

eine vergleichbare Unempfindlichkeit gegenüber gelöster Luft beobachtet^[**]. Eine 22-fache Erhöhung wurde in Cyclooctan gefunden; demnach ist der Verdünnungseffekt eher physikalisch als chemisch bedingt. Die stark beschleunigte Bildung des Dewar-Benzols in Gegenwart des Olefins schließt jeden nennenswerten Beitrag von Triplet-Benzol aus. So verbleibt nur S₂-Benzol als vernünftiger direkter Vorläufer des Dewar-Benzols.

Die Frage, ob Dewar-Benzol ebenfalls aus S₃-Benzol (¹E_{1u}) entstehen kann, wurde unter Verwendung einer Sauerstoff-Lampe untersucht, die im Bereich von ca. $\lambda = 160\text{--}220\text{ nm}$ ^[3] emittiert, und einer 0.98 M wäßrigen LiCl-Lösung als Filter, um gegebenenfalls die S₀→S₂-Bande zu isolieren. Es zeigte sich, daß Dewar-Benzol auch aus dem S₃-Zustand entstehen kann; die Resultate sind mit direkter Isomerisierung des S₃-Benzols oder eines daraus erhaltenen Zustandes (z. B. S₂-Benzol) im Einklang.

Wie *Braun, Kato* und *Lipsky* fanden, ist der Wirkungsgrad für die interne Konversion der oberen elektrischen Zustände in den S₁-Zustand (der normalerweise bei den meisten in verdünnten Lösungen untersuchten organischen Molekülen eins beträgt) bei Benzol und einigen Methylbenzolen als eins^[9]. Unsere Ergebnisse legen nahe, daß diese Diskrepanz mindestens teilweise einer Tendenz zur 1,4-Bindung im S₂-Benzol zugeschrieben werden kann.

Ein eingegangen am 14. Juni 1971 [Z 474a]

[**] Es bildete sich die gleiche Mischung aus Cycloocten-Benzol-1,3-Addukten wie bei der Bestrahlung bei $\lambda = 254\text{ nm}$. Dies legt nahe, daß höher angeregte Zustände des Benzols nicht direkt an der intermolekularen Cycloaddition teilnehmen [8].

- [1] J. M. Blair u. D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. 1957, 287; H. J. F. Angus, J. M. Blair u. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. 1960, 2003.
- [2] K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher u. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1031 (1967); L. Kaplan u. K. E. Wilzbach, ibid. 90, 3291 (1968).
- [3] H. R. Ward u. J. S. Wishnak, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1085, 5353 (1968).
- [4] D. Bryce-Smith u. H. C. Longuet-Higgins, Chem. Commun. 1966, 593; I. Haller, J. Chem. Phys. 47, 1117 (1967); D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968); R. Hoffmann u. R. B. Woodward, Accounts Chem. Res. 1, 17 (1968).
- [5] P. Harteck, R. R. Reeves u. B. A. Thompson, Z. Naturforsch. 19a, 2 (1964).
- [6] B. H. Orger, Dissertation, University of Reading 1969; siehe auch J. S. Swenton, J. Org. Chem. 34, 3217 (1969).
- [7] P. J. Kopp u. H. J. Krauss, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5199 (1967), und dort zit. Lit.
- [8] D. Bryce-Smith, Chem. Commun. 1969, 806.
- [9] C. L. Braun, S. Kato u. S. Lipsky, J. Chem. Phys. 39, 1645 (1963).

