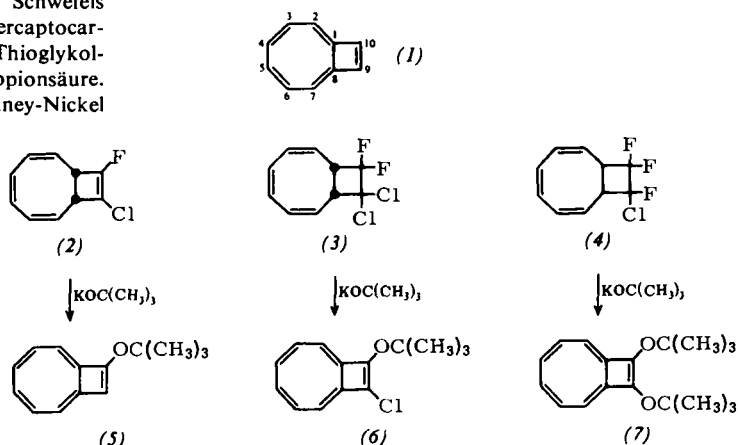


mercaptopropionsäure zu reduzieren, so wird die Reduktion gleich zu Beginn von einer Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet, die erst aufhört, wenn der gesamte Schwefel entfernt ist. Auch beim Einsatz von Isocystein beobachtet man analog Schwefelwasserstoffentwicklung. Als weiteres Reduktionsprodukt kann nur β -Alanin in Form der Benzoylverbindung isoliert werden. Dieser reduktive Austausch des Schwefels gegen Wasserstoff findet auch bei anderen 2-Mercaptocarbonsäuren und ihren Derivaten statt. So liefert Thioglykolsäure Essigsäure und 2-Mercaptopropionsäure Propionsäure. Entschwefelungen ähnlicher Art sind nur vom Raney-Nickel bekannt^[2].



Arbeitsvorschrift:

12 g Isocystin werden in einer Mischung aus 12 ml konz. Salzsäure und 200 ml Wasser gelöst und bei 2 A und 5 V an einer Kupferkathode elektrolytisch reduziert (Stromdichte 6 A/dm²). Als Anode dient Graphit in Salzsäure, die durch ein Diaphragma gegen den Kathodenraum abgeschieden ist. Nach 4 Std. ist die vorübergehende positive SH-Reaktion der Lösung praktisch negativ. In dieser Zeit wird ständig Schwefelwasserstoff entwickelt. Aus der eingeeengten Lösung können nach Benzoylierung 7,1 g Benzoyl- β -alanin (Fp = 133 °C) isoliert werden.

Analog werden 4 g Isocystein-hydrochlorid behandelt. Nach 2,5 Std. erhält man bei 1 A (Stromdichte 3 A/dm²) und Benzoylierung 3 g Benzoyl- β -alanin.

Aus 4,6 g (50 mmol) Mercaptoessigsäure entwickeln sich an einer Kupferkathode bei 8 A/dm² in 8 Std. 48 mmol Schwefelwasserstoff, die in Cadmiumacetatlösung aufgefangen und jodometrisch bestimmt wurden. In der Kathodenflüssigkeit wurden gaschromatographisch 2 g Essigsäure nachgewiesen. Analog ergaben 5,3 g (50 mmol) 2-Mercaptopropionsäure 47,8 mmol Schwefelwasserstoff und 2,3 g Propionsäure (gaschromatographisch bestimmt).

Eingegangen am 28. Juni 1968 [Z 8201]

[*] Dr. P. Rambacher und S. Mäke
Forschungslaboratorium des Werkes
Pharmazell der Aschaffburger Zellstoffwerke A.-G.
8201 Redenfelden

[1] P. Rambacher, DBP 1024518 (29. Nov. 1955), Aschaffburger Zellstoffwerke: Chem. Zbl. 1958, 11952.

[2] R. Schröter in W. Foerst: Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie. 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963, Bd. 1, S. 88.

Das Bicyclo[6.2.0]decapentaen-System

Von G. Schröder und H. Röttle^[*]

Isomer mit Naphthalin und Azulen ist Bicyclo[6.2.0]deca-1,3,5,7,9-pentaen (1)^[1]. (1) enthält zehn π -Elektronen und hat unter der Voraussetzung der Planarität nach HMO-Berechnungen pro π -Elektron eine etwas geringere Delokalisationsenergie als benzoide Aromaten vergleichbarer Größe^[2].

