

Umlagerung oder [1,5]-Umlagerung) zu erwarten. Experimente mit substituierten Äthern haben folgende Reihenfolge ergeben: $[5,5] > [3,3] \gg [(1,5)]$ ¹⁵.

Besonders rasch laufen sigmatropische Umlagerungen in geladenen Systemen dann ab, wenn im Übergangszustand die Ladung besser verteilt ist als im Edukt. Bei der Dienol-Benzol-Umlagerung von 2-Allyl-2-methyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ol und 4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol mit *p*-Tolulsulfinsäure in Äther bei -40 °C erhält man unter Wasserabspaltung die aus dem Benzonium-Ion nach dem MO-Diagramm (ψ_3 des Tolylderivats, ψ_2 des Allylderivats) zu erwartenden Umlagerungsprodukte: 2-Allyltoluol durch [1,2]-, 3-Allyltoluol durch [3,3]- und 4-Allyltoluol durch [3,4]-Umlagerung. Stets wandert der Allylrest, bei der ersten Reaktion ohne, bei den anderen obligat mit Inversion¹¹.

Ähnlich verläuft die durch BCl_3 bewirkte Umlagerung von 2- und 4-Allylcyclohexadienonen zu allylierten Phenolen¹⁶. Konkurrenzreaktionen bei den Crotyl- und Dimethylallylverbindungen sind heterolytische Spaltungen in das Phenol und das Crotyl- bzw. Dimethylallylkation.

Möglicherweise spielen sigmatropische Reaktionen auch eine Rolle bei anderen aromatischen Umlagerungen (vgl. z.B. die „säurekatalysierte“ und die thermische Fischer-Indolsynthese¹⁷).

[Chemische Gesellschaft Heidelberg,
am 21. Mai 1968]

[VB 163]

[5] Gy. Fráter u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 51, 190 (1968).

[6] H. Schmid, Gazz. chim. ital. 92, 968 (1962); R. Barner, J. Bor-gulya, H.-J. Hansen, J. Zsindely u. H. Schmid, noch unveröffentlicht.

[7] H. J. Shine: Aromatic Rearrangements. Elsevier, Amsterdam 1967, S. 124.

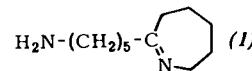
Oxidationserscheinungen an Polyamiden

Von P. Schlack^[*]

Polyamide, die unter nicht ganz einwandfreien Bedingungen hergestellt wurden, können durch Nebenreaktionen entstandene Pyrrolgruppen enthalten, welche sich mit Ehrlichs Reagens nachweisen lassen. Bei Nylon 6 (Polycaprolactam) werden Pyrrole besonders dann beobachtet, wenn durch Wasser- und CO_2 -Abspaltung (Ketisierung) aus zwei mol ϵ -Amino-capronsäure 1,11-Diamino-undecanon oder aus ϵ -Caprolactam durch Wasserabspaltung dessen Anhydروبase entstanden ist. Dieses Ketimin (1) ist sehr sauerstoffempfindlich und gibt nach Autoxidation intensive Pyrrolreaktion.

Polycaprolactamfasern („Perlon“), die dieses Imin eingebaut enthalten, neigen nach längerer Lichteinwirkung in Gegen-

[*] Prof. Dr. P. Schlack
Deutsche Forschungsinstitute für Textilindustrie
Reutlingen-Stuttgart
Institut für Chemiefasern
7 Stuttgart-Wangen, Ulmer Straße 227



wart von Sauerstoff oder bei der thermischen Oxidation stark zur Vergilbung. Rochas und Martin haben gefunden, daß Polyamidfäden (Nylon 66) auch nach einer Photooxidation eine positive Pyrrolreaktion geben können¹¹. Sie nahmen an, daß die Pyrrole durch eine Umsetzung von Aminoendgruppen in der Faser mit durch Oxidation aus Adipinylgruppen gebildeten Resten der α,α' -Dioxo-adipinsäure entstehen. Marek und Lerch kamen zu der Überzeugung, daß bei der Pyrrolbildung fast ausschließlich der Diaminrest beteiligt sei, wobei der Sauerstoff primär jeweils an den Methylengruppen in Nachbarschaft zum Amidstickstoff angreife¹².

Bei Untersuchungen in unserem Institut über das Vergilben von Polyamidtextilien fand Sommermann¹³, daß auch aus N-freien olefinischen Substanzen wie 3-Hepten, Ölsäure, Linolsäure-methylester und Squalen bei der Autoxidation in Gegenwart primärer Amine oder Aminosäuren oder auch bei nachträglichem Zusatz solcher Amine Pyrrole gebildet werden. Da der Schweß-Glyceride mehrfach ungesättigter Fettsäuren, Squalen, Ammoniumsalze und andere Stickstoffbasen enthält, können auf textilen Substraten auch ohne chemische Beteiligung der Fasersubstanz Pyrrole und deren farbige Oxidationsprodukte entstehen.

