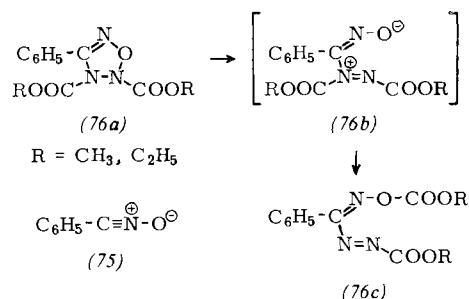


Beim Bestrahlen eines Gemisches von Azodicarbonsäurediester und Acetaldehyd entstehen Diacetyl und Hydrazindicarbonsäurediester^[148]. Versuche zur Umsetzung von Nitrenen mit Azodicarbonsäurediester unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Strahlung beschrieben *Lwowski* und Mitarbeiter^[149], *Hancock*^[150] sowie *Jung*^[133] und *Königsdorfer*^[79].

4.12. Sonstige Reaktionen

Azodicarbonsäurediester sind recht gute Wasserstoff-Acceptoren^[9]. Sie können mit Natriumjodid in Eisessig titrimetrisch bestimmt werden^[9,58]. Azodibenzoyl liefert mit Isopropanol Aceton und Dibenzoylhydrazin^[47]. Mit Trifluor-nitrosomethan setzt sich Azodicarbonsäure-diäthylester zum Oxatriazetinderivat (74) um^[151]. Mit Benzonitroxid (75) entsteht (76a), das sich über (76b) in (76c) umwandelt^[152a, 152b]. Diäthylphosphit liefert (77)^[153]. Die Umsetzung von Azodicarbonsäure-diäthylester mit metallischem Kalium führt zum Salz (78), das mit Halogenalkanen den Ester (79), mit 1,4-Dibrombutan den Pyrazolidindicarbonsäurediester (80) bildet^[154]. Mit HBr reagiert Benzoyl-



[149] *W. Lwowski, T. W. Mattingly jr. u. T. J. Maricich*, Tetrahedron Letters 1964, 1591.

[150] *J. Hancock*, Tetrahedron Letters 1964, 1585.

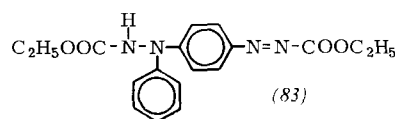
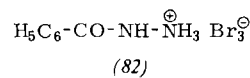
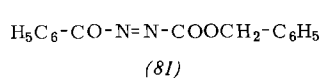
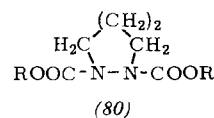
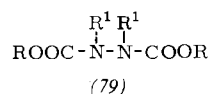
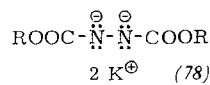
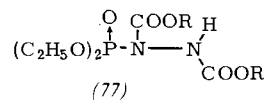
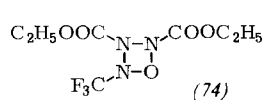
[151] *S. P. Makarov, V. A. Shpanskij, V. A. Ginsburg, A. I. Shchekotikhin, A. S. Filatov, L. L. Martynova, I. V. Pavlovskaya, A. F. Golovaneva u. A. Y. Yakubovich*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 142, 596 (1962), Chem. Abstr. 57, 4527 (1962).

[152a] *R. Huisgen, H. Blaschke u. E. Brunn*, Tetrahedron Letters 1966, 405.

[152b] *P. Rajagopalan*, Tetrahedron Letters 1964, 887.

[153] *D. C. Morrison*, J. org. Chemistry 23, 1072 (1958).

[154] *A. Zweig u. A. K. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2736 (1963).



azocarbonsäure-benzylester (81) unter Bildung des Salzes (82)^[155].

Die Umsetzung von α -Carbonyl-Azoverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Aziden wurde wiederholt untersucht^[156-158]. Unseres Erachtens bedarf jedoch sowohl der Ablauf der Reaktion als auch die Struktur der Reaktionsprodukte neuer Bearbeitung. Mit Bortrifluorid geben α -Carbonyl-Azoverbindungen sehr instabile Addukte. Das des Phenyl-azo-carbonsäure-äthylesters bildet beim Zerfall das Dimere (83), das auch beim Lösen des Esters in gekühlter konzentrierter Schwefelsäure bei -5°C entsteht^[159].

An unseren Untersuchungen waren die folgenden Herren beteiligt: *Dr. K. Döppert, W. Fischer, Dr. A. Jung, Dr. K. H. Keil, Dr. K. Königsdorfer, Dr. H. D. Rupp und Dr. F. Schekkenbach*. Wir danken diesen für ihre fleißige Mitarbeit, Herrn Prof. Dr. S. Hünig für seine freundliche Hilfe bei der Diskussion auftretender Probleme und dem Fonds der Chemie für Sachbeihilfen.

Eingegangen am 31. März 1965 [A 506]

[155] *L. A. Carpino*, J. Amer. chem. Soc. 79, 96 (1957).

[156] *R. Stollé u. G. Adam*, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1656 (1924).

[157] *T. Curtius u. W. Sieber*, J. prakt. Chem. 125, 444 (1930).

