den Heterocyclen A = 4-Pyridin [2], 4-Chinolin [6] und 3-Isochinolin [4] haben um

50–100 °C höhere Zersetzungspunkte als (1u), (1v) und (1w). Sie geben unter den oben genannten Bedingungen mit (3a) und (3b) keine Farbstoffe (4). Die größere Stabilität von (1x) steht in Übereinstimmung mit kinetischen Versuchen [7], wonach sich die Decarboxylierungsgeschwindigkeiten der 2-, 3- und 4-Pyridin-Betaine (bei 196 °C in Äthylenglykol mit 5 % Chinolin) wie 1600:2,8:1 verhalten. Zur Deutung dieses Befundes wurden die Stabilisierung von (2) durch einen induktiven Effekt des Stickstoffs und die gegenseitige räumliche Behinderung der Carboxyl- und Methylgruppe im Grundzustand von (1) angenommen [7]. Der Vergleich von (1v) und (1w) mit (1z) zeigt jedoch, daß die Stabilität des Ylids (2), und damit die Aktivierungsenergie der Decarboxylierung, mit der Bildung einer energiearmen Grenzstruktur (2'') zusammenhängt.

Eingegangen am 28. Mai 1965 [Z 1000]

[1] Zu (2') analoge nucleophile Carbene oder Ylide der Benzthiazol- (R = CH₃, C₂H₅) sowie der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinreihe (R = H) sind bereits durch Abfangreaktionen nachgewiesen worden: H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); Chem. Ber., im Druck; H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964); R. B. Brown, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 5, 131 (1951).

[2] E. M. Kosower u. J. W. Patton, J. org. Chemistry 26, 1318 (1961).

[3] W. H. Mills u. F. M. Hamer, J. chem. Soc. (London) 121, 2011 (1921).

[4] Dargestellt in Anlehnung an [2, 3].

[5] S. Hünig u. H. Nöther, Liebigs Ann. Chem. 628, 69 (1959).

[6] W. H. Mills u. R. S. Wishart, J. chem. Soc. (London) 117, 587 (1920).

[7] P. Haake u. J. Mantecón, J. Amer. chem. Soc. 86, 5230 (1964).

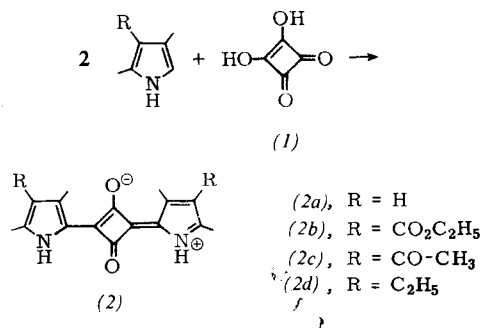
Von der Quadratsäure abgeleitete Cyclotrimethinfarbstoffe

Von Prof. Dr. A. Treibs und Dipl.-Chem. K. Jacob

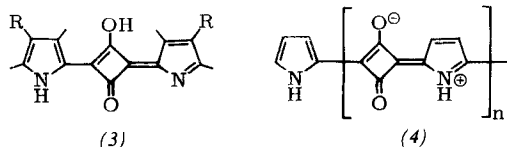
Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

1,2-Dihydroxycyclobutendion (Quadratsäure) (1) [1, 2] läßt sich mit hochreaktiven Pyrrolen [3] zu rotvioletten Farbstoffen kondensieren, die früher erhaltenen Cyclotrimethinfarbstoffen [4] an die Seite zu stellen sind. Infolge des Säurecharakters der Quadratsäure, der auch in der Farbstoff-Brücke erhalten bleibt, sind die Farbstoffe innere Salze. (Die bisher bekannten Dipyrromethin- und -polymethinfarbstoffe sind dagegen Salze von Farbbasen).

Auf Grund ihrer Bildungsweise, Analyse, sowie IR- und UV-Absorptionsspektrum sollte den Farbstoffen die Betain-Konstitution (2) zukommen, die mesomerie-stabilisiert ist.



