

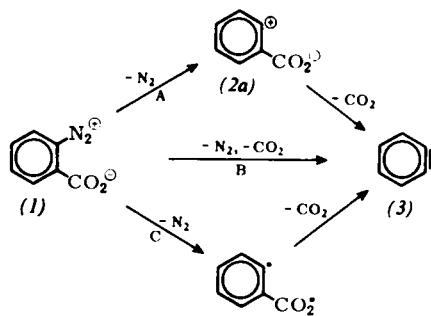
- [2] W. von E. Doering u. M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).
[3] E. Vogel, D. Wendisch u. W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 443 (1964). — Die Inversion des Dreiring im Benzonorcaradien, bei der eine Cycloheptatrien-Zwischenstufe angenommen wird, erfordert eine Aktivierungsenergie von 19,4 kcal/mol. Da die Spannung des Oxiranrings sehr wahrscheinlich niedriger ist als die des Cyclopropanrings [1], dürfte bei (1) die bei einer Inversion zu überwundene Energieschwellen höher sein als beim Benzonorcaradien.
[4] F. Straus u. A. Rohrbacher, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 40 (1921).
[5] Unveröffentlichte Versuche aus dem eigenen Arbeitskreis.
[6] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).
[7] J. Holtzman, J. R. Gillette u. G. W. A. Milne, J. Amer. chem. Soc. 89, 6341 (1967).
[8] G. A. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 86, 3391 (1964).

Zum Mechanismus der Bildung von Dehydrobenzol aus Benzoldiazonium-2-carboxylat

Von R. Gompper, G. Seybold und B. Schmolke¹⁾

Benzoldiazonium-2-carboxylat (1) wurde in den letzten Jahren häufig als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Dehydrobenzol (3) verwendet^[1], da es einfach herzustellen ist^[2], sich schon bei niedriger Temperatur umsetzt und relativ hohe Ausbeuten an Folgeprodukten des Dehydrobenzols liefert^[3].

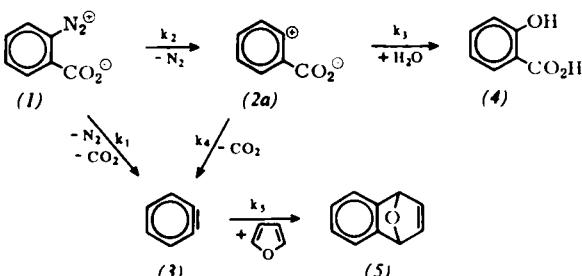
Der Zerfall von (1) zu (3) kann synchron (Mechanismus B) oder asynchron (Mechanismen A und C) ablaufen.



Mit Wasser liefert (1) mit guter Ausbeute Salicylsäure (4)^[4]. Man darf annehmen, daß es sich dabei um eine S_N1-Reaktion handelt, bei der intermediiär (2a) oder eine ähnliche Zwischenstufe auftritt [erste Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit von (1) in Acetonitril-Wasser-Gemischen stützen diese Annahme].

Läßt man (1) in Acetonitril-Wasser-Furan-Gemischen zerfallen, so kann man Salicylsäure (4) und 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalin (5) mit einer konstanten Gesamtausbeute von ca. 85 % isolieren.

Würde (3) aus (1) nach Mechanismus B freigesetzt, so wären die Bildung von (5) und die von (4) zwei voneinander unabhängige Reaktionen. Die Wasserkonzentration sollte demnach keinen Einfluß auf das Ausbeuteverhältnis $Q_1 = (5)/(4)$ haben und dieses den konstanten Wert $K_B = k_1/k_2$ besitzen.



Bei Mechanismus A dagegen müßte Q_1 von der Wasserkonzentration abhängen. Wählt man $[H_2O] \gg [(1)]$ und nimmt man an, daß $k_5 \gg k_4$ ^[5], so ergibt sich nach der Methode des quasistationären Zustands:

$$Q_1 = k_4/k_3[H_2O] \text{ oder } Q_1[H_2O] = k_4/k_3 = K_A$$

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von neun Versuchen [die Ausbeuten an (5) und (4) wurden gravimetrisch bestimmt: (5) als α -Naphthol^[6], (4) als Dibromsalicylsäure^[7]; die Reaktionslösungen – 150 bis 250 ml – waren über die ganze Versuchsdauer von 36 Std. bei 25 °C homogen]. Das Verhältnis

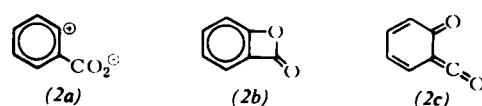
Tabelle 1. Bildung von (4) und (5) aus (1) [Ergebnisse von neun Versuchen].