9-tert.-Butoxy-10-chlorbicyclo[6.2.0]deca-1,3,5,7,9-pentaen (6)

1,5 g Cycloaddukt (3)^[3], in etwa 30 ml Pentan gelöst, werden unter Stickstoff langsam in eine eisgekühlte Aufschlämmung von überschüssigem Kalium-tert.-butanolat in 30 ml Pentan/Äther gegossen. Dabei färbt sich die Lösung praktisch augenblicklich schmutzig-rot. Anschließend wird

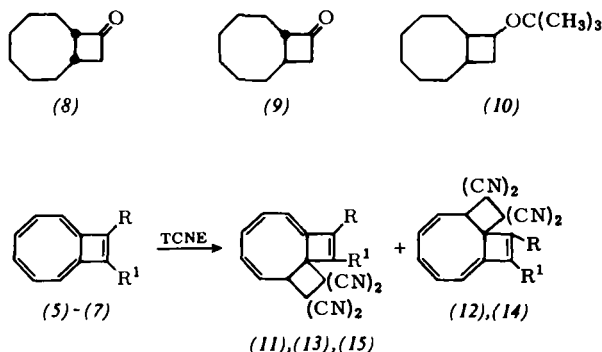
noch 2–3 Std. bei 30–40 °C gerührt. Man setzt Wasser zu und äthert aus. Alle Operationen werden unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer verjagt und der tiefrote Rückstand bei ca. –5 °C zuerst an basischem Al₂O₃ (Pentan 90%/Äther 10%) und anschließend an Silicagel (Pentan) chromatographiert. Man

erhält reines (6) (50 % Ausbeute), eine bis ca. 25 °C kristalline Verbindung. (6) ist sehr luftempfindlich, thermisch bis 80 °C recht stabil und tiefrot (UV-Spektrum in Äther: λ_{\max} = 282 nm (52000), 376 nm (1100) und viele angedeutete Schultern von 400–500 nm). Das Massenspektrum beweist die Summenformel^[4]; das NMR-Spektrum zeigt ein Verhältnis von sechs Protonen im olefinischen Bereich (Multiplett um τ = 3,9) zu neun aliphatischen Protonen (Singulett bei τ = 8,9).

Die Verbindungen (5) und (7) werden analog dargestellt. Aus 9-Chlor-10-fluorbicyclo[6.2.0]deca-1,3,5,7,9-pentaen (2)^[3] erhält man in einer Ausbeute von ca. 10 % das sehr luftempfindliche rote 9-tert.-Butoxy-bicyclo[6.2.0]decapentaen (5). [UV-Spektrum in Äther: λ_{\max} = 277 nm (28000), 485 nm (350)]. Im NMR-Spektrum von (5) erscheinen die sechs Achtringprotonen als Multiplett um τ = 4,0; das Cyclobutenylproton absorbiert als Singulett bei τ = 3,1, die neun tert.-Butylprotonen als Singulett bei τ = 8,6.

Das Cycloaddukt (4)^[5] ist die Ausgangsverbindung für die Synthese des roten luftempfindlichen 9,10-Di-tert.-butoxybicyclo[6.2.0]decapentaens (7) (ca. 30 % Ausbeute). Das Massenspektrum beweist die Summenformel^[4]. [UV-Spektrum in Äther: λ_{\max} = 284 nm (43000), 430 nm (2600)]. Die Resonanzbanden der Achtringprotonen von (7) erscheinen im NMR-Spektrum gegenüber denen von (5) und (6) bei etwas tieferen Feldern: je ein Multiplett um τ = 3,5 und τ = 3,8 (2:4); die achtzehn tert.-Butylprotonen absorbieren als Singulett bei τ = 8,5.

(5), (6) und (7) lassen sich leicht katalytisch hydrieren (Pd/C in C₂H₅OH). Man erhält aus (5) ein Gemisch von cis- und trans-Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (8) bzw. (9) sowie eine Verbindung, die nach ihrem IR- und NMR-Spektrum 9-tert.-Butoxy-bicyclo[6.2.0]decan (10) zu sein scheint. Die beiden Ketone – es entsteht ganz überwiegend (8) – wurden



gaschromatographisch (Carbowax) gemeinsam von dem in geringerer Konzentration vorliegenden (10) abgetrennt und durch IR-Spektrenvergleich mit authentischem Material identifiziert^[6].