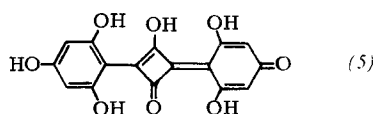
Insbesondere entspricht ihr Absorptionsspektrum in Lage und Extinktion der Salzform der Trimethin- und Cyclotrimethinfarbstoffe mit heterocyclischen Fünf- bis Achtringen [4, 5]. Die CO-IR-Banden liegen extrem langwellig (≈ 1620 cm⁻¹), was auf die besonderen Bindungsverhältnisse zurückzuführen



ist. Eine tautomere Form (3) kann noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; die gelben bis roten Lösungen in Alkalien sollten sich von (3) herleiten. Die entscheidende NMR-Messung war aus Löslichkeitsgründen noch nicht möglich. In alkoholischen Aminlösungen werden die Farbstoffe (2a) und (2b) mehr oder weniger rasch entfärbt. Bei (2a) handelt sich dabei um keine einfache Salzbildung, denn die Rückspaltung mit Säure vollzieht sich nur langsam.

Pyrrol selbst sowie N-Methylpyrrol und in beiden α -Stellungen unsubstituierte Pyrrole geben durch Polykondensation nur blaue bis blaugrüne unlösliche Polymere, wahrscheinlich gemäß Formel (4). Farbstoffe entstehen auch mit 2-substituierten Indolen, während Indol selbst Sekundärreaktionen liefert.

Phenole und Pyrrole haben viele gemeinsame Reaktionsweisen. So konnte auch Phloroglucin mit Quadratsäure in glatter Reaktion kondensiert werden. Dem tief rotviolett, gut kristallisierten Farbstoff sollte Konstitution (5) oder eine tautomere polare Form zukommen. Auf die p-chinoide Form



weisen die IR-Banden bei 1635 und 1585 cm^{-1} hin. Bei Methylierung oder Acetylierung verschwindet der Farbstoff-Charakter von (5). Ein Farbstoff entsteht auch mit Resorcin, während Phenol nicht reagiert und als Lösungsmittel für die beschriebenen Umsetzungen dienen kann.

Synthese von (2a):

2,4-Dimethylpyrrol wird mit Quadratsäure im Molverhältnis 2:1 in Alkohol bei 70 °C umgesetzt oder durch längeres Stehen in Gegenwart einer katalytischen Perchlorsäure-Menge. Die violetten Kristalle von (2a) werden nach Waschen mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther in 65-proz. Ausbeute erhalten und aus Chloroform umkristallisiert. Im Vakuum gibt (2a) bei 90 °C ein Mol Kristallwasser ab; Fp = 240–250 °C (Zers.); UV-Spektrum in CHCl_3 : $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^5$); IR-Spektrum in KBr: $\nu_{\text{NH}} = 3230 \text{ cm}^{-1}$ (s); $\nu_{\text{CO}} = 1635$ (sst), 1610 cm^{-1} (sst).

Synthese von (5):

Quadratsäure wird mit der zweifach molaren Menge Phloroglucin in der 20-fachen Menge Eisessig 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Der Farbstoff kristallisiert bereits in der Hitze und wird in 67-proz. Ausbeute erhalten und aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Fp = 340–345 °C (Zers.) [6]; IR-Spektrum in KBr: $\nu_{\text{OH}} = 3300\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$ (st); $\nu_{\text{CO}} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (st); $\nu_{\text{CO}} = 1585 \text{ cm}^{-1}$ (st). Beim Trocknen im Vakuum bei 95 °C wurde 1/2 Mol Kristall-Eisigsäure abgegeben.

Eingegangen am 8. Juni 1965 [Z 998]

[1] J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3480 (1959); 84, 2919 (1962).

[2] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 690 (1963).

[3] A. Treibs u. G. Fritz, Liebigs Ann. Chem. 611, 162 (1957).

[4] A. Treibs u. E. Herrmann, Liebigs Ann. Chem. 589, 207 (1954).