Expt.	[(1)] (mmol/ Liter)	[H ₂ O] (mol/ Liter)	[Furan] (mol/ Liter)	Gesamt- ausb. [a] (%)	Q ₁ mmol (5) mmol (4)	K _A (mol/ Liter)
a	61,1	1,88	1,48	90,4	2,50	4,70
b	78,0	3,70	1,48	89,7	1,21	4,48
c	69,3	5,56	1,48	86,3	0,71	3,95
d	46,9	1,30	1,13	82,4	2,94	3,93
e	57,6	2,59	1,13	81,8	1,83	4,74
f	43,6	3,86	1,11	94,8	1,28	4,94
g	32,2	2,23	0,56	84,0	1,74	3,88
h	18,7	2,30	0,88	83,4	1,61	3,71
i	21,2	2,24	1,14	84,4	1,97	4,42
Mittelwert =						4,30

[a] Bestimmt als α -Naphthol + Dibromsalicylsäure.

Q_1 ist demnach der Wasserkonzentration umgekehrt proportional; die Konstanz von K_A ist angesichts der komplizierten Aufarbeitung als befriedigend anzusehen. Die Versuche g bis i, bei denen die Furankonzentration bei konstanter Wasserkonzentration variiert wurde, zeigen nicht nur, daß Q_1 unabhängig von der Furankonzentration ist, sie beweisen auch, daß das gesamte (3) von Furan als (5) abgefangen wird [Phenol, das aus (3) und Wasser entstehen könnte, ließ sich auch gaschromatographisch nicht nachweisen].

Die zur Bildung von (3), (5) und (4) aus (1) führenden Reaktionen sind also nicht voneinander unabhängig, sondern haben einen Schritt und damit eine Zwischenstufe gemeinsam. Die Frage nach der Natur dieser Zwischenstufe ist damit noch nicht beantwortet. Neben (2a) müssen die Valenzisomeren (2b) und (2c) in Betracht gezogen werden, die in



einem sich schnell einstellenden thermodynamischen Gleichgewicht stehen könnten. Von (2a) erwartet man, daß es mit dem im Überschuß vorhandenen Acetonitril reagiert (vgl. [8]). N-Acetylanthranilsäure ließ sich jedoch nicht nachweisen. Auch die Tatsache, daß die Bildung von (3) in einem so nucleophilen Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid möglich ist^[9], weist darauf hin (vgl. auch [10]), daß (2a) eine untergeordnete Rolle spielt.

Weitere Auskunft über die Zwischenstufe gibt die Zersetzung von (1) in Acetonitril-Methanol-Furan-Gemischen (Versuchsbedingungen analog den oben angegebenen). Die Reaktionsgemische enthalten hauptsächlich (5), Salicylsäuremethylester und wenig Anisol. Das Ausbeuteverhältnis $Q_2 = ((5) + \text{Anisol})/\text{Salicylsäuremethylester}$ ist der Methanol-Konzentration umgekehrt proportional (Tabelle 2). Die Ergebnisse lehren, daß auch (5) und Salicylsäuremethylester über eine gemeinsame Zwischenstufe gebildet werden.

Salicylsäuremethylester kann sowohl aus (2b) als auch aus (2c) entstehen. Jedoch führt nur von (2b) ein Weg unter CO_2 -Abspaltung zu (3). Falls (2b) im Gleichgewicht mit (2c) stünde, müßte sich dieses auch von (2c) oder geeigneten

Tabelle 2. Bildung von (S)-Anisol und (4)-Methylester aus (1) [Ergebnisse von sechs Versuchen].

