

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.

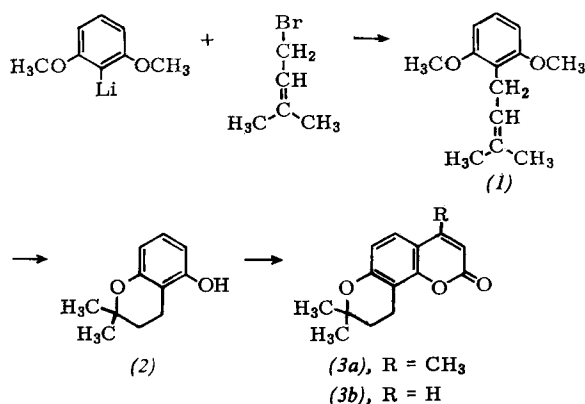
Neues Verfahren zur Synthese von 5-Hydroxychroman-Derivaten und von Dihydroseselin^[1]

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 $210\text{--}220^\circ\text{C}$ wurde 2,2-Dimethyl-5-hydroxychroman⁺ (Dihydro- β -tubanol) (2) in Form gelblicher Nadeln, $F_p = 120\text{--}122^\circ\text{C}$ aus Benzin, $K_p = 80\text{--}100^\circ\text{C}$, 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, $F_p = 164,5\text{--}165^\circ\text{C}$ aus Isopropanol/Wasser, ca. 60 % Ausbeute, bzw. 3',4'-Dihydroseselin (3b), $F_p = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ 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.

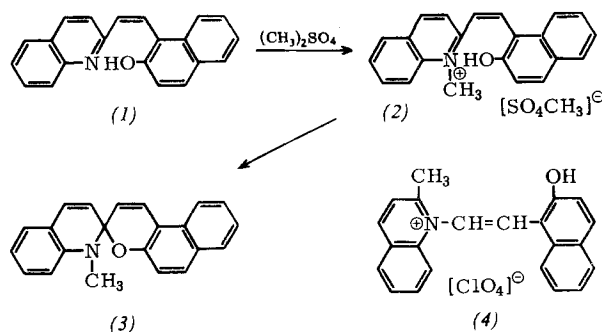
Synthese von N-Methyl-spiro-[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-(1,2-dihydrochinolin)]

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

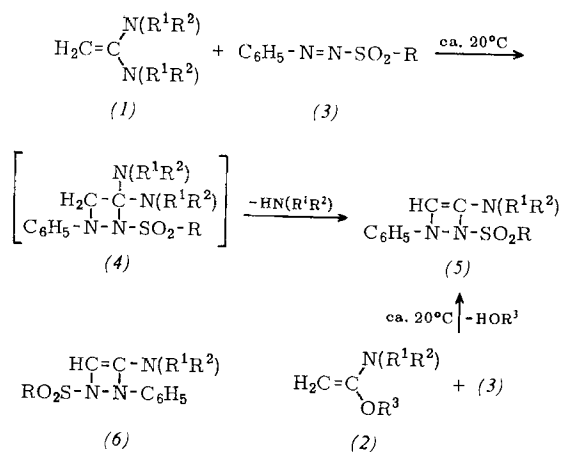


Tabelle 1. Δ^3 -1,2-Diazetidine (5) aus (1) oder (2) mit (3) in Benzol.

(1)		(2)			(3)	(5)	
R ¹	R ²	R ¹	R ²	R ³	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
—(CH ₂) ₅ —					C ₆ H ₅	50,5	148—149
—(CH ₂) ₅ —					p-CH ₃ —C ₆ H ₄	75,7	177—178
—(CH ₂) ₅ —					p-Cl—C ₆ H ₄	66,8	172—173
CH ₃	CH ₃				p-CH ₃ —C ₆ H ₄	77	148—149
CH ₃	CH ₃				p-Cl—C ₆ H ₄	72,5	153—154
		CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	60,2	142—144
		CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	67	148

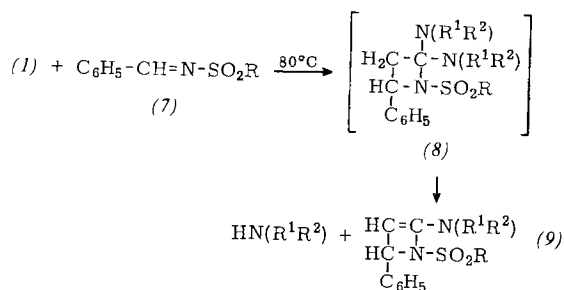


Tabelle 2. 2-Azetidine (9) aus (1) mit (7) in Benzol bei 80 °C.