Cyclooctatetraene ohne Bindungsaustausch

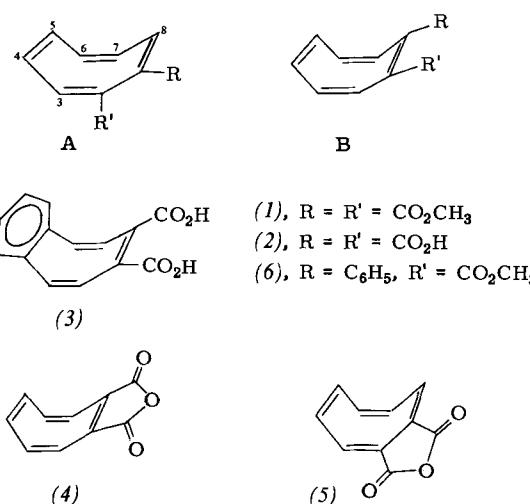
Von D. Bryce-Smith, A. Gilbert und J. Grzonka^[*]

Die bis jetzt bekannten [4n]Annulene zeichnen sich durch alternierende Bindungen und Bindungsaustausch aus^[1–3]. Bei Cyclooctatetraen wird bekanntlich die Geschwindigkeit des Bindungsaustauschs durch Mono- und 1,2-Di-substitution verringert; im letztgenannten Fall ist das Isomere A mit Einfachbindung zwischen C-1 und C-2 bevorzugt^[2–5]. Wir fanden jetzt, daß einige 1,2-disubstituierte Cyclooctatetraene ausschließlich in Form A vorliegen.

Das NMR-Spektrum von Cyclooctatetraen-1,2-dicarbon-säure-dimethylester (1) (siehe Tabelle) bleibt zwischen

[*] Prof. Dr. D. Bryce-Smith, Dr. A. Gilbert und J. Grzonka
Department of Chemistry, University of Reading
Whiteknights Park, Reading RG6 2AD (England)

– 40 und + 200 °C – von kleinen Signalverschiebungen abgesehen – unverändert. Aus dem Spektrum kann ein Diederwinkel von 70° zwischen vicinalen Protonen abgeleitet werden (zur fehlenden Kopplung zwischen H-4/H-5



und H-6/H-7 siehe^[7]). Die Daten sind mit einer Beteiligung von Form B – jedenfalls mehr als 2% – nicht vereinbar^[3, 7]. Aus dem NMR-Spektrum der Säure (2) geht das gleiche hervor (siehe Tabelle).

Tabelle. NMR-Spektren der Verbindungen (1), (2) und (6) (interpretiert nach [2, 3, 6, 7]). Die Spektren sind nicht temperaturabhängig.

Verb., Lösungsmittel	Signale (τ)	Zuordnung
(1) CCl ₄	2.94 (2H/d), J = 3.0 Hz	H-3, H-8, Form A
	4.02 (2H/d), J = 3.0 Hz	H-4, H-7, Form A
	4.09 (2H) [a]	H-5, H-6, Form A
	6.33 (6H/s)	Methylester-Protonen
(2) (CD ₃) ₂ CO	2.88 (2H/d)	H-3, H-8, Form A
	3.96 (4H/asymm. m)	H-4–H-7, Form A
	3.5 (2H/br. s)	Säure-Protonen
(6) CCl ₄	2.85 (s) {	Aromat. Protonen
	2.79 (s) [b] } 6H	+ H-3, Form A
	3.75–4.40 (5H/m)	H-4–H-8
	6.58 (3H/s)	Methylester-Protonen

[a] Unregelmäßiges Singulett.

[b] Schulter.

Die Anwesenheit von Form B bei der Säure (2) wird völlig durch die bekannte Tatsache ausgeschlossen, daß (2) unter normalen Bedingungen^[8] kein cyclisches Anhydrid

- [1] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965); G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J. M. Gilles, ibid. 1968, 6259; S. M. Johnson, I. C. Paul u. G. S. D. King, J. Chem. Soc. B 1970, 643.
- [2] F. A. L. Anet u. L. A. Bock, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7130 (1968).
- [3] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn u. Y. S. Lin, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3576 (1964).
- [4] J. F. M. Oth, R. Merényi, Th. Martini u. G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1966, 3087.
- [5] D. E. Gwynn, G. M. Whitesides u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2862 (1965).
- [6] E. Grovenstein jr., T. C. Campbell u. T. Shibata, J. Org. Chem. 34, 2418 (1969).
- [7] J. A. Elix, M. V. Sargent u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 973 (1970).
- [8] D. Bryce-Smith u. J. E. Lodge, Proc. Chem. Soc. 1961, 332; J. Chem. Soc. 1963, 695.
- [9] D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. J. Grzonka, Chem. Commun. 1970, 498.

bildet. Im Gegensatz dazu gibt die Säure (3), die ausschließlich in der abgebildeten Form vorliegen muß, schnell ein stabiles cyclisches Anhydrid^[6].

