

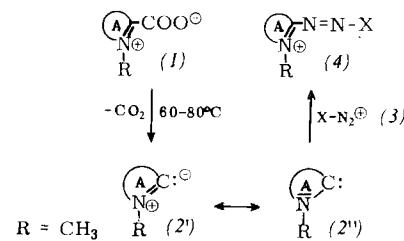
- W. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; R. E. Rincock u. J. I. Wells, J. org. Chemistry 29, 965 (1964).
 [2] E. Müller et al., Z. Naturforsch. 15b, 753 (1960); Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963); 662, 38 (1963); 675, 63 (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

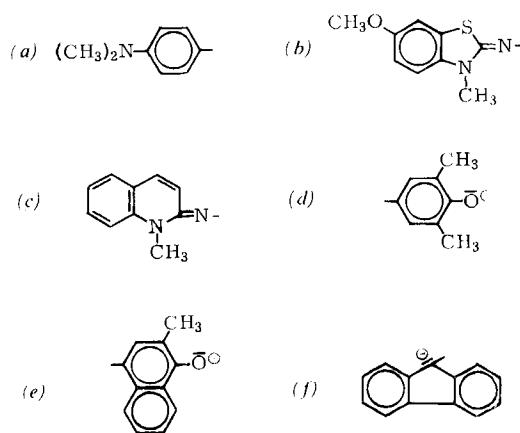
Chemisches Institut der Universität Würzburg

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 CO_2 ab. Die gebildeten Ylide (2) [1] lassen sich durch N-Elektrophile (3) zu den farbigen Verbindungen (4) abfangen.



$\text{X}-\text{N}_2^+$	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	—	—	—

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



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist offenbar die Decarboxylierung, da die Geschwindigkeit der CO_2 -Entwicklung durch die Natur der Elektrophile (3) nicht beeinflußt wird. Dagegen sind die Ausbeuten an (4) in charakteristischer Weise von der Reaktivität des Abfangreagenses 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 Äthylen glykol 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 Benzothiazol- ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sowie der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinreihe ($\text{R} = \text{H}$) sind bereits durch Absangreaktionen 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).

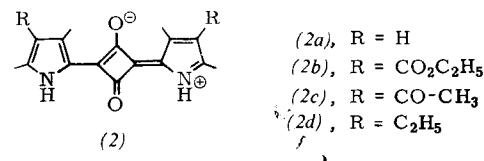
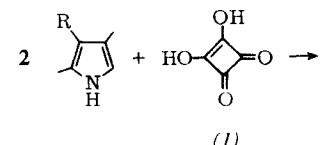
Von der Quadratsäure abgeleitete Cyclotrimethinfarbstoffe

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 ($\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$), was auf die besonderen Bindungsverhältnisse zurückzuführen