Für die Pyrrolbildung innerhalb der Fasersubstanz kommen als N-Quelle nur die primären Aminoendgruppen der Faser in Frage. Wenn man aber die Aminogruppen durch Acylie rung, z.B. mit Essigsäureanhydrid, inaktiviert¹⁴, so kann sich auf der Faser ohne Neubildung von Ammoniak oder Aminogruppen kein Pyrrol mehr bilden. Auch die Autoxidation im Licht ist dann stark verzögert. Es gelingt, die Amino gruppen unter auffallend milden und in der Praxis realisierbaren Bedingungen zum größten Teil zu blockieren, wenn man das Textilgut mit Lösungen anhydridbildender aromatischer Polycarbonsäuren, z.B. Trimellitsäure, imprägniert, dann trocknet und nun die Ware beim Durchgang durch eine Thermofixerapparatur ein bis zwei Minuten auf 170–180 °C erhitzt. Die Neigung zur Vergilbung ist nach dieser Vorbehandlung stark verringert.

Aus den UV-Spektren der in der Faser mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd gebildeten Farbstoffe läßt sich schließen, daß α - und β -Methinfarbstoffe nebeneinander vorliegen, während die Farbstoffe aus ungesättigten Fettsäureestern und Aminosäuren im wesentlichen aus β -Derivaten zu bestehen scheinen.

[GDCh-Ortsverband Karlsruhe,
am 30. Mai 1968]

[VB 164]

[1] P. Rochas u. J. C. Martin, Bull. Inst. Textile France 83, 41 (1959).

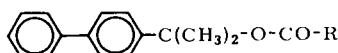
[2] B. Marek u. E. Lerch, J. Soc. Dyers Colourists 81, 481 (1965).

[3] F. Sommermann, unveröffentlicht.

[4] F. H. Steiger, Textile Res. J. 27, 459 (1957); siehe auch [1].

RUNDSCHEIN

Über die Verwendung der 1-(*p*-Biphenylyl)-1-methyl-äthoxy-carbonylgruppe bei Peptidsynthesen berichten P. Sieber und B. Iselin. α -N-geschützte Aminosäuren werden leicht aus Aminosäureestern oder -salzen und dem Carbonat (1) oder dem Azid (2) erhalten. Die Gruppe wird bereits mit verdünnter Essigsäure abgespalten, und zwar so schnell, daß andere



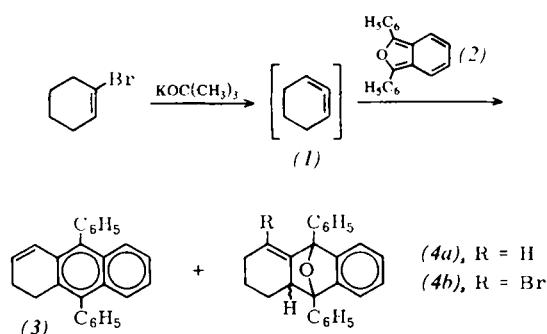
(1), R = OC6H5 (2), R = N3

säureempfindliche Schutzgruppen (z. B. von tert.-Butanol abgeleitete) nicht angegriffen werden. Die Abspaltung dieser und anderer Aralkyloxycarbonylgruppen ist eine Reaktion 1. Ordnung; die Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von der Stabilität der entsprechenden Carboniumionen ab.

Die α -(*p*-Biphenylyl)-1-methyl-äthoxycarbonyl)amino-säuren eignen sich für konventionelle Peptidsynthesen und solche an fester Phase; dabei wird keine sterische Hinderung beobachtet. / Helv. chim. Acta 51, 614, 622 (1968) / – Kr.

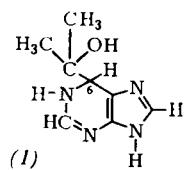
[Rd 883]

1,2-Cyclohexadien (1) wiesen G. Wittig und P. Fritze als kurzlebiges Zwischenprodukt bei der Umsetzung von 1-Brom-cyclohexen mit K-tert.-butanolat nach. Mit 1,3-Diphenyl-benzo[c]furan (2) konnte (1) in Form von (3) und (4a) abgefangen werden; ohne (2) bildete sich das Dimere Octahydrobiphenylen. Um sicherzugehen, daß die Reaktion nicht über Cyclohexin verläuft, wurde 1,2-Dibromcyclohexen eingesetzt. Es lieferte unter analogen Bedingungen



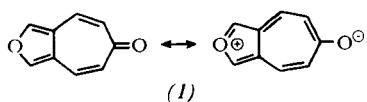
neben 9,10-Diphenylanthracen das bromhaltige (4b), das nur über ein Allen entstanden sein kann. / Liebigs Ann. Chem. 711, 82 (1968) / -Kr. [Rd 884]

Die photochemische Addition von Alkoholen an Purine beobachteten H. Linschitz und J. S. Connolly beim Bestrahlen O₂-freier Lösungen mit UV-Licht (2537 Å). Die Addition von Isopropanol an Purin ergab (1); die Äthanol-Addition ließte zwei durch fraktionierende Kristallisation trennbare



