

(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].

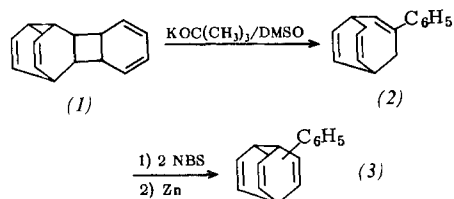
[3] Diskussion eines analogen Effekts bei intermolekularer Einschiebung: *W. v. E. Doering, L. H. Knox u. M. Jones jr.*, J. org. Chemistry 24, 136 (1959).

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 $\tau = 4,15$ (Olefin-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 Enthaloxygenierung dieses Dibromides mit Zn-Pulver in siedendem tert.-Butanol und in Gegenwart einer Spur von festem NaOH entsteht in einer Ausbeute von 5–10 % [bezogen auf (2)] Phenylbullvalen (3) [3]. Es ist zweckmäßig, das rohe Dibromid vor der Enthaloxygenierung zu chromatographieren

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 — Bromphenyl- 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.

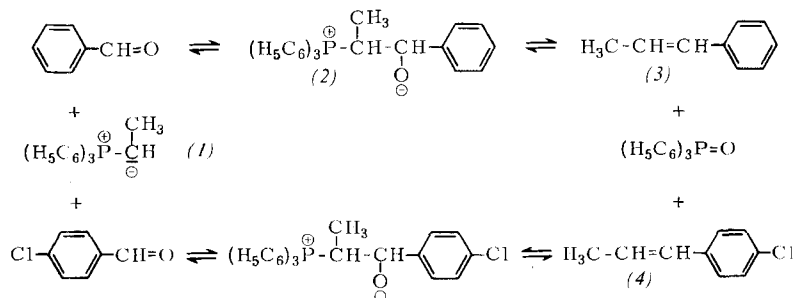
Zur Reversibilität der Betain-Bildung bei der Wittig-Reaktion

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



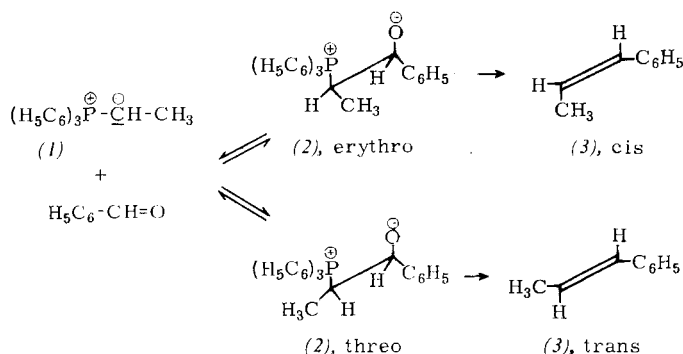
(Silicagel, 0,05–0,20 mm, Äther/Pentan). Das rohe Phenylbullvalen wird durch Destillation in einer Kurzwegapparatur (z. B. Sublimator) und durch Umkristallisation aus Äthanol/Äther gereinigt, $\text{Fp} = 74\text{--}76^\circ\text{C}$.

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.

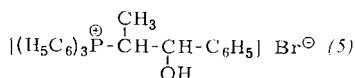
(2) neben Benzaldehyd auftrat. Nach 16-stündigem Schütteln bei 20°C wurden in Benzol 38 % und in tert.-Butanol/Äther 52 % cis- und trans-p-Chlor- β -methylstyrol (4) freigesetzt; daneben entstanden 25 % bzw. 18 % cis- und trans- β -Methylstyrol (3) [4].

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

nach 30-stündigem Schütteln in benzolischer Suspension bei 20 °C noch etwa 50 % (2) mit der neuen Zusammensetzung threo:erythro = 95:5 vor; ein Gemisch von (2) mit threo:erythro = 10:90 hatte nach der gleichen Zeit erst die Zusammensetzung 75:25 erreicht.



Die Diastereomerenverhältnisse wurden ermittelt, indem man (2) mit HBr/Äther behandelte, ein Gemisch aus erythro- und threo-Hydroxy-phosphoniumsalz (5) isolierte und mit Kalium-tert.-butanolat [5] in cis- bzw. trans-β-Methylstyrol (3) überführte. (5) ließ sich in Dichlormethan



in erythro- und threo-reichen Anteilen fraktioniert kristallisieren, z. B. mit 94 % erythro-Komponente (Fp = 185–187 °C) oder mit 90 % threo-Komponente (erstarrtes Öl). Aus solchen definierten Diastereomeren-Gemischen von (5) wurden mit Phenyllithium die entsprechenden Betaine (2) gewonnen.

Eingegangen am 24. Mai 1965 [Z 5]

[1] L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669.

[2] G. Wittig, H. D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961).