(5), (6) und (7) reagieren glatt mit Tetracyanäthylen (TCNE), wobei die farblosen kristallinen 1,2-Cycloaddukte (11) + (12), (13) + (14) bzw. (15) anfallen. UV- und NMR-Spektren stützen die angegebenen Formeln^[7]. Das Verhältnis (11):(12) sowie (13):(14) variiert stark mit dem Lösungsmittel. Aus (5) und Tetracyanäthylen erhält man in Benzol zwei Cycloaddukte, in Acetonitril jedoch nur ein Cycloaddukt. Im NMR-Spektrum des einheitlichen Cycloadduktes (11) oder (12) (sechs olefinische Protonen zentriert um $\tau = 4,1$, d. h. fünf Achtringprotonen als Multipllett, ein Cyclobutenylproton als scharfes Singulett bei $\tau = 4,5$, ein tertiäres Proton als Multipllett bei $\tau = 6,1$, neun tert.-Butylprotonen als Singulett bei $\tau = 8,5$) erscheint das Cyclobutenylproton bei höherem Feld als in (5) selbst ($\Delta = 1,4$ ppm).

Ob die π -Elektronen im Bicyclo[6.2.0]decapentaen-System delokalisiert sind, kann noch nicht entschieden werden.

Eingegangen am 18. Juni 1968 [Z 812]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder und Dr. H. Röttele
Institut für organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] Über einen erfolglosen Versuch zur Synthese von (1) berichteten J. A. Elix, M. V. Sargent u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 89, 180 (1967).

[2] A. Rosowsky, H. Fleischer, S. T. Young, R. Partch, W. H. Saunders u. V. Boekelheide, Tetrahedron 11, 121 (1960).

[3] G. Schröder u. Th. Martini, Angew. Chem. 79, 820 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 806 (1967).

[4] Für die Aufnahmen danken wir Dr. H. Scheer, Karlsruhe.

[5] Th. Martini, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1968.

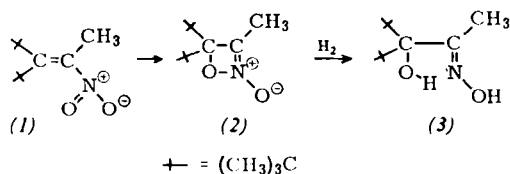
[6] R. Montaigne u. L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968); wir danken Prof. Ghosez für die uns zur Verfügung gestellten IR-Spektren der Substanzen (8) und (9).

[7] Es liegen zufriedenstellende C,H-Analysenwerte vor.

Sterisch erzwungene intramolekulare Cyclisierung einer α,β -ungesättigten Nitroverbindung

Von A. Berndt^[*]

Die erste α,β -ungesättigte Nitroverbindung, an der eine intramolekulare Cyclisierung zu einem viergliedrigen Heterocyclus beobachtet werden kann, ist 3-tert.-Butyl-4,4-dimethyl-2-nitro-2-penten (1)^[1].



Das Produkt der spontanen Cyclisierung, 4,4-Di-tert.-butyl-3-methyl-4H-1,2-oxazet-N-oxid (2), ist das erste Derivat des bisher nicht beschriebenen 4H-1,2-Oxazets. Es wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn eine Lösung von (1) in Äthanol nach dem Stehenlassen über Nacht eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert wird.

Die Struktur von (2), das bei 85 °C schmilzt und bei 50 °C/10⁻³ Torr sublimiert, ist durch folgende Befunde gesichert: C,H,N-Analyse, Molmasse (ber. 199, gef. 205 osmometrisch), NMR-Spektrum (in CDCl₃, δ -Skala): zwei Singulets bei 1,2 und 2,1 ppm im Flächenverhältnis 6:1; IR-Spektrum (in CCl₄): starke Bande bei 1698 cm⁻¹ im Bereich der Streck-schwingungen von C=N-Bindungen in Ringen; UV-Spektrum; scharfe Bande (Halbwertsbreite 27 nm) bei 222 nm, $\epsilon = 7,4 \cdot 10^3$ (Nitrone haben ähnliche UV-Spektren)^[2].

