

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

(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<sup>[7]</sup>. 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  $\pi$ -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.

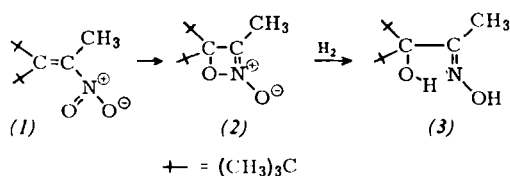
[6] R. Montaigne u. L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968); wir danken Prof. Ghosez für die uns zur Verfügung gestellten IR-Spektren der Substanzen (8) und (9).

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

## Sterisch erzwungene intramolekulare Cyclisierung einer $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitroverbindung

Von A. Berndt<sup>[\*]</sup>

Die erste  $\alpha,\beta$ -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)<sup>[1]</sup>.



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<sup>-3</sup> Torr sublimiert, ist durch folgende Befunde gesichert: C,H,N-Analyse, Molmasse (ber. 199, gef. 205 osmometrisch), NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Skala): zwei Singulets bei 1,2 und 2,1 ppm im Flächenverhältnis 6:1; IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): starke Bande bei 1698 cm<sup>-1</sup> 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)<sup>[2]</sup>.

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<sup>-2</sup> Torr) ist durch folgende Daten charakterisiert: C,H,N-Analyse, NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): 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 Oximprotonen charakteristische Verbreiterung), IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): zwei Banden bei 3594 und 3459 cm<sup>-1</sup> im Bereich der O-H-Streckschwingungen. (3) bildet wie andere  $\alpha$ -Hydroxy-oxime<sup>[3]</sup> einen Cu<sup>2+</sup>-Komplex. Die Hydrierung verläuft wie bei den Isoxazolin-N-oxiden<sup>[4]</sup>.

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)<sup>[1]</sup>.

(2) ist bis mindestens 100 °C thermostabil und kann als ein neues Beispiel für die Stabilisierung kleiner Ringe durch tert.-Butylgruppen<sup>[5]</sup> 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)<sup>[1]</sup>

Von H. Knoche, P. Albrecht und G. Ourisson<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem berichteten wir über unsere Untersuchungen mit einem fossilen Schachtelhalm aus einem tonigen Einschuß des Buntsandsteins der Nordvogesen (Trias, 2-10<sup>8</sup> Jahre alt)<sup>[2]</sup>. Aus diesem Buntsandstein stammt auch die fossile Pflanze *Voltzia brongniarti* (Coniferales)<sup>[3]</sup>. 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, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup>.

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<sup>[5]</sup> praktisch aus einer reinen Komponente. Durch Gaschromatographie an gefüllter Säule und Kapillarsäule<sup>[6]</sup>, Einschuß in Molekularsiebe (Linde 5 A) und Massenspektrum wurde die Substanz als n-C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> identifiziert.

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

radzahlige Kohlenwasserstoffe auf, und zwar als Gemisch mehrerer Homologen; bei Koniferen liegt neben Hydroxysäureestern und Alkoholen besonders oft Nonakosan,  $C_{29}H_{60}$ , vor [7,8].

Wir betrachten es als höchst unwahrscheinlich, daß *Voltzia*, als Ausnahme unter den Koniferen, einen fast homogenen geradzahlig Kohlenwasserstoff enthält, und folgern, daß ein Umwandlungsprodukt vorliegt. Aus welcher ursprünglich in *Voltzia* vorhandenen Substanz es gebildet wurde, kann man natürlich nicht direkt untersuchen, da diese Pflanze ausgestorben ist. Von den heutigen Koniferen steht sie der Familie der Taxodiaceen nahe [9]. Wir haben deshalb die Wachse von zwei Vertretern dieser Familie untersucht, in der Hoffnung, mögliche Vorläufer für das n-Octakosan identifizieren zu können. Im Wachs von *Cryptomeria japonica* Don. wurde nur 10-Nonakosanol gefunden, ein weit verbreiteter Bestandteil vieler Koniferenwachse. Dieser Alkohol kann kaum als Vorläufer für das Octakosan gelten. Dagegen enthält das Wachs von *Taxodium distichum* Rich. neben 10-Nonakosanol auch 1-Octakosanol. Dieser Alkohol war bis jetzt nur im Wachs einer anderen Konifere, *Ginkgo biloba* L., gefunden worden [10].

Wir vermuten, daß n- $C_{28}H_{58}$  im Fossil durch Reduktion des primären Alkohols n- $C_{27}H_{55}-CH_2OH$  gebildet wurde; 10-Nonakosanol ist entweder nie vorhanden gewesen oder wurde auf unbekannte Weise abgebaut.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß nach *Hoering* Octadecanol durch einfaches Erhitzen mit Sedimentgestein zum Octadecan reduziert wird [11].

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 806]

[\*] Prof. Dr. G. Ourisson, Dr. H. Knoche und Dipl.-Chem. P. Albrecht  
Institut de Chimie, Université de Strasbourg  
Laboratoire associé au C.N.R.S.  
1, rue Blaise Pascal, Strasbourg (Frankreich)

[1] II. Mitteilung. — I. Mitteilung: [2]. — Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms D.G.R.S.T. Nr. 64-FR-058 durchgeführt. — Wir danken den Herren L. *Grauvogel* und J. C. *Gall* für die Hilfe beim Sammeln der Fossilien; den Herren Dr. P. *Witz*, Geigy, Basel, und Dr. G. *Teller*, Strasbourg, gebührt unser Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

[2] H. *Knoche* u. G. *Ourisson*, *Angew. Chem.* 79, 1107 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 1085 (1967).

[3] W. P. *Schimper* u. A. *Mougeot*: Monographie des plantes fossiles du grès bigarré de la chaîne des Vosges. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1844.