Expt.	[<i>(1)</i>] (mmol/ Liter)	[CH ₃ OH] (mol/ Liter)	[Furan] (mol/ Liter)	Q ₂ mmol (<i>S</i>) + Anisol) mmol (4)-Methylester	Q ₂ [CH ₃ OH] (mmol/ Liter)
a	12,7	5,00	1,06	19,25	96,3
b	19,3	6,24	1,18	16,50	102,9
c	18,0	7,50	1,10	14,35	107,6
d	19,4	8,77	1,19	12,15	106,7
e	12,8	10,14	0,99	10,18	103,2
f	16,9	11,32	1,04	9,19	104,0
Mittelwert =				103,4	

Vorstufen aus einstellen lassen; Untersuchungen darüber sind im Gange. Für das Auftreten von (2b) lagen schon einige Hinweise vor (vgl. [3]), doch fehlte bislang ein schlüssiger Beweis.

Eingegangen am 14. März 1968 [Z 747]

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. G. Seybold und cand. chem. B. Schmolke
Institut für Organische Chemie der Universität 8 München 2, Karlstraße 23

[1] M. Stiles, R. G. Miller u. U. Burckhardt, J. Amer. chem. Soc. 85, 1792 (1963); T. Matsuda u. T. Mizuyasu, Bull. chem. Soc. Japan 39, 1342 (1966); zit. nach Chem. Abstr. 65, 10535c (1966); H. H. Wassermann u. J. Solodar, J. Amer. chem. Soc. 87, 4002 (1965); M. Pommerantz, ibid. 88, 5349 (1966); J. Ciabattoni, J. E. Crowley u. A. S. Kende, ibid. 89, 2778 (1967).

[2] F. M. Logullo u. L. Friedman, Org. Syntheses, im Druck.
[3] Vgl. R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Verlag Chemie, Weinheim, Academic Press, New York 1967.

[4] A. Hantzsch u. W. B. Davidson, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1522 (1896).

[5] (3) reagiert mit Furan schon bei -65 °C sehr rasch; k₅ dürfte also sehr groß sein. H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 79, 2625 (1957).

[6] G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 (1956).

[7] J. Schaap, Chem. News 66, 42 (1892).

[8] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1958).

[9] R. Gompper, E. Kutter u. G. Seybold, Chem. Ber., im Druck.

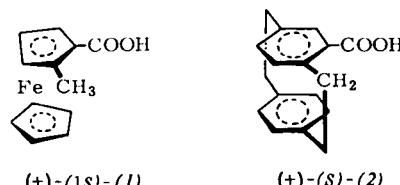
[10] R. Howe, J. chem. Soc. (London) C 1966, 478.

Die absolute Konfiguration der [2.2]Paracyclophan-carbonsäure

Von H. Falk und K. Schlögl [*]

[2.2]Paracyclophan-carbonsäure (2) [1] kann ebenso wie die Metallocen-carbonsäuren [z.B. Methylferrocen- α -carbonsäure (1) [2]] wegen der speziellen Molekülgeometrie in optisch aktiver Form erhalten werden.

Die weitgehend ähnliche Topologie der Umgebung der Carboxylgruppe in den Säuren (1) und (2) ermöglichte eine Ermittlung der absoluten Konfiguration von (2), womit erstmals die Konfiguration einer planar-chiralen Verbindung [3] bekannt ist.



Bei der kinetischen Racematspaltung des Anhydrids von *rac*-(1) mit (-)- α -Phenäthylamin (in wasserfreiem Pyridin bei 0 °C) entsteht mit einer optischen Ausbeute von 6,5 % die rechtsdrehende Säure [4,5], für welche die Konfiguration (1S) [2] auf zwei unabhängigen Wegen bewiesen worden

war [6]. Analoge Ergebnisse wurden bei anderen Methylmetallocen- α -carbonsäuren erhalten [5].