Bei der katalytischen Hydrierung (Zimmertemperatur, Normaldruck, Raney-Ni, Dioxan) nimmt (2) langsam 1 mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt (3) (Fp = 88 °C, Sublimation bei 60 °C/10⁻² Torr) ist durch folgende Daten charakterisiert: C,H,N-Analyse, NMR-Spektrum (in CDCl₃): vier Singulets bei 1,1, 2,1, 5,0 und 8,9 ppm im Flächenverhältnis 18:3:1:1 (das Signal bei 8,9 ppm zeigt die für Oxim-Protonen charakteristische Verbreiterung), IR-Spektrum (in CCl₄): zwei Banden bei 3594 und 3459 cm⁻¹ im Bereich der O-H-Streckschwingungen. (3) bildet wie andere α -Hydroxy-oxime^[3] einen Cu²⁺-Komplex. Die Hydrierung verläuft wie bei den Isoxazolin-N-oxiden^[4].

Die Kinetik der Isomerisierung (1) \rightarrow (2) wurde in mehreren Lösungsmitteln durch Messung der Abnahme der Extinktion der UV-Bande von (1) bei 345 nm untersucht. In allen Fällen handelt es sich eindeutig um Reaktionen 1. Ordnung. Die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu; Halbwertszeiten: 140 Std. (n-Hexan), 70 Std. (Diäthyläther), 2 Std. (Äthanol). Auch festes (1) wandelt sich im Laufe von Wochen in (2) um.

Die ungewöhnliche Cyclisierung muß auf die starke sterische Behinderung der vier Substituenten an der C=C-Bindung zurückgeführt werden. Dieser Behinderung weicht (1) durch Verdrillung um die C=C-Bindung aus; in (2) beträgt der Verdrillungswinkel formal 90°. Eine ähnlich starke Verdrillung findet man auch im Anion-Radikal von (1)^[1].

(2) ist bis mindestens 100 °C thermostabil und kann als ein neues Beispiel für die Stabilisierung kleiner Ringe durch tert.-Butylgruppen^[5] angesehen werden.

Eingegangen am 27. Juni 1968 [Z 816]

[*] Dr. A. Berndt
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] A. Berndt, Tetrahedron, im Druck.

[2] J. Thesing u. W. Sirrenberg, Chem. Ber. 91, 1978 (1958).

[3] F. Feigl, G. Sicher u. O. Singer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2294 (1925).

[4] A. Dornow u. G. Wiehler, Liebigs Ann. Chem. 578, 113 (1952).

[5] S. S. Hecht u. F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 89, 6761 (1967).

Organische Verbindungen in fossilen Pflanzen (Voltzia brongniarti, Coniferales)^[1]

Von H. Knoche, P. Albrecht und G. Ourisson^[*]

Vor kurzem berichteten wir über unsere Untersuchungen mit einem fossilen Schachtelhalm aus einem tonigen Einschuß des Buntsandsteins der Nordvogesen (Trias, 2-10⁸ Jahre alt)^[2]. Aus diesem Buntsandstein stammt auch die fossile Pflanze *Voltzia brongniarti* (Coniferales)^[3]. Etwa 1-5 cm starke Stücke der fossilen Pflanze wurden in Hangviller (Moselle) gesammelt. Beim Sammeln wurde auf große Reinheit geachtet und das Aufarbeiten durch Leerversuche kontrolliert. Die anorganische Analyse ergab einen Gehalt von 60% Goethit, Fe₂O₃·H₂O^[4].

2,6 kg trockenes Fossil wurden gemahlen und mit 3 l einer Mischung Benzol-Methanol (3:1) unter Einwirkung von Ultraschall extrahiert. Nach Zentrifugieren, Dekantieren und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 42 mg (16 ppm) Rückstand. Durch Säulenchromatographie an Silicagel wurde die Kohlenwasserstoff-Fraktion erhalten (3 mg, 1,2 ppm). Die Fraktion ist kristallin und besteht nach dem Gaschromatogramm^[5] praktisch aus einer reinen Komponente. Durch Gaschromatographie an gefüllter Säule und Kapillarsäule^[6], Einschuß in Molekularsiebe (Linde 5 A) und Massenspektrum wurde die Substanz als n-C₂₈H₅₈ identifiziert.

n-Octakosan wurde unseres Wissens bis heute nicht als Hauptkomponente im Cuticulawachs einer Pflanze gefunden. Bekanntlich treten in solchen Wachsen hauptsächlich unge-