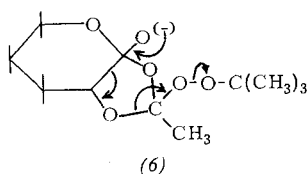


Beim Behandeln von (2) und (3) mit methanolischer 0,01 N NaOCH₃-Lösung erfolgt durch einen neuartigen Peresterzerfall ein Zuckerabbau. Der anomale Peroxyester (3) ist bei Raumtemperatur nach 5 Std. völlig zerfallen; es entstehen 70 % D-Arabinose (kristallin, papierchromatographisch rein), 66 % Kohlendioxid, tert.-Butanol und Essigsäuremethylester. Als Nebenprodukt entstehen 30 % D-Glucosäure-methylester. Die völlige Zersetzung des normalen Peroxyesters (2) erfordert energiereichere Bedingungen. Nach achtstündigem Erwärmen auf 60 °C werden 51 % D-Arabinose isoliert.

Die Bis-peroxyester (4) und (5) werden durch Natrium-methylat-Lösung nicht unter C–C-Spaltung abgebaut; es tritt lediglich Umesterung und Entacetylierung zum Schleimsäure-dimethylester (90 %) ein.

Wir deuten den Zerfall von (3) als Fragmentierung^[3] einer intermediär gebildeten pyranoiden Zwischenstufe (6). Vermutlich zerfällt auch (2) über ein cyclisches Zwischenprodukt.



Eingegangen am 19. Mai und 18. August 1967 [Z 600b]

[*] Dr. Manfred Schulz und Dipl.-Chem. P. Berlin
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin
DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] Eine analoge Synthese von 5,5-disubstituierten 2-tert.-Butylperoxy-1,3-dioxolan-4-onen fanden kürzlich unabhängig von uns Ch. Rüchardt u. G. Hamprecht, Angew. Chem. 79, 940 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

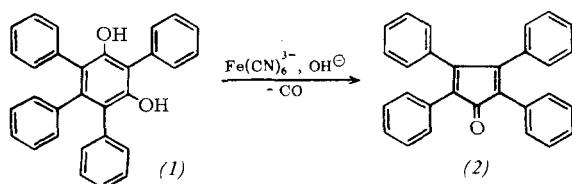
[2] Über die Nachbargruppenbeteiligung α -ständiger Acetoxygruppen bei Veresterungen vgl. A. R. Mattocks, J. chem. Soc. (London) 1964, 1918, 4840.

[3] Über Fragmentierungen anderer Typen von Zuckerperoxiden vgl. M. Schulz, H.-F. Boeden u. P. Berlin, Liebigs Ann. Chem. 703, 190 (1967); M. Schulz u. L. Somogyi, Angew. Chem. 79, 145 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 168 (1967).

Ringverengung bei der Oxidation von phenyl-substituierten Resorcinen

Von H. Güsten, G. Kirsch und D. Schulte-Frohlinde^[*]

Die Oxidation des 2,4,5,6-Tetraphenylresorcins (1) mit alkalischer K₃[Fe(CN)₆]-Lösung in Benzol liefert mit 47 % Ausbeute tiefrote Kristalle des Tetraphenylcyclopentadienons (Tetracyclons) (2).



Das Tetracyclon wurde durch Elementarzusammensetzung, Molgewicht, Mischschmelzpunkt, UV-Spektrum (512 nm, $\epsilon = 1300$; 342 nm, $\epsilon = 6700$ in Benzol)^[1] und IR-Spektrum (C=O-Absorption: 1718 cm⁻¹)^[2] identifiziert. Das 100-MHz-NMR-Spektrum in CDCl₃ bei 30 °C zeigt ein scharfes Singulett bei $\tau = 2,76$ und zwei Gruppen von Multipletts, die ungefähr bei $\tau = 2,81$ und 3,04 zentriert sind^[3]. Das abgespaltene CO läßt sich mit einer wäßrigen PdCl₂-Lösung nachweisen. Mit schlechterer Ausbeute kann die Oxidation auch mit PbO₂ und Tetrachlor-*o*-chinon^[4] durchgeführt werden.

Die Oxidation von 2,4,6-Triphenylresorcin liefert das 2,3,5-Triphenyl-cyclopentadienon, die Oxidation von 2,4-Diphenyl-naphthoresorcin das 2,3-Diphenyl-1-indenon.

Die bei der Oxidation entstehenden tief farbigen Lösungen zeigen intensive ESR-Signale mit Feinstruktur.

Arbeitsvorschrift:

In eine alkalische K₃[Fe(CN)₆]-Lösung (4 g (12 mmol) mit 0,6 g KOH in 15 ml H₂O) wird bei Zimmertemperatur unter heftigem Rühren eine Lösung von 1 g (2,4 mmol) Tetraphenylresorcin in 80 ml Benzol eingetropft. Die tiefrote benzolische Lösung wird nach 3 Std. abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über eine Säule (Al₂O₃ II, standard.) chromatographiert. Man erhält tiefrote Kristalle von (2) vom Fp = 217–218 °C (aus Petroläther), Ausbeute 0,44 g (47 %).

Eingegangen am 21. August 1967 [Z 598]

[*] Dr. H. Güsten, cand. chem. G. Kirsch und
Priv.-Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Strahlenchemie
75 Karlsruhe, Postfach 947

[1] E. L. Shapiro u. E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 75, 4769 (1953).

[2] C. F. H. Allen u. R. Y. Ning, Canad. J. Chem. 42, 2151 (1964).

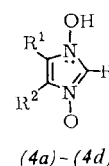
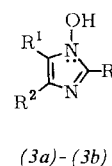
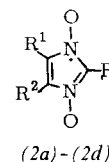
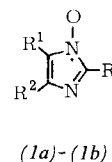
[3] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).

[4] L. Horner u. W. Dürkheimer, Z. Naturforsch. 14b, 741 (1959).

N-Oxide von Imidazolylen

Von K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Imidazolylen^[1] interessierten wir uns für die N-Oxide dieser Radikale und ihre ESR-Spektren. Die Imidazolylen-N-oxide (1) und Imidazolylen-N,N'-dioxide (2) sind als Dehydrierungsprodukte der 1-Hydroxyimidazole (3) und ihrer N-Oxide (4) aufzufassen.



	R	R ¹	R ²
(a)	C ₆ H ₅	Biphenyl-2,2'-ylen	
(b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(c)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(d)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃

Die Radikale (1a) und (2a)–(2c) bilden sich durch Umsetzen der Alkalisalze von (3a) und (4a)–(4c) mit Halogen in polaren organischen Lösungsmitteln, (2c)–(2d) durch Dehydrierung von (4c)–(4d) mit Bleidioxid. Der ESR-spektroskopische Nachweis der bei Raumtemperatur kurzlebigen Radikale (1a) und (2a)–(2b) gelang mit einer Strömungsanordnung.

Das Spektrum von (1a) zeigt drei äquidistante Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:1, entsprechend der Kopplung des Radikalelektrons mit dem Stickstoffkern der NO-Gruppe. Kopplungskonstante und g-Faktor betragen in Benzonitril J_N = 3,59 Gauss und g = 2,0059.