

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 geradzahligen 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.

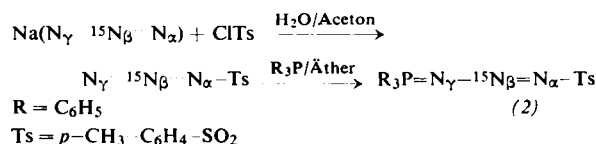
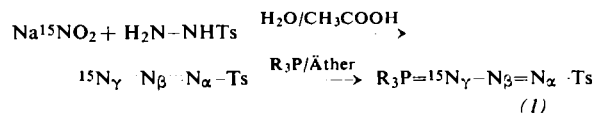
## Nachweis der $N_\gamma N_\beta$ -Abspaltung aus Staudinger-Addukten $R_3P=N_\gamma-N_\beta=N_\alpha-X$ durch $^{15}N$ -Isotopenmarkierung [\*\*]

Von H. *Bock* und M. *Schnöller* [\*]

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

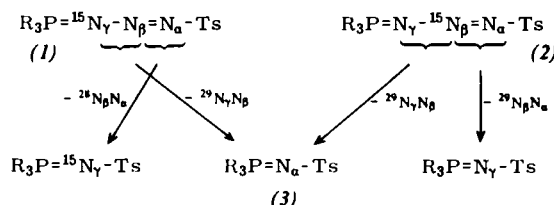


durchläuft im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das „Staudinger-Addukt“  $[R_3PN_3X]$ , das sich z. B. bei der Umsetzung von Triphenylphosphin und *p*-Toluolsulfonsäureazid in Diäthyläther bei 0 °C quantitativ als zitronengelbe Substanz mit einem Zersetzungspunkt von 101 °C fassen läßt [4]. Synthesen 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 ( $\nu_{P-N} = 1230\ cm^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\gamma = -17\ cm^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\beta = -18\ cm^{-1}$ ) und die  $N-N$ -Valenzschwingung ( $\nu_{N-N} = 980\ cm^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\gamma = -12\ cm^{-1}$ ,  $\Delta^{15}N_\beta = -2\ cm^{-1}$ ) 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.

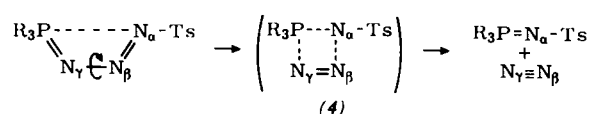


In der Tabelle sind die für  $^{29}N_\gamma N_\beta$ -Eliminierung unter Berücksichtigung des natürlichen  $^{15}N$ -Gehaltes (0,37%) und der  $^{15}N$ -Anteile in den Ausgangsprodukten  $Na^{15}NO_2$  (96,7%) und  $^{15}NH_4Cl$  (95,4%) berechneten Isotopenmuster mit den massenspektroskopisch gefundenen 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) ( $\nu_{P-N} = 1230\ cm^{-1}$ ) 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).



Dieser könnte aus einem *trans*-Staudinger-Addukt z. B. durch Rotation um die  $N_\gamma$ - $N_\delta$ -Bindung und anschließenden konrotatorischen Ringschluß entstehen.

Eingegangen am 19. Juni 1968 [Z 813]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. M. Schnöller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[\*\*] VII. Mitteilung über Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung. -- VI. Mitteilung: W. Wiegräbe u. H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

[1] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919).

[2] L. Horner u. A. Groß, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1955).

[3] J. E. Leffler u. R. D. Temple, J. Amer. chem. Soc. 89, 5235 (1967).

[4] H. Bock u. W. Wiegräbe, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963); Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

[5] K. Clusius u. H. Schumacher, Helv. chim. Acta 41, 2255 (1958).

[6] H. Bock u. M. Schnöller, Chem. Ber., im Druck.

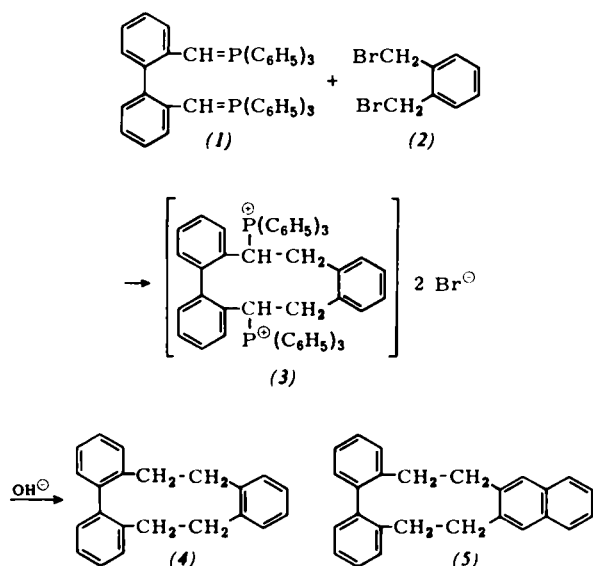
[7] Die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten sind bei (1) durch absorbierte Restluft in der Zersetzungs- und Meßapparatur bedingt. (2) wurde unter Argon zersetzt.

