

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.

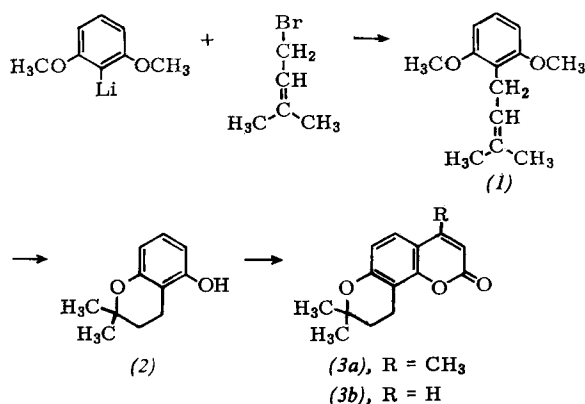
Neues Verfahren zur Synthese von 5-Hydroxychroman-Derivaten und von Dihydroseselin^[1]

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 bereitete^[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. H₂SO₄ bei Zimmertemperatur (24 Std.) oder beim Erhitzen mit Äpfelsäure/konz. H₂SO₄ (bis zum Ende der Gasentwicklung, Molverhältnis (2): Äpfelsäure: H₂SO₄ = 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.

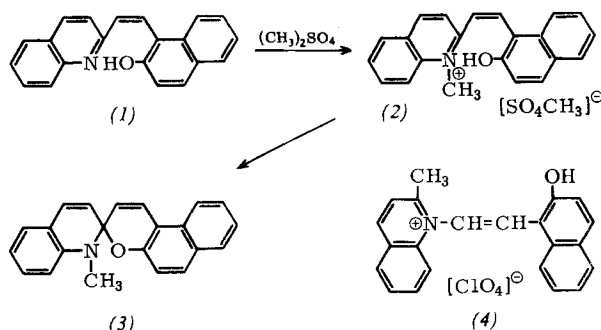
Synthese von N-Methyl-spiro-[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-(1,2-dihydrochinolin)]

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 ZnCl₂ 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 CH₃OH zum Spiran (3) cyclisieren. Die Ausbeute, bezogen auf (1), beträgt ca. 80 %.



Die Verbindung (3) [gelbe Nadeln aus CH₃OH, $F_p = 205$ 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 Spiropyran typische C_{spiro}-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