[158] *M. Colonna u. A. Risaliti*, Gazz. chim. ital. 91, 204 (1961).

[159] *W. Fischer*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1965.

ZUSCHRIFTEN

Eine neue Synthese von Adipinsäure aus Acetylen und Essigsäure

Von Dr. J. DiPietro und Dr. W. J. Roberts

Research Laboratories of Celanese Corporation of America, Summit, New Jersey (USA)

Es ist bekannt, daß bei der radikalischen Reaktion von Essigsäure mit Olefinen Carbonsäuren entstehen^[1,2].

Wir fanden, daß man bei der Umsetzung von Acetylen mit Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Di-tert.-butylperoxid Adipinsäure erhält. Ein Schüttelautoklav wird mit 1,8 kg Eisessig und 3,3 g (0,02 Mol) Di-tert.-butylperoxid

beschickt. Nach dem Verschließen wird der Autoklav mit Stickstoff gespült und auf 110°C erhitzt. Sobald die Lösung im Autoklaven diese Temperatur erreicht hat, leitet man langsam 4,94 g wasserfreies Acetylen ein. Anschließend wird der Autoklav 18 Std. auf $120 \pm 5^\circ\text{C}$ erhitzt und geschüttelt. Nach dem Abkühlen destilliert man aus dem flüssigen Autoklaveninhalt unter Stickstoff die Essigsäure ab und gibt zum Destillationsrückstand kaltes Wasser, woraufhin sich die Adipinsäure in Form wasserklarer Kristalle von einem öligen Produkt trennt, dessen Molgewicht etwa 300 beträgt, das einen Carboxylgehalt von 36 % hat, im IR-Spektrum aber keine Unsatigung erkennen läßt. Bezogen auf eingesetztes Acetylen beträgt die Ausbeute an Adipinsäure 10 %. Nicht umgesetztes Acetylen (64 %) kann zurückgewonnen werden.

Es bleibt zu klären, ob die Reaktion stufenweise unter intermediärer Bildung von Vinylessigsäure oder durch gleichzeitige radikalische Addition von 2 Mol Essigsäure an Acetylen verläuft. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung interessant, daß man Adipinsäure auch erhält, wenn man Vinylessigsäure in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxid mit einem großen Überschuß kochender Essigsäure umsetzt.

Eingegangen am 4. Oktober 1965 [Z 102]

[1] W. Banes, F. J. Fitzgerald u. M. C. Nelson, US-Pat. 2585 723 (1952).

[2] J. C. Aller, I. G. Cadogan u. H. D. Hey, Chem. and Ind. 1962, 1621.

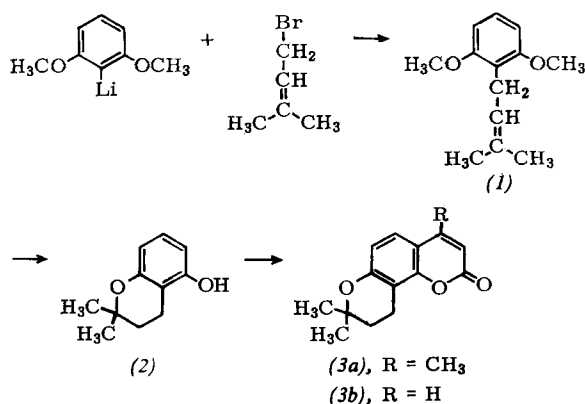
Neues Verfahren zur Synthese von 5-Hydroxychroman-Derivaten und von Dihydroseselin^[1]

Von Dr. K.-H. Boltze und Dr. H.-D. Dell

Chemische Abteilung der Troponwerke, Köln-Mülheim

Dihydroseselin (3b)^[2] wurde bisher aus Osthénol oder bei der Ätherspaltung des Osthols^[3] (zweistufige Synthese: 3,7 % Ausbeute) durch Cyclisierung erhalten.

Aus Phenyllithium und Resorcindimethyläther wurde 2-Lithiumresorcindimethyläther bereitet^[4], der mit γ,γ -Dimethylallylbromid zum bisher nicht beschriebenen 2-(γ,γ -Dimethylallyl)-resorcindimethyläther (1), farblose Flüssigkeit, $K_p = 101^\circ\text{C}/0,55$ Torr, $n_D^{20} = 1,5320$, 98 % Ausbeute, umgesetzt wurde. Bei Ätherspaltung durch 5-stündiges Erhitzen mit Pyrimidiniumchlorid auf 210 – 220°C wurde 2,2-Dimethyl-5-hydroxychroman⁺ (Dihydro- β -tubanol) (2) in Form gelblicher Nadeln, $F_p = 120$ – 122°C aus Benzin, $K_p = 80$ – 100°C , 74 % Ausbeute, erhalten. Dieses Verfahren ist eine neue, einfache Synthese für (2), das bisher nur aus 5-Methoxycumarin in fünfstufiger Synthese (15–36 % Ausbeute; 1,9–4,6 % Gesamtausbeute) oder aus 2-Prenyldihydroresorcin in mäßiger Ausbeute dargestellt werden konnte.



