

Die Cyclisierung nach *Traube* kann erreicht werden, wenn man nicht mit Nitrobenzol, sondern mit wäßrigem Äthanol in Gegenwart von Cu(II)-Ionen arbeitet. Aus (1a) entsteht schon nach 5 min Kochen (3a) mit 61% Ausbeute. Wahrscheinlich ist die Komplexbildung des Cu mit der Azomethin-gruppierung der reaktionsbestimmende Faktor.

Ein weiterer neuartiger Purinringschluß wurde in der Cyclisierung von 4-Alkylamino-5-arylazo-1,3-dimethyluracilen (4) gefunden. Kocht man (4a) längere Zeit in Nitrobenzol unter Rückfluß, so wird mit 50% Ausbeute Theophyllin (5a) und beim trockenen Erhitzen von 4-(1-Äthoxycarbonyläthyl)-amino-5-(p-chlorphenyl)-1,3-dimethyluracil (4b) erhalten. (Beim Schmelzen von (4b) erhält man nach dem Wiedererstarren 8-Methyltheophyllin (5b).) In beiden Fällen tritt das  $\alpha'$ -C-Atom des Substituenten an der 4-Aminogruppe in Reaktion und erscheint in den Purinderivaten als C-Atom 8.

Ein eingegangen am 18. Mai 1966 [Z 237]

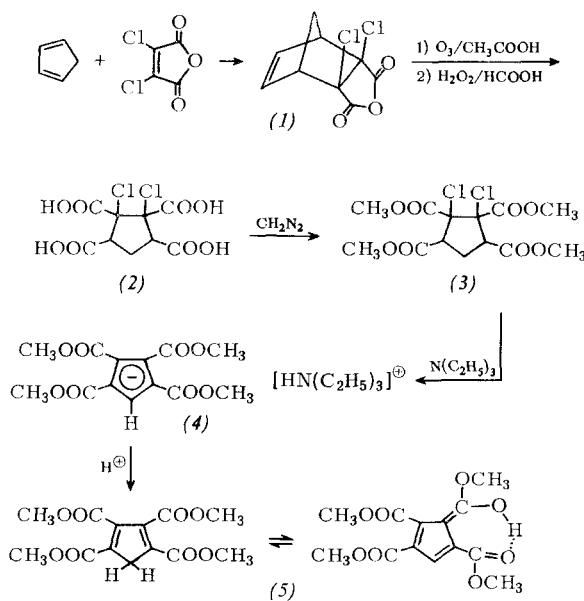
- [1] W. Traube u. W. Nithak, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 227 (1906).  
 [2] R. Weidenhagen, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2263 (1936); D. Jerchel, H. Fischer u. M. Kracht, Liebigs Ann. Chem. 575, 162 (1952); D. Jerchel, M. Kracht u. K. Krucker, ibid. 590, 232 (1954).  
 [3] H. Goldner, G. Dietz u. E. Carstens, Naturwissenschaften 51, 137 (1964); Z. Chem. 4, 454 (1964); Liebigs Ann. Chem. 691, 142 (1966); E. Bühler u. W. Pfleiderer, Angew. Chem. 77, 129 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 146 (1965).

### Synthese des Cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Von Dr. G. Seitz

Institut für Pharmazeutische Chemie  
und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

Kürzlich beschrieben Webster<sup>[1]</sup> und Friedrich<sup>[2]</sup> Synthesen cyansubstituierter Cyclopentadiene. Wir haben Cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (5) auf dem im Formelschema angegebenen Weg dargestellt.



Cyclopentadien und Dichlormaleinsäureanhydrid reagieren in benzolischer Lösung zum Diels-Alder-Addukt (1),  $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>, das in 95-proz. Essigsäure bei Raumtemperatur ozonolysiert wird. Das kristalline Ozonolyseprodukt (Zersetzungspunkt:  $125^\circ\text{C}$ ) lässt sich mit Wasserstoffperoxid in Ameisensäure zur kristallinen 3,4-Dichlorcyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure (2) oxidieren. Diese Verbindung ist leicht zersetzblich und wird sofort mit Diazomethan in ätherischer Lösung zum Tetramethylester (3),  $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ , umgesetzt.