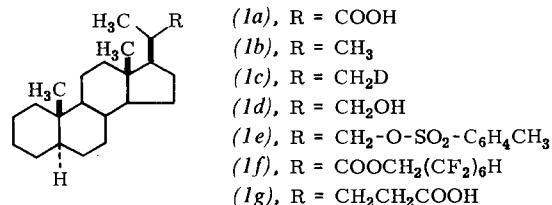
Uns gelang es jetzt, die Säure (2) durch Behandlung mit ätherischem Dicyclohexylcarbodiimid in geringer Ausbeute in ein cyclisches Anhydrid zu überführen, das sehr instabil ist und schnell polymerisiert. Frisch hergestellte Proben zeigten im Massenspektrum das Molekülion und in den IR- und UV-Spektren nur Vinylprotonen ($\tau = 3.7-4.45$ in $C_6D_6/(CD_3)_2CO$). Da die Eigenschaften die naheliegende Struktur (4) auszuschließen scheinen, bleibt nur noch die offensichtlich gespanntere Struktur (5) übrig. (5) isomerisiert nicht zum stabileren (4). Das überwiegende oder anscheinend sogar ausschließliche Vorliegen von Form A bei diesen Verbindungen könnte eher sterische als elektronische Gründe haben, da (6) (Tabelle)^[9] ebenfalls nur in Form A auftritt.

Eingegangen am 14. Juni 1971 [Z 474b]

Erstmalige Identifizierung einer Steroid-carbonsäure in Petroleum^[1]

Von Wolfgang K. Seifert, Emilio J. Gallegos und Richard M. Teeter^[*]

Unlängst haben wir vierzig neue Klassen von Carbonsäuren in einem etwa zehn Millionen Jahre alten kalifornischen Erdöl charakterisiert^[2]. Wir beschreiben hier die Identifizierung von 23,24-Bisnor-5 α -cholansäure (1a) im gleichen Erdöl.



Eine enge Carbonsäure-Faktion (Fraktion D-4^[3], entspricht 0.04% des Erdöls und 1.6% aller Säuren) wurde in getrennten Ansätzen mit LiAlH₄ und LiAlD₄ über die Alkohole und p-Toluolsulfonate in die Kohlenwasserstoffe bzw. deuterium-markierten (an der ursprünglichen Stelle der Carboxygruppe) Kohlenwasserstoffe umgewandelt^[4]. Unmarkierter und markierter Kohlenwasserstoff wurden daraufhin auf Kieselgel und durch Gelpermeationschromatographie fraktioniert^[4]. In jeweils einer ausgewählten Fraktion konnten durch kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Kapillarkolonne 30 m × 0.05 cm, OV 17/AEI MS-9) die Verbindungen (1b) bzw. (1c) identifiziert werden. Die Säure hat demnach Struktur (1a).

Der Strukturbeweis wurde wie folgt erbracht: 1. Synthese von 23,24-Bisnor-5 α -cholan (1b) durch Wolff-Kishner-Reduktion von 3-Oxopregn-4-en-20 β -carbaldehyd und folgende katalytische Hydrierung mit PtO₂ in Essigsäure; die Mischung von (1b) und seinem 5 β -Stereoisomeren, die sich massenspektrometrisch unterscheiden lassen, wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule

6 mm × 6 m, 3% OV 17 auf „Gaschrom Q“) getrennt. 2. Synthese von (1c) aus 3 β -Hydroxy-23,24-bisnor-5 α -cholansäure durch Chromsäure-Oxidation zum Keton und folgende Wolff-Kishner-Reduktion zur Säure (1a), die über (1d) und (1e) mit LiAlD₄ in (1c) umgewandelt wurde. Massenspektren und gaschromatographische Retentionszeiten der synthetischen Kohlenwasserstoffe (1b) und (1c) und der Derivate des Naturproduktes stimmen überein. 3. Das Massenspektrum des synthetischen Esters (1f) und das Massenspektrum, das in der ursprünglichen Fluorheptylestertermischung^[5] bei der Retentionszeit des Esters (1f) erhalten wurde, waren gleich.