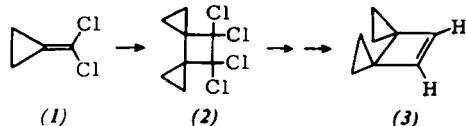
isomere Produkte. Die Addition läßt sich durch das Auftreten einer neuen Bande bei ca. 292 nm verfolgen. Ähnliche Änderungen des Absorptionsspektrums wurden beim Bestrahlen äthanolischer Lösungen von Heterocyclen wie Pyridin, Pyrazin, Benzimidazol, Benzoxazol, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin und Phenazin beobachtet, so daß anscheinend eine allgemeine Reaktion vorliegt. / J. Amer. chem. Soc. 90, 2979 (1968) / -Ma. [Rd 885]

6 H-Cyclohepta[c]furan-6-on (Euro[3,4-d]tropon), ein neues heterocyclisches System (1), synthetisierten M. J. Cook und E. J. Forbes 1. aus 3,4-Furandicarbaldehyd durch Kondensation mit Aceton in Äthanol/10-proz. NaOH (38% Ausbeute), 2. aus dem Dialdehyd durch Kondensation mit Acetondicarbonsäure-diäthylester, Hydrolyse und Decarboxylierung mit 0,5-proz. HCl (7% Ausbeute). (1), Fp = 140°C, bildet Carboylderivate und baut D beim Lösen in D₂SO₄ ein. Der aromatische Charakter von (1) ist viel



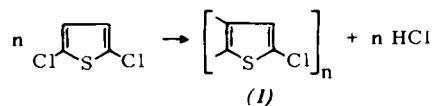
schwächer ausgeprägt als bei Tropon und dem von Benzo[d]-tropon vergleichbar. / Tetrahedron 24, 4501 (1968) / -Ma. [Rd 886]

Dispiro[2.0.2.2]oct-7-en, das theoretisch interessant ist, synthetisierten W. R. Dobier jun., D. Lomas und P. Tarrant. Zersetzung von Na-Trichloracetat in Gegenwart von Allen gibt 1,1-Dichlor-2-methylcyclopropan (20% Ausbeute), das beim Erhitzen auf 215°C quantitativ 1-(Dichlormethylen)cyclopropan (1) liefert, das durch längeres Erhitzen > 120°C in 7,7,8,8-Tetrachlordispiro[2.0.2.2]octan (2) übergeht (100%). Zn in Äthanol führt (2) in 7,8-Dichlordinispiro[2.0.2.2]oct-7-en über (85%), dessen Reduktion mit Na/THF/tert. Butanol Dispiro[2.0.2.2]oct-7-en (3) gibt (80%).



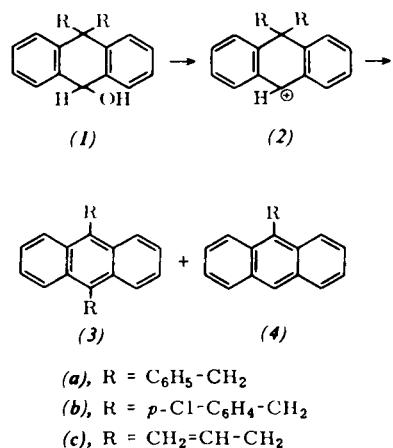
Die Verbindung ist thermisch bis 300°C stabil. / J. Amer. chem. Soc. 90, 3594 (1968) / -Ma. [Rd 893]

Einen neuen Polymerisationsotyp beobachteten P. Kovacic und J. S. Ramsey bei der Reaktion von 2,5-Dichlorthiophen mit AlCl₃ und CuCl₂ (Molverhältnis 1:4:2) in CS₂ bei 12–29°C. Es entstand ein braunes polymeres Pulver, Fp ca. 115–150°C (Ausbeute 93%). Die Reaktion verläuft anscheinend nach:



Die Konstitution (1) wird auf Grund von NMR- und IR-Spektrum angenommen. Destillation von (1) gibt ein gelbes Dimeres, C₈H₃Cl₃S₂, Chromatographie des ätherlöslichen Anteils von (1) ein gelbes Tetramer, C₁₆H₆Cl₄S₄, Fp = 197–199°C. In 2,3-Stellung verknüpfte Polythienylene waren bisher unbekannt. Die Reaktion ist eine Kernverknüpfung durch HCl-Abspaltung und beruht vermutlich auf einer kationischen Polymerisation. / Chem. Commun. 1968, 802 / -Ma. [Rd 894a]

Über eine transanulare Umlagerung von 9,10-Dihydroanthracenderivaten berichten A. L. J. Beckwith, W. B. Renfrow, A. Renfrow und J. K. Teuber. So lagert sich z.B. (1a) beim Erhitzen in Essigsäure (12 Std.) mit 60% Ausbeute in 9,10-Dibenzylanthracen (3a) und 19% (4a) um. Aus (1b) entstehen analog 58% (3b) und 23% (4b). Diallylanthranol



(1c) wird dagegen ausschließlich in (3c) übergeführt (86% Ausbeute). Die Reaktion verläuft über das Carboniumion (2), das sich – wahrscheinlich intramolekular – aromatisiert. / Tetrahedron Letters 1968, 3463 / -Kr. [Rd 904]