Die Abspaltung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff mit Triäthylamin führt zu (4), dem resonanzstabilisierten, in Wasser leicht löslichen Triäthylammoniumsalz von (5). Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung von (4) mit Salzsäure fällt (5) kristallin aus und lässt sich aus Methanol in Form leicht gelblicher Kristalle analysenrein erhalten. Der Ester (5) zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen über  $130^\circ\text{C}$  tritt langsam Zersetzung unter intensiver Rotfärbung ein. Wie alle cyan- oder carbonylsubstituierten Cyclopentadien<sup>[4-6]</sup> ist (5) stark sauer. Ähnlich wie beim Cyclopentadien-tricarbdehyd<sup>[6]</sup> lassen sich NMR- und IR-Spektren nur widerspruchlos deuten, wenn man (5) eine tautomere Fulvenstruktur mit einer intramolekularen  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücke zuschreibt. Das NMR-Spektrum (aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  mit Tetramethylsilan als internem Standard) zeigt nämlich für die zwölf Methoxyprotonen vier dicht zusammenliegende, aber deutlich unterscheidbare Singulets der Intensität 3 bei 3,82 ppm, 3,98 ppm, 4,05 ppm und 4,09 ppm. Das Ringproton in 5-Stellung gibt ein scharfes Singulett bei 7,63 ppm (Intensität 1), während für das saure Proton kein erkennbares Signal (bis 32 ppm) auftritt. Das IR-Spektrum, gemessen in  $\text{CCl}_4$  und in  $\text{KBr}$ , zeigt zwei scharfe Bänder bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$ , die verschiedenen konjugierten Estercarbonylgruppen zugeordnet werden können. Die breite, intensive Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  muß einer delokalisierten  $\text{C}=\text{O}$ - und  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zugeschrieben werden, wie sie für carbonylsubstituierte Fulvene mit intramolekularer Wasserstoffbrücke typisch ist<sup>[6]</sup>. Ebenso charakteristisch für das Fulvensystem ist eine starke Bande bei  $1330\text{ cm}^{-1}$ <sup>[7,8]</sup>, während eine etwas schwächere Bande bei  $1445\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen herührt. Sie erscheint mit gleicher Intensität im IR-Spektrum von (3). Eine freie Hydroxygruppe ist nicht festzustellen. Die meist sehr breite  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ -Chelatbande liegt wahrscheinlich im Bereich der  $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen von etwa  $3050\text{ cm}^{-1}$  bis  $2650\text{ cm}^{-1}$ , so daß in diesem Bereich alle Bänder unscharf erscheinen. Erst nach Deuterieren durch Schütteln der Lösung mit  $\text{D}_2\text{O}$  ergeben sich scharfe Bänder für die  $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen ( $3060\text{ cm}^{-1}$ ,  $3020\text{ cm}^{-1}$ ,  $2960\text{ cm}^{-1}$ ); eine für eine Wasserstoffbrücke über Deuterium zu erwartende Bande um  $2000\text{ cm}^{-1}$  ist jedoch nicht zu erkennen.

Ein eingegangen am 23. Mai 1966 [Z 247]

- [1] O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. 87, 1820 (1965).  
 [2] K. Friedrich, Angew. Chem. 78, 449 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 420 (1966).  
 [3] A. M. Clifford u. C. E. Gleim, US-Pat. 2391226 (25. Febr. 1943); Chem. Abstr. 40, 3136 (1946).  
 [4] O. Diels, Chem. Ber. 75, 1452 (1942).  
 [5] E. LeGoff u. R. B. LaCount, J. org. Chemistry 29, 423 (1964).  
 [6] K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss u. G. Schulz, Chem. Ber. 97, 2066 (1964).  
 [7] J. H. Day u. R. Jenkins, J. org. Chemistry 23, 2039 (1958).  
 [8] J. C. Wood, R. M. Elofson u. D. M. Saunders, Analytic. Chem. 30, 1339 (1958).

### Synthetische Steroide mit Häutungshormonaktivität<sup>[1]</sup>

Von Dr. P. Hocks, Dr. A. Jäger, Dr. U. Kerb und Dr. R. Wiechert

Hauptlaboratorium der Schering A.-G., Berlin, und Dr. A. Furlenmeier, Dr. A. Fürst, Dr. A. Langemann und Dr. G. Waldvogel

Chemische Forschungsabteilung, F. Hoffmann La-Roche und Co. A.-G., Basel (Schweiz)

Im Verlauf unserer Arbeiten<sup>[2]</sup> zur Synthese des Insektenhäutungshormons Ecdyson haben wir u.a. die Ecdysonhomologen (1)–(3) erhalten, die sich vom natürlichen Hormon (4) nur durch das Fehlen von einer, zwei bzw. drei Hydroxygruppen unterscheiden.