Umsetzung des Anhydrids der *rac*-(2)Paracyclophan-carbonsäure mit (-)-Phenäthylamin lieferte ebenfalls die rechtsdrehende Säure: $[\alpha]_D^{20} = +6,2^\circ$ (c = 1 in CHCl₃), optische Ausbeute: 3,9 %. Bei (1) und (2) sollte die gleichartige Topologie des Reaktionsraumes das Ergebnis der kinetischen Racematspaltung bestimmen. Demnach besitzen die Anordnungen COOH/CH₃ und COOH/CH₂ in (+)-(1) bzw. (+)-(2) die gleiche Chiralität. (+)-(2) und ihren Folgeprodukten [1] sollte daher die absolute Konfiguration (S) [3] zu kommen.

Wie bei den Methylmetallocen- α -carbonsäuren [2,5] ist bei (2) das Salz aus (+)-Säure und (-)-Phenäthylamin in Äthanol schwerer löslich. Zweimalige Kristallisation lieferte ein Salz ($[\alpha]_D^{20} = +97^\circ$; c = 0,5 in CHCl₃), aus dem optisch reine Säure (+)-(2) erhalten wurde: $[\alpha]_D^{20} = +164^\circ$ (c = 0,5 in CHCl₃); Lit.: +160° (über das Brucinsalz) [1].

Aus (+)-(2) haben wir durch Reaktion des Säurechlorides mit Cd(ClO₄)₂ optisch aktives Acetyl[2.2]paracyclophan erhalten: $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ (c = 0,5 in CHCl₃).

Zusätzliche Hinweise bezüglich der absoluten Konfiguration von (2) sind aus der ORD bzw. dem CD des erwähnten Ketons und der Säure (2), vor allem aber aus chemischen Korrelationen zu erwarten. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Eingegangen am 13. März 1968 [Z 748]

[*] Dr. H. Falk und Prof. Dr. K. Schlögl
Organisch-chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 38

[1] D. J. Cram u. N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 77, 6289 (1955).

[2] K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. 6, 479 (1966); N. L. Allinger u. E. L. Eliel: Topics in Stereochemistry. Interscience, New York 1967, Bd. 1, S. 39.

[3] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966).

[4] H. Falk, K. Schlögl u. W. Steyrer, Mh. Chem. 97, 1029 (1966).

[5] H. Falk u. K. Schlögl, Mh. Chem. 99, 578 (1968).

[6] G. Haller u. K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 2044 (1967); O. L. Carter, A. T. McPhail u. G. A. Sim, J. chem. Soc. (London) A 1967, 365; vgl. auch G. Haller u. K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 603 (1967).

Herstellung von Orotsäure aus 4-Chlormethyluracil

Von P. Rambacher und N. Kanif [**]

Beim Versuch, das leicht zugängliche 4-Methyluracil mit Kalium-hexacyanoferrat(III) zu Orotsäure zu oxidieren [1], wurden trotz langer Reaktionszeiten nur schlechte Ausbeuten erhalten. Auch die Oxidation von Uracil-4-aldehyd mit Chromsäure [2] hat wegen der schweren Zugänglichkeit des Aldehyds wenig Bedeutung. Läßt man dagegen auf das aus Harnstoff und γ -Chloracetooacetylchlorid (1) leicht zugängliche 4-Chlormethyluracil (2) Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung einwirken, so erhält man mit guter Ausbeute Orotsäure.

4-Chlormethyluracil (2): Zu einer Lösung von 30 g Harnstoff in 200 ml Eisessig, der 41 ml Pyridin enthält, gibt man im Lauf von 45 min bei 20 °C eine Lösung von (1), die durch Einleiten von 35,5 g Chlor bei 20 °C in eine Lösung von 38,5 ml Diketen in 125 ml Trichloräthylen erhalten wurde [3]. Nach 12-stdg. Rühren und Kühlung mit Eis scheiden sich 29 g derbe Kristalle ab. Nach Umkristallisation aus 225 ml Eisessig erhält man 23,5 g 4-Chlormethyluracil (2). Im Gegensatz zu Literaturangaben [4,5] schmilzt unser Produkt bei 240 °C unter Zersetzung.

Orotsäure: 8 g (2) werden im Verlauf von 3 min in eine Lösung von 12 g NaOH in 100 ml Wasser und 20 ml 35-proz. Wasserstoffperoxid eingetragen, wobei die Temperatur 50 °C nicht überschreiten darf. Nach 1/2-stdg. Rühren bei 50 °C