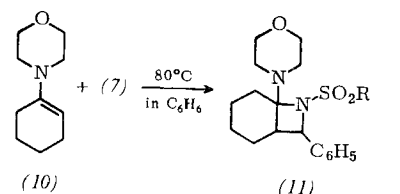
(1)	(7)	(9)	
R ¹ + R ²	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
—(CH ₂) ₅ —	C ₆ H ₅	68	132—133
—(CH ₂) ₅ —	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	60	179—181
—(CH ₂) ₅ —	p-Cl—C ₆ H ₄	66,8	196—198
—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	C ₆ H ₅	35	146—149
—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	34,3	166

Sulfonen (3) oder (7) im Molverhältnis 1:1 zusammengegeben und je nach Reaktionsfähigkeit des Sulfons 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen oder 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols werden die meist als Öle anfallenden Produkte durch Anreiben mit Äther oder Petroläther kristallin und können durch Umkristallisieren aus Acetonitril oder Essigester analysenrein erhalten werden. Elementaranalyse, Molekulargewichte, IR- und NMR-Spektren beweisen das Vorliegen der Δ^3 -1,2-Diazetidine und 2-Azetidine. Die 1:1-Addukte (4) und (8), die vermutlich primär gebildet werden, konnten unter den angewendeten Bedingungen nicht abgefangen werden.

Die Richtung der Cycloaddition mit den Sulfonyliminen (7) ist durch NMR-Untersuchungen (AB-Spektrum bei $\tau \approx 6,7$, $J_{AB} = 17$ Hz) sichergestellt, während bei den Reaktionen mit (3) die Bildung der isomeren Verbindungen (6) nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Bildung von (5) halten wir auf Grund des elektronischen Einflusses der Sulfonylgruppe auf

die N=N-Doppelbindung für wahrscheinlicher als die Cycloaddition zu (6).

N-Sulfonylimine (7) reagieren auch mit dem im Vergleich zu (1) und (2) weniger aktiven Enamin 1-Morpholinocyclohexen (10) (Molverhältnis 1:1 in siedendem Benzol) unter Cycloaddition zu Verbindungen der Struktur (11) (Elementaranalyse, Molekulargewicht, IR- und NMR-Spektrum). In saurer Lösung hydrolysieren die Verbindungen (11) zu den Ketonen (12).



Eingegangen am 27. Januar 1966 [Z 153]

[1] D. H. Clemens, J. A. Bell u. J. L. O'Brien, J. org. Chemistry 29, 2932 (1964).

[2] R. Gleiter, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964; G. Kiefer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[3] W. Königs, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1533 (1877).

[4] R. Albrecht, G. Kresze u. B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964).

Synthese molekulareinheitlicher Oligoamide an hochmolekularen Trägern ^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. M. Rothe und Dipl.-Chem. Hj. Schneider

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Wir haben die Synthese molekulareinheitlicher linearer Oligomerer $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$ der ϵ -Aminocapronsäure bis zum Polymerisationsgrad $n = 11$ nach dem von Merrifield^[2] für die Peptidsynthese ausgearbeiteten Verfahren (covalente Bindung der schrittweise zu verlängernden Oligoamidkette an einen unlöslichen makromolekularen Träger) durchgeführt^[3]. Zur Amidverknüpfung wurden die bei diesem Verfahren bisher nicht benutzten Phosphorsäureester-chloride^[4] eingesetzt, die auch in heterogener Reaktion einen quantitativen Umsatz der an den Träger gebundenen Oligomeren — eine Voraussetzung für die Einheitlichkeit der Produkte — ergeben.

Dazu wird z.B. N-tert.-Butoxycarbonyl-mono- oder -di- ϵ -aminocapronsäure (Fp = 41 °C bzw. 66 °C) mit o-Phenylenchlorphosphit (BPC) in ein gemischtes Anhydrid übergeführt und dieses bei 100 °C auf der Schüttelmaschine mit der als Benzylester an den Träger (chlormethyliertes Polystyrol, vernetzt mit 2 % Divinylbenzol, Korngröße 200–400 mesh) gebundenen ϵ -Aminocapronsäure (1) umgesetzt. Die Bindung des Monomeren an den Träger, die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe und — nach mehrfacher Wiederholung des Verfahrens — der gesamten Oligomerenkette geht aus dem Formelschema hervor und erfolgte unter Standardbedingungen^[2]. Mit Diäthylphosphit (DÄP) als Lösungsmittel lassen sich überschüssige Ausgangs- und Nebenprodukte auch bei Verwendung höherer BOC-Oligoamide als „Carboxylkomponenten“ der Kettenverlängerungsreaktion leicht abtrennen. Die molekulare Einheitlichkeit der erhaltenen Oligoamide wurde dünnschichtelektrophoretisch bei pH = 1,9 und 0,3 nachgewiesen. Die Identifizierung der Produkte erfolgte mit Hilfe authentischer Vergleichssubstanzen^[4,5]. Die Ausbeuten lagen bei den niederen, noch wasserlöslichen Oligoamiden