[5] A. Treibs u. R. Zimmer-Galler, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 318, 12 (1960).

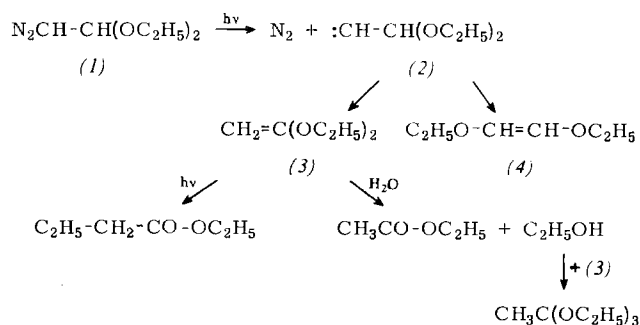
[6] Fp auf dem Block, nach A. Treibs u. R. Zimmer-Galler, Chem. Ber. 93, 2547 (1960).

Umlagerung von β -Alkoxyalkyl-carbenen

Von Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. M. Buschhoff

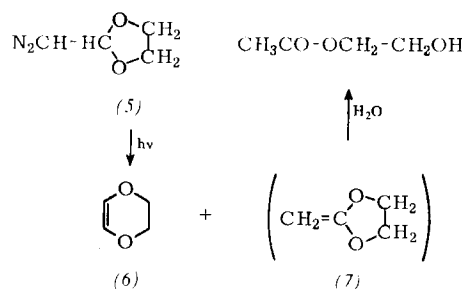
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Diazoacetaldehyd-diäthylacetal (1) konnten wir in Lösung durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs erhalten. Belichtung oder katalytische Zersetzung (Cu, CuCl) von (1) führt zu Keten-diäthylacetal (3) und 1,2-Diäthoxyäthylen (4) (cis:trans $\approx 1:2$). (3) ließ sich nur nachweisen, wenn die Lösung von (1) über Natrium getrocknet war. Andernfalls erhielten wir als Hydrolyseprodukte von (3) Äthylacetat und Orthoessigsäure-äthylester. Bei Dauerbelichtung ging (3) in Buttersäure-äthylester über.

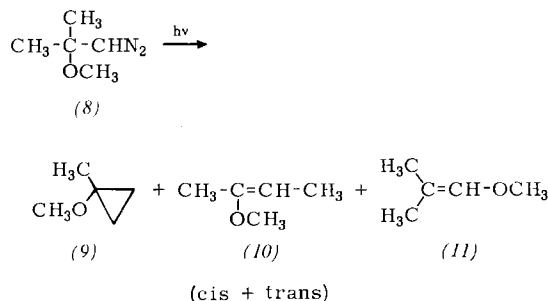


Wir betrachten (3) und (4) als Stabilisierungsprodukte des Carbens (2). Bei protonen-katalysierter Zersetzung von (1) entsteht kein (4). Während die Wasserstoff-Verschiebung eine bekannte Carben-Reaktion ist [1], wurde eine Wanderung von Alkoxygruppen bisher nicht beobachtet.

Diazoacetaldehyd-glykolacetal (5) ließ sich analog darstellen und umsetzen. Die Alkoxy-Wanderung führt hier zu 1,4-Dioxen (6). Das sehr reaktive Keten-glykolacetal (7) wurde nur in Form seines Hydrolyseprodukts Glykol-monoacetat gefaßt.



Bei Belichtung von 1-Diazo-2-methoxy-2-methylpropan (8) trat neben der üblichen intramolekularen Einschlebung zu (9) hauptsächlich Methylwanderung zu 2-Methoxy-2-buten (10) ein. 1-Methoxy-2-methylpropen (11), das Produkt einer Methoxyl-Verschiebung, entstand nur in Spuren.



Wie dieses Beispiel zeigt, besteht keine besondere Umlagerungstendenz von Alkoxygruppen. Vielmehr fördert eine β -Alkoxygruppe die Verschiebung weiterer β -Substituenten