Beim Stehen mit der gleichen Molmenge Acetessigester im vierfachen Volumen konz. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur (24 Std.) oder beim Erhitzen mit Äpfelsäure/konz. H_2SO_4 (bis zum Ende der Gasentwicklung, Molverhältnis (2): Äpfelsäure: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1:15$) reagiert (2) zu 4-Methyl-3',4'-dihydroseselin (3a), Nadeln, $F_p = 164,5$ – 165°C aus Isopropanol/Wasser, ca. 60 % Ausbeute, bzw. 3',4'-Dihydroseselin (3b), $F_p = 104$ – 105°C aus Petroläther, ca. 50 % Ausbeute.

Eingegangen am 3. Januar 1966 [Z 142]

[1] II. Mitteilung über Versuche in der Cumarin-Reihe. – I. Mitteilung: K.-H. Boltze u. H.-D. Dell, Angew. Chem. 78, 114 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 125 (1966).

[2] E. Späth, K. Eiter u. T. Meinhardt, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1623 (1942); T. O. Soine, J. pharmac. Sci. 53, 231 (1964).

[3] E. Späth u. H. Holzen, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 264 (1934).

[4] Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1963, Bd. I, S. 476.

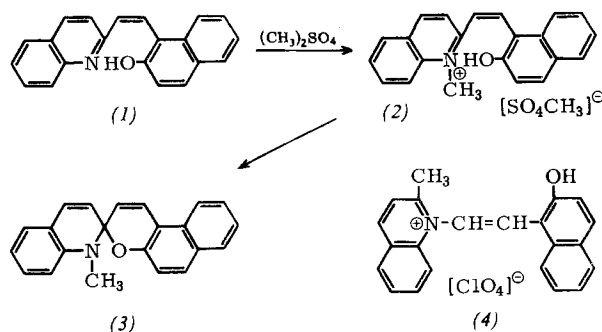
Synthese von N-Methyl-spiro-[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-(1,2-dihydrochinolin)]

Von Dr. C. Schiele und H. O. Kalinowski

Forschungsinstitut der Telefunken AG., Ulm

Bis heute wird angenommen, daß das N-Methyl-spiro-[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-(1,2-dihydrochinolin)] (3) nur in einer intramolekular ionisierten Form als „Spirain“ isoliert werden kann^[1].

Wir fanden nun, daß man die genannte Verbindung als Spiran erhält, wenn man Chinaldin und 2-Hydroxynaphthaldehyd mit wasserfreiem ZnCl_2 1,5 Std. auf 150°C erhitzt und die entstandene Verbindung (1) in äthanolischer Suspension mit Dimethylsulfat methyliert. Das so erhaltene 1-Methyl-2-{2-(2-hydroxynaphthyl)vinyl}-chinolinium-methylsulfat (2) läßt sich mit einem basischen Ionenaustauscher (Merck III) in CH_3OH zum Spiran (3) cyclisieren. Die Ausbeute, bezogen auf (1), beträgt ca. 80 %.



Die Verbindung (3) [gelbe Nadeln aus CH_3OH , $F_p = 205$ bis 206°C] wird durch Säuren in die (2) entsprechenden Salze übergeführt, die sich auf dem angegebenen Weg wieder in (3) umwandeln lassen. Das IR-Spektrum von (3) zeigt die für Spiropyrane typische $\text{C}_{\text{spiro}}\text{-O-Valenzschwingung}$ ^[2] um 970 cm^{-1} , die in den IR-Spektren von (2) und (4) fehlt. Die Verbindung (3) ist damit unseres Wissens das erste Spiropyran des Chinolins.

Eingegangen am 19. Januar 1966, ergänzt am 4. Februar 1966. [Z 152]

[1] R. Wizinger u. H. Wenning, Helv. chim. Acta 23, 247 (1940); C. F. Koelsch, J. org. Chemistry 16, 1362 (1951); E. B. Knott, J. chem. Soc. (London) 1951, 3038; O. Chaudé, Cahiers de Physique 50, 17 (1954); 51, 6 (1954); 52, 3 (1954).

[2] G. Arnold, Z. Naturforsch. 21b, im Druck.

Cycloadditionen mit Azosulfonen und Sulfonyliminen

Von Doz. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. R. Maier

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Keten-N,N-acetale (1) und Keten-O,N-acetale (2) mit β -ständigem Wasserstoffatom geben mit Verbindungen, die ein elektrophiles Doppelbindungssystem enthalten, z. B. Isocyanaten oder Isothiocyanaten, β -Substitutionsprodukte^[1,2].

Azosulfone (3)^[3] und N-Sulfonylimine (7)^[4] reagieren dagegen mit Keten-N,N-acetalen (1) unter Cycloaddition zu den bisher noch nicht bekannten Δ^3 -1,2-Diazetinen (5) (Tabelle 1) bzw. 2-Azetinen (9) (Tabelle 2). Keten-O,N-acetale (2) geben mit (3) unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls Δ^3 -1,2-Diazetine (5).

Die in wasserfreiem Benzol gelösten Ketenderivate (1) oder (2) werden mit den ebenfalls in wasserfreiem Benzol gelösten