[4] Wir danken der S.N.P.A., Pau (Frankreich), für die Durchführung der Analyse.

[5] Bedingungen: Gaschromatograph Perkin-Elmer 226, 1,5% SE-30 auf Aeropack 30, 80/100 mesh, 1,80 m lang,  $\phi$  3 mm, Programm 6,25 °C/min. 100–290 °C, 30 ml He/min.

[6] Kapillarsäule: 0,5 mm, 60 m, SE-30, 240 °C, 6,2 ml He/min, Retentionszeiten: Benzol, 3,4 min; n- $C_{28}H_{58}$ , 15 min.

[7] H. *Ageta*, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 79, 47 (1959); Chem. Abstr. 53, 100310 (1959).

[8] K. *Stransky*, M. *Streibl* u. V. *Herout*, Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 3213 (1967).

[9] J. C. *Gall*, persönliche Mitteilung.

[10] A. *Ageta*, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 79, 58 (1959); Chem. Abstr. 53, 10032c (1959).

[11] T. C. *Hoering* u. R. M. M. *Mitterer*, Abstr. Annual GSA and Assoc. Soc. Joint Meeting, New Orleans 1967, S. 99.

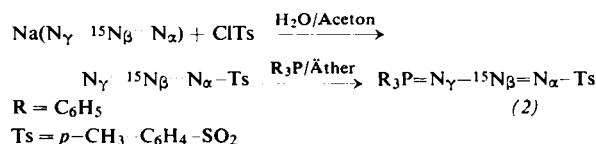
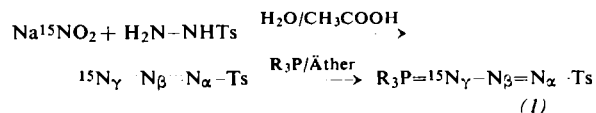
## Nachweis der $N_\gamma N_\beta$ -Abspaltung aus Staudinger-Addukten $R_3P=N_\gamma-N_\beta=N_\alpha-X$ durch $^{15}N$ -Isotopenmarkierung [\*\*]

Von H. *Bock* und M. *Schnöller* [\*]

Die 1919 von *Staudinger* und *Meyer* [1] entdeckte Reaktion 2. Ordnung [2,3] zwischen Phosphinderivaten und organischen Aziden

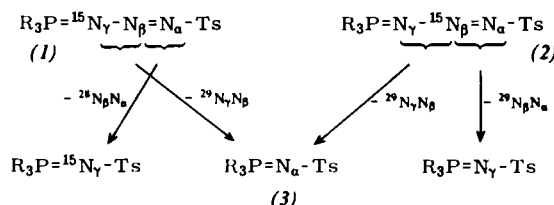


durchläuft im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das „Staudinger-Addukt“  $[R_3PN_3X]$ , das sich z. B. bei der Umsetzung von Triphenylphosphin und *p*-Toluolsulfonsäureazid in Diäthyläther bei 0 °C quantitativ als zitronengelbe Substanz mit einem Zersetzungspunkt von 101 °C fassen läßt [4]. Synthesen im Mikromaßstab [5] lieferten – ausgehend von  $^{15}N$ -Natriumnitrit bzw.  $^{15}N_\beta$ -Natriumazid, das aus  $^{15}N$ -Ammoniumchlorid dargestellt wurde – 69% der  $^{15}N_\gamma$ -Verbindung (1) bzw. 52% der  $^{15}N_\beta$ -Verbindung (2).



Die lineare Struktur der Staudinger-Addukte (1) und (2) läßt sich anhand ihrer IR-Spektren belegen, in denen zwischen 4000 und 400  $cm^{-1}$  deutliche  $^{15}N$ -Isotopenverschiebungen nur für die  $P=N$ -Valenzschwingung ( $\nu_{P-N} = 1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\gamma = -17\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\beta = -18\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $N-N$ -Valenzschwingung ( $\nu_{N-N} = 980\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\gamma = -12\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\beta = -2\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden werden [6].

Die thermische Zersetzung der Staudinger-Addukte verläuft in Benzol bei 60 °C zu 91% unter  $N_2$ -Entwicklung. Zwischen  $N_\gamma N_\beta$ -, ( $N_\gamma N_\alpha$ -) und  $N_\beta N_\alpha$ -Abspaltung kann anhand des massenspektroskopisch ermittelten Isotopenmusters (Tabelle) entschieden werden.



In der Tabelle sind die für  $^{29}N_\gamma N_\beta$ -Eliminierung unter Berücksichtigung des natürlichen  $^{15}N$ -Gehaltes (0,37%) und der  $^{15}N$ -Anteile in den Ausgangsprodukten  $Na^{15}NO_2$  (96,7%) und  $^{15}NH_4Cl$  (95,4%) berechneten Isotopenmuster mit den massenspektroskopisch gefundenen verglichen.

	$^{28}N_2$	$^{29}N_2$	$^{30}N_2$
(1) ber.	3,3	96,3	0,4
gef. [7]	8,1	91,6	0,3
(2) ber.	4,6	95,0	0,4
gef. [7]	5,4	94,2	0,4

Die  $^{29}N_\gamma N_\beta$ -Eliminierung wird weiterhin dadurch bestätigt, daß aus beiden Staudinger-Addukten jeweils unmarkiertes *P,P,P*-Triphenyl- $^{14}N$ -toluolsulfonyl-phosphinimin (3) ( $\nu_{P-N} = 1230\text{ cm}^{-1}$ ) entsteht.

Die  $^{29}N_\gamma N_\beta$ -Abspaltung bei der thermischen Zersetzung von (1) und (2) in Benzol bei 60 °C stützt den von *Leffler* und *Temple* [3] postulierten Vierring-Übergangszustand (4).