[3] Der Übersichtlichkeit halber werden (1) und (2) ohne das komplex gebundene Lithiumhalogenid formuliert; vgl. aber [5].

[4] Mit einem Betain, das sich aus einem stabilen Ylid herleitet, haben A. J. Speziale und D. E. Bissing, J. Amer. chem. Soc. 85, 3878 (1963), analoge Konkurrenzversuche mit m-Chlorbenzaldehyd durchgeführt.

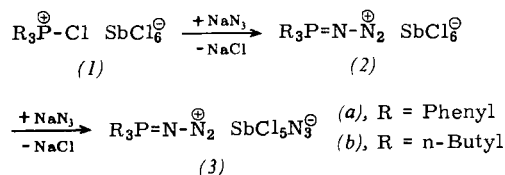
[5] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Angew. Chem. 76, 683 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 636 (1964).

Phosphinimin-N-diazoniumsalze

Von Dr. K. Bott

Institut für Organische Chemie
der Universität München [*]

Rührt man eine Lösung von Triphenylchlorphosphonium- oder Tri-n-butylchlorphosphonium-hexachloroantimonat (1) in Nitrobenzol mit der äquimolaren Menge wasserfreiem Natriumazid bei Raumtemperatur, so lassen sich nach dem Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids die Phosphinimin-N-diazonium-hexachloroantimonate (2a) [Ausbeute: 83 %; Fp = 166–169 °C] und (2b) [Ausbeute: 78 %; Fp = 155–159 °C] durch Zusatz von Äther oder Tetrachlorkohlenstoff in reiner Form abscheiden.



Beide Verbindungen kristallisieren in nahezu farblosen, gegen Luftfeuchtigkeit beständigen Nadeln und zeigen im IR-Spektrum bei 2170 cm⁻¹ ein scharfes Absorptionsmaximum, wie man es für die N–N-Schwingung der Diazoniumgruppierung erwartet.

Die Umsetzung von (1a) mit 2 Mol Natriumazid führt zum gelben Triphenylphosphinimin-N-diazonium-azidopentachloroantimonat (3a) [Fp = 90–94 °C, Ausbeute: 85 %].

Die Farbe von (3a) und das Auftreten einer zweiten längerwelligeren IR-Bande bei 2080 cm⁻¹ stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang.

Im Tripiperidinchlorphosphonium-hexachloroantimonat [Fp = 183–186 °C] ist die Reaktionsfähigkeit des zentralen Phosphoratoms so stark herabgesetzt, daß unter den angegebenen Bedingungen ein Ersatz des Halogens durch die Azidogruppe nur am Hexachloroantimonat-Anion stattfindet.

Eingegangen am 16. Juni 1965 [Z 6]

[*] Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG., Gruppe Forschung, 4370 Marl.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Moderne analytische Methoden in der Lebensmittelchemie und der biologischen Chemie

Die GDCh-Fachgruppen „Analytische Chemie“ und „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“ sowie die Gesellschaft für Physiologische Chemie und die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie veranstalteten vom 17. bis 19. März 1965 eine Vortragsstagung in Heidelberg.

Aus den Vorträgen:

Quantitative dünnschichtchromatographische Bestimmung von β-Aminoisobuttersäure

H. W. Goedde, H. Brunschede und R. Hoffbauer, Freiburg/Br.

β-Aminoisobuttersäure läßt sich nach quantitativer Umsetzung mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol mit Äther extrahieren. Zur Routinechromatographie wird auf Kieselgel G einmal aufsteigend in Chloroform [1]/Pyridin/Eisessig (50:50:1; v/v)

entwickelt und die optische Dichte der mit 10-proz. Essigsäure (v/v) eluierten Dinitrophenyl-β-aminoisobuttersäure (DNP-β-AIB) bei 366 mμ gemessen. (Fehlerbreite ± 5 %). Die Eichkurve verläuft im Bereich von 10–700 mμ/Mol geradlinig. Man erhält nach Rechromatographie 80 % der in Äther extrahierten DNP-β-AIB. Zum empfindlicheren Nachweis dieser Aminosäure im Plasma und in Organhomogenaten ist nach Enteiweißung des Analysenmaterials (am besten durch Ultrafiltration) eine mehrfache Chromatographie notwendig. Nach Entwicklung in Pyridin/Chloroform [1]/n-Heptan/Eisessig (50:25:25:1; v/v) und dreistündigem Zwischentrocknen im Exsiccator erfolgt die weitere Trennung in einer Kammer mit sehr kleinem Volumen (BN-Kammer, Fa. Desaga) aufsteigend in Chloroform [1]/Eisessig (100:1; v/v). Dabei wird zur besseren Trennung und zur Verkürzung der

[1] Das Chloroform enthält 1 % absoluten Alkohol.