## Eine neue Synthese für Benzocycloalkene

Von H. J. Bestmann und D. Ruppert<sup>(\*)</sup>

Die Umsetzung von Bis-alkyidenphosphoranen mit Bis(halogenmethyl)-Verbindungen eröffnet neue Möglichkeiten zum Aufbau cyclischer Verbindungen. Besonders eignet sich dieses Prinzip zur Synthese von Benzocycloalkenen.

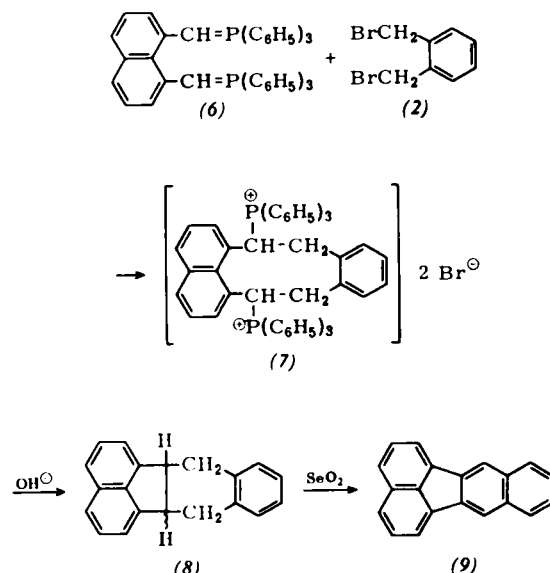
Bei der Reaktion des Bisylides (1)<sup>(1)</sup> mit *o*-Xylylendibromid (2) entsteht das Bisphosphoniumsalz (3), das bei der alkalischen Hydrolyse neben Triphenylphosphinoxid in 44% Ausbeute [bezogen auf (1)] das 9,10,15,16-Tetrahydro-tribenzo[*a,c,g*]cyclodecen (4) (Fp = 95 °C) ergibt<sup>(2)</sup>.



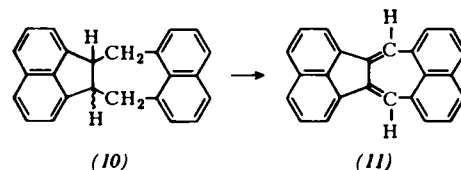
Analog erhält man aus (1) und 2,3-Bis(brommethyl)naphthalin ein Bisphosphoniumsalz, das bei der alkalischen Hydrolyse das 9,10,15,16-Tetrahydro-dibenzo[*a,c*]naphtho[2,3-*g*]cyclodecen (5) liefert (Ausbeute 36%, Fp = 135 °C, NMR: aromatische Protonen 2,35–3,15  $\tau$  (m) (14 H),  $-\text{CH}_2-$  7,18  $\tau$  (breites s) (8 H), Massenspektrum:  $M^+$  = 334, UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Heptan}}$  = 234, 265, 274, 284, 322 nm).

Aus (1) und 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl resultiert über das Bisphosphoniumsalz und dessen anschließende Verseifung in 50% Ausbeute das von Wittig<sup>(3)</sup> auf anderem Wege dargestellte 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen vom Fp = 261 °C, das sich beim Erhitzen in die beschriebene Form<sup>(3)</sup> vom Fp = 266 °C umwandelt.

Das Bisylid (6)<sup>(1)</sup> reagiert mit (2) zum Bisphosphoniumsalz (7), dessen alkalische Hydrolyse von einer transannularen Reaktion begleitet ist. Unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin erhält man in 44% Ausbeute 6b,7,12,12a-Tetrahydro-benzo[*k*]fluoranthren (8) vom Fp = 158 °C<sup>(4)</sup>, das sich mit  $\text{SeO}_2$  zum bekannten Benzo[*k*]fluoranthren (9) (Fp = 218 °C)<sup>(5)</sup> dehydrieren läßt.



Die analoge Reaktion von (6) mit 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin führt zu einem Bisphosphoniumsalz, dessen ebenfalls unter transannularer Reaktion verlaufende alkalische Hydrolyse 6b,7,14,14a-Tetrahydro-dinaphtho[1,8a, 8-a,b,1,8a,8-f,g]azulen (10) ergibt (Ausbeute 10%, Fp = 276 °C, NMR: (akkumuliertes Spektrum): aromatische Protonen 2,4–3,1  $\tau$  (m), aliphatische Protonen 5,65–7,1 (m), 8,55 (m), UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  = 302, 307, 316, 321 nm, Massenspektrum:  $M^+$  = 306). Die Dehydrierung von (10) mit Dicyan-dichlorchinon liefert das tiefrote Dinaphthoazulen (11) (Fp = 295 °C, NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ): aromatische Protonen 2,0–3,3  $\tau$  (m),  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  5,2  $\tau$  (s); UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  = 273, 281, 300 (Schulter), 394, 416, 442, 470, 516, 550 nm; Massenspektrum:  $M^+$  = 302).



Arbeitsvorschrift für (4):

Zur Suspension von (1) in Benzol gibt man die äquimolare Menge (2), gelöst in Benzol. Nach 10 Std. wird das ausgefallene Salz (3) abfiltriert und aus Chloroform mit Essigester umgefällt. Anschließend kocht man das Salz (3) 2 Std. in 100 ml 10-proz. Natronlauge und extrahiert mit Benzol. Der nach dem Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird mit 100 ml Petroläther durchgeschüttelt und das ungelöste Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Den Rückstand des Petrolätherextraktes chromatographiert man an Aluminium-