Außerdem wurden zwei stereoisomere Steroid-carbonsäuren mit 24 C-Atomen identifiziert. Die bisherigen Resultate weisen auf 5 α - (1g) und 5 β -Cholansäure hin.

Die Bedeutung dieser Arbeit liegt darin, daß dies die ersten polycyclischen Naphthensäuren sind, die in Erdöl als individuelle Verbindungen identifiziert wurden; darüber hinaus könnten sie aufgrund ihrer Gerüste biologische Vorstufen tierischen Ursprungs (Gallensäuren) sein.

Eingegangen am 26. Juli 1971 [Z 475]

[1] Nach Vorträgen vor der Gordon Research Conference of Organic Geochemistry, Holderness, New Hampshire, September 1970, und der Pacific Conference of Chemistry and Spectroscopy, San Francisco, California, Oktober 1970.

[2] W. K. Seifert u. R. M. Teeter, Anal. Chem. 42, 180, 750 (1970).

[3] W. K. Seifert u. W. G. Howells, Anal. Chem. 41, 560 (1969).

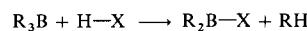
[4] W. K. Seifert, R. M. Teeter, W. G. Howells u. M. J. R. Cantow, Anal. Chem. 41, 1638 (1969).

[5] W. K. Seifert u. T. M. Teeter, Anal. Chem. 41, 786 (1969).

Diäthylborylierungen und Wasserbestimmungen mit „aktiviertem“ Triäthylboran

Von Roland Köster, Klaus-Ludger Amen, Hans Bellut und Wolfgang Fenzl^[*]

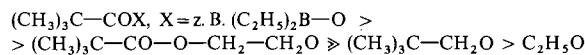
Die Protolysen der Trialkylborane zu Alkan und O- oder N-Dialkylboryl-Derivaten nach



R = C₂H₅, C₃H₇, CH(CH₃)₂, CH₂CH(CH₃)₂
 X = O-Alkyl, O-Aryl, O-Acyl, O-SO₂-Alkyl, -O-SO₂-Aryl,
 O=N=C Alkyl₂, O-N=C Aryl₂, N Alkyl₂, NH-Aryl

verlaufen in Abhängigkeit von R und X unterschiedlich schnell. Trialkylborane reagieren mit Carbonsäuren^[1] i. a. um Raumtemperatur. Mit Alkoholen^[2] oder Phenolen^[2] muß man dagegen auf 160–170°C, mit Dialkylaminen^[2] auf 170–200°C und mit Alkan- und Benzolsulfonsäuren^[3] auf ca. 100°C erhitzt. Einige funktionelle Gruppen können dabei aber durch die intermedior auftretenden BH-Bindungen (Dehydroborierung) reduziert werden.

Wir fanden, daß sich die Protolysen der Triorganoborane durch katalytische Mengen Pivalinsäure oder einiger Pivalinsäure-Derivate



sehr stark beschleunigen lassen. Triäthylboran, dem 0.1 bis 1 Mol-% Pivalinsäure zugesetzt werden, reagiert mit

[*] Doz. Dr. R. Köster, Dr. K.-L. Amen, Dr. H. Bellut und Dr. W. Fenzl
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[*] Dr. W. K. Seifert
 Chevron Oil Field Research Company
 Richmond, California 94802 (USA) P. O. Box 1627
 Dr. E. J. Gallegos und Dr. R. M. Teeter
 Chevron Research Company, Richmond, California 94802 (USA)