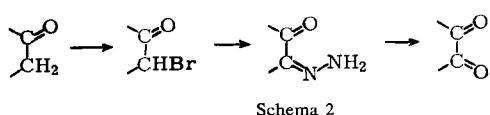


Da die Hydrazone (2) durch HNO_2 leicht in die freien 1,2-Dicarbonylverbindungen übergeführt werden können, wurde so gemäß Schema 2 eine neue Methode zur Oxydation carbonyl-aktivierter Methyl- und Methylengruppen gefunden:



Schema 2

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 996]

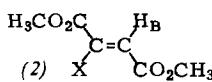
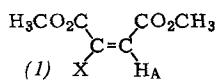
- [1] B. Eistert in: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, S. 359 (1944).
 [2] M. Busch u. W. Foerst, J. prakt. Chem. 119, 287 (1928).
 [3] Hergestellt nach Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart, Bd. 7/1, S. 178.

Die Stereochemie von Additionen an die Dreifachbindung

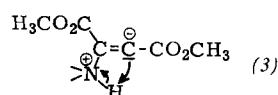
Von Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt und H. Preuss

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Bei der Addition sekundärer Amine an Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde unabhängig vom Lösungsmittel und basischen Katalysatoren stereospezifisch cis-Addition zu Produkten vom Typ (1) beobachtet. Die durch tertiäre Amine (z.B. N-Methylmorpholin) katalysierte Addition von Alkoholen dagegen liefert nahezu stereospezifisch nur trans-Additionsprodukte vom Typ (2). Die Zuordnung kann aus der chemischen Verschiebung des olefinischen Protons getroffen werden (siehe Tab.).



X	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	Piperidino	N-Aziridinyl	CH_3O	$(\text{CH}_3)_2\text{HCO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$
τ_A	5,6	5,55	5,42	4,8	4,9	4,9	4,95
τ_B	—	—	—	3,9	3,9	—	3,55



Die trans-Addition kann nach dem von Truce [2] formulierten Mechanismus leicht verstanden werden. Die cis-Addition läßt sich nach Modell (3) über eine cyclische Verschiebung deuten.

Um diese Vorstellung zu prüfen, wurde die Addition von Aziridin untersucht, weil man hier mit erhöhter Ringspannung im Komplex (3) und somit leichter Deprotonierung – eventuell schon bei der Bildung von (3) – rechnen kann. Dies sollte auch zum Teil zu einer trans-Addition Anlaß geben.

Tatsächlich wurde, wie auch Dolfini [1] fand, in 10-proz. Ausbeute neben 90% cis-Addukt (Solvens: Äther) das trans-Additionsprodukt (2) erhalten. In Übereinstimmung mit Modell (3) liefert auch die thermische, nicht-katalysierte Addition von Alkoholen vorwiegend cis-Additionsprodukte (1). Die Konfigurationsstabilität der trans-Additionsprodukte unter den Reaktionsbedingungen ist gesichert.

Diese Befunde stehen im Einklang mit Beobachtungen von Jones und Whiting an Hydroxyacetylencarbonestern [3] und

widerlegen für sekundäre Amine die von Hendrickson [4] aufgestellte Behauptung, daß Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff immer trans-Additionsprodukte liefern.

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 997]

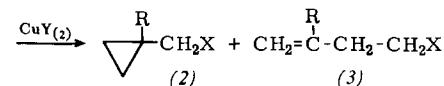
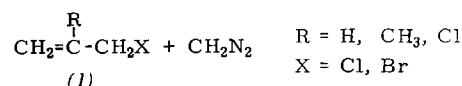
- [1] J. E. Dolfini, J. org. Chemistry 30, 1298 (1965).
 [2] W. E. Truce, H. G. Klein u. R. B. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 83, 4636 (1961).
 [3] E. R. H. Jones u. M. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1949, 1423.
 [4] J. B. Hendrickson et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 107 (1964).

Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse

Von Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. M. Kapps

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die katalytische Zersetzung von Diazomethan durch Kupfersalze in Gegenwart von Olefinen [1] oder Aromaten [2] führt unter CH_2 -Anlagerung zu Cyclopropan- bzw. Cycloheptatrien-Derivaten. Bei Anwendung dieser Methode auf Allylhalogenide (1) erhielten wir neben Cyclopropyl-methylhalogeniden (2) auch 4-Halogenbutene (3); die Gesamtaus-

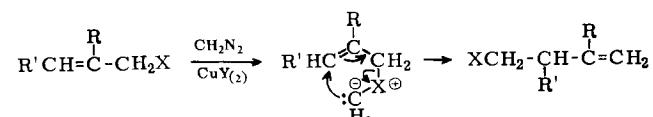


beuten, bezogen auf Diazomethan, liegen zwischen 20 und 60 %.

Mit $\text{X} = \text{Cl}$ überwiegt (2) unter den Reaktionsprodukten, mit $\text{X} = \text{Br}$ wird (3) bevorzugt gebildet. Ebenso drängt $\text{R} = \text{Cl}$ die Bildung von (2) zugunsten von (3) zurück. Als Kataly-

satoren sind zahlreiche wasserfreie Salze des ein- und zweiwertigen Kupfers brauchbar. Bei Verwendung von $\text{Cu}(\text{I})$ -halogeniden tritt kein Austausch mit dem Halogen des Allylhalogenids ein.

Die Bildung von (2) entspricht bekannten Beispielen [1] und verläuft auch hier stereospezifisch [3]. (3) entsteht weder durch Umlagerung von (2) noch durch Einschiebung von CH_2 in die C–X-Bindung, wie sie bei der Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von Alkylhalogeniden eintritt [4]. An deuterierten methylsubstituierten Verbindungen konnten wir zeigen, daß (3) unter vollständiger Allylumlagerung gebildet wird. Wir deuten diese ungewöhnliche Reaktion als elektrophilen Angriff von CH_2 auf das Halogen mit anschließender $\text{S}_{\text{N}}\text{i}'$ -Reaktion:



Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 1]

- [1] M. F. Dull u. P. G. Abend, J. Amer. chem. Soc. 81, 2588 (1959); G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1962); W. Roth, ibid. 671, 10 (1964); W. v. E. Doering u.

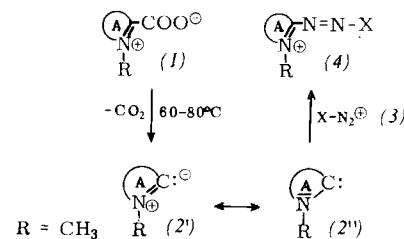
- W. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; R. E. Rincock u. J. I. Wells, J. org. Chemistry 29, 965 (1964).
 [2] E. Müller et al., Z. Naturforsch. 15b, 753 (1960); Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963); 662, 38 (1963); 675, 63 (1964); Tetrahedron Letters 1963, 1047, 1501; 1964, 1525.
 [3] W. Kirmse u. R. B. Hager, unveröffentlichte Versuche mit cis- und trans-1,4-Dichlorbut-2-en; vgl. W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 3 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 3 (1965).
 [4] V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 627, 22 (1960); J. N. Bradley u. A. Ledwith, J. chem. Soc. (London) 1961, 1495.

Nucleophile Carbene aus heterocyclischen N-Methyl-Betainen

Von Dr. H. Quast und E. Frankenfeld

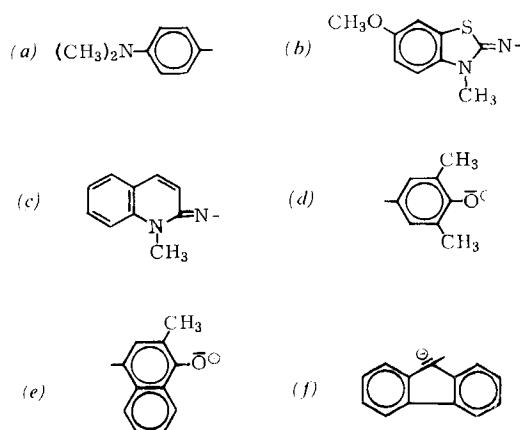
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Wie wir fanden, spaltten die Betaine (1u), (1v) und (1w) mit den Heterocyclen A = 2-Pyridin [2], 2-Chinolin [3], 1-Isochinolin [4] schon beim Erwärmen auf 40–80°C in einem aprototropen Lösungsmittel CO_2 ab. Die gebildeten Ylide (2) [1] lassen sich durch N-Elektrophile (3) zu den farbigen Verbindungen (4) abfangen.



$\text{X}-\text{N}_2^+$	Molverh. (3):(1)	Ausb. [%] (in N-Methylpyrrolidon) an (4) aus:		
		(1u) bei 80°C	(1v) bei 60°C	(1w) bei 60°C
(3a)	1,3:1	11	55–60 [5]	45
(3b)	2:1	26	55	79
(3c)	2:1	—	56	—
(3d)	2:1	—	12–18	—
(3e)	2:1	—	11–17	—
(3f)	3:1	—	—	—

Substituenten X der Verbindungen (3) und (4):



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist offenbar die Decarboxylierung, da die Geschwindigkeit der CO_2 -Entwicklung durch die Natur der Elektrophile (3) nicht beeinflusst wird. Dagegen sind die Ausbeuten an (4) in charakteristischer Weise von der Reaktivität des Afbangreagenses abhängig.

Die Betaine (1x), (1y) und (1z) mit den Heterocyclen A = 4-Pyridin [2], 4-Chinolin [6] und 3-Isochinolin [4] haben um

50–100°C höhere Zersetzungspunkte als (1u), (1v) und (1w). Sie geben unter den oben genannten Bedingungen mit (3a) und (3b) keine Farbstoffe (4). Die größere Stabilität von (1x) steht in Übereinstimmung mit kinetischen Versuchen [7], wonach sich die Decarboxylierungsgeschwindigkeiten der 2-, 3- und 4-Pyridin-Betaine (bei 196°C in Äthylen glykol mit 5% Chinolin) wie 1600:2,8:1 verhalten. Zur Deