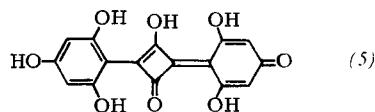


ist. Eine tautomere Form (3) kann noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; die gelben bis roten Lösungen in Alkalien sollten sich von (3) herleiten. Die entscheidende NMR-Messung war aus Löslichkeitsgründen noch nicht möglich. In alkoholischen Aminolösungen werden die Farbstoffe (2a) und (2b) 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 rotvioletten, 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; $\text{Fp} = 240\text{--}250^\circ\text{C}$ (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. $\text{Fp} = 340\text{--}345^\circ\text{C}$ (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-Essigsäure abgegeben.

Ein 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).

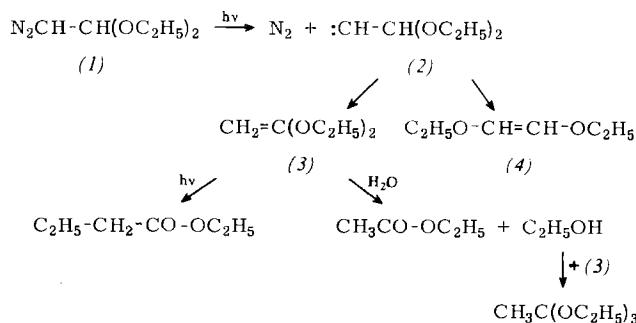
[6] Fp auf dem Block, nach A. Treibs u. R. Zimmer-Galler, Chem. Ber. 93, 2547 (1960).

Umlagerung von β -Alkoxyalkyl-carbenen

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

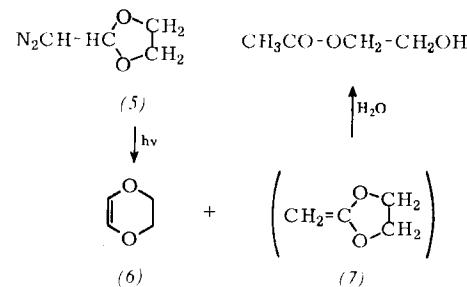
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

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 Orthoëssigsäure-äthylester. Bei Dauerbelichtung ging (3) in Buttersäure-äthylester über.

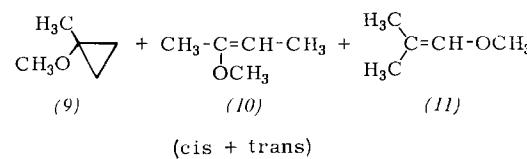
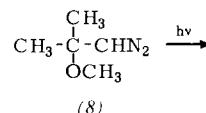


Wir betrachten (3) und (4) als Stabilisierungsprodukte des Carbens (2). Bei protonen-katalysierter Zersetzung von (1) entsteht kein (4). Während die Wasserstoff-Verschiebung eine bekannte Carben-Reaktion ist [1], wurde eine Wanderung von Alkoxygruppen bisher nicht beobachtet.

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 Einschiebung zu (9) hauptsächlich Methylwanderung zu 2-Methoxy-2-buten (10) ein. 1-Methoxy-2-methylpropan (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

(Alkoxyl oder Alkyl) [2]. Wahrscheinlich beruht diese Wirkung auf der Stabilisierung einer positiven (Partial-)Ladung im Übergangszustand [3].

Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 2]

[1] Vgl. W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press Inc., New York 1964, S. 47–64.

[2] Bei Alkylcarbenen wie $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}$: wird keine oder nur geringfügige Alkylwanderung beobachtet [1].

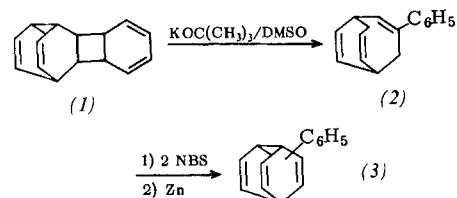
[3] Diskussion eines analogen Effekts bei intermolekularer Einschiebung: W. v. E. Doering, L. H. Knox u. M. Jones jr., J. org. Chemistry 24, 136 (1959).

Synthese und Eigenschaften von Phenyltricyclo-[3.3.2.0^{4,6}]deca-2.7.9-trien (Phenylbullvalen) [1]

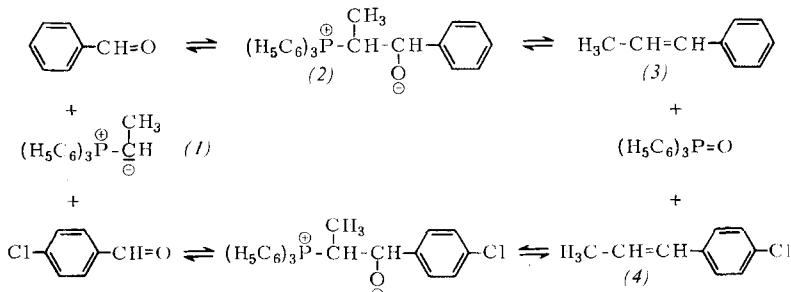
Von Priv.-Doz. Dr. G. Schröder

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Das dimere Cyclooctatetraen (1), $\text{Fp} = 76^\circ\text{C}$ [2], wird durch Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid bei ca. 50°C in etwa 50 Std. mit 70–80 % Ausbeute in 3-Phenylbicyclo-[3.3.2]deca-2.6.9-trien (2), $\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$, übergeführt. Dieses absorbiert bei der katalytischen Hydrierung (Katalysator: Pd) drei Mol H_2 und bildet $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$, $\text{Fp} = 74^\circ\text{C}$. Im UV-Spektrum zeigt (2) ein Maximum bei $\lambda = 242 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4000$) in n-Hexan. Im NMR-Spektrum erscheinen ein Singulett bei $\tau = 2,87$ (Phenyl-Protonen), ein Multiplett zentriert um $\tau = 4,15$ (Olefink-Protonen), ein Multiplett bei $\tau = 7,15$ (Brückenkopf-Protonen) sowie zwei Multipletts zentriert um $\tau = 7,45$ und $\tau = 7,75$ (Protonen der beiden CH_2 -Gruppen), deren Flächen sich verhalten wie 5:5:2:2:2.



Mit zwei Mol N-Bromsuccinimid reagiert (2) glatt zu einem viscosen Öl, in dem ein Dibromid vorliegen dürfte. Bei der Enthalogenierung dieses Dibromides mit Zn-Pulver in siedendem tert.-Butanol und in Gegenwart einer Spur von feinstem NaOH entsteht in einer Ausbeute von 5–10 % [bezogen auf (2)] Phenylbullvalen (3) [3]. Es ist zweckmäßig, das rohe Dibromid vor der Enthalogenierung zu chromatographieren



(Silicagel, 0,05–0,20 mm, Äther/Pentan). Das rohe Phenylbullvalen wird durch Destillation in einer Kurzwegapparatur (z. B. Sublimator) und durch Umkristallisation aus Äthanol/Äther gereinigt, $\text{Fp} = 74$ –76 °C.

Bei der katalytischen Hydrierung (Katalysator: Pd) nimmt (3) vier Mol H_2 auf und bildet flüssiges $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Im UV-Spektrum zeigt (3) $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8500$) in n-Hexan. Beim kurzfristigen Erhitzen auf 300°C entsteht β -Phenyl-naphthalin.

Das NMR-Spektrum [4] von (3) ist temperaturabhängig: Bei -40°C erkennt man: 5 Phenylprotonen als Singulett bei $\tau = 2,83$; 5 olefinische Protonen als Multiplett um $\tau = 4,17$ und 4 aliphatische Protonen als Multipletts um $\tau = 7,27$ und $\tau = 7,80$. Aus dem Verhältnis von 5 olefinischen zu 4 aliphatischen Protonen folgt, daß im Gleichgewichtsgemisch Isomere vorliegen müssen, in denen die Phenylgruppe an einem doppelt gebundenem C-Atom steht.

Bei 90°C besteht das Spektrum aus einem Singulett bei $\tau = 2,85$ und einem Singulett (Linienbreite 4 Hz) bei $\tau = 5,72$, deren Flächen sich wie 5:9 verhalten. Bei höheren Temperaturen werden die neun Bullvalylprotonen vom NMR-Gerät also als gleichwertig empfunden.

Analog der Darstellung von Brom- und tert.-Butoxy-Bullvalen [5], gelingt es – wie Vorversuche zeigten – Brom-phenyl- und tert.-Butoxy-phenyl-bullvalen zu synthetisieren.

Eingegangen am 16. Juni 1965 [Z 7]

[1] VIII. Mitteilung über „Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung“. – VII. Mitteilung: G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Angew. Chem., im Druck.

[2] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964); der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. danke ich für das Cyclooctatetraen.

[3] W. v. E. Doering u. G. Klumpp synthetisierten (3) auf einem anderen Wege. Beide Substanzen stimmen in ihren Eigenschaften – besonders in ihrem NMR-spektroskopischen Verhalten – überein; persönliche Mitteilung von Prof. Doering.

[4] Messung der NMR-Spektren: Dr. J. F. M. Oth und Dipl.-Chem. R. Merényi, Union Carbide European Research Associates, Brüssel.

[5] G. Schröder, R. Merényi u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1964, 773; J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber. im Druck.

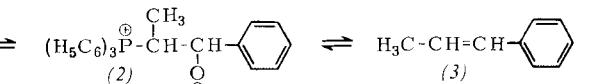
Zur Reversibilität der Betain-Bildung bei der Wittig-Reaktion

Von Dr. M. Schlosser und cand. chem. K. F. Christmann

Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg

Insbesondere im Hinblick auf die Stereochemie der Wittig-Reaktion war diskutiert worden [1,2], daß auch solche Betaine, die sich von einem nicht mesomeriestabilisierten Phosphorylid herleiten, wieder in ihre Komponenten zerfallen können. Dieser Zerfall ließ sich jetzt auf zwei Wegen beweisen:

Zum Betain (2) [3] (erythro- und threo-Form), das in Benzol suspendiert oder in tert.-Butanol/Äther gelöst war, fügte man p-Chlorbenzaldehyd. Der p-Chlorbenzaldehyd fing einen Teil des Ylids (1) [3] ab, das im Gleichgewicht mit



(2) neben Benzaldehyd auftrat. Nach 16-stündigem Schütteln bei 20°C wurden in Benzol 38 % und in tert.-Butanol/Äther 52 % cis- und trans-p-Chlor- β -methylstyrol (4) freigesetzt; daneben entstanden 25 % bzw. 18 % cis- und trans- β -Methylstyrol (3) [4].

Ferner gelang es, ausgehend von threo- oder erythro-reichenen Gemischen, das Diastereomeren-Gleichgewicht des Betains (2) einzustellen. Gleichgültig, ob man (2) mit einem Verhältnis threo:erythro = 90:10 oder 99:1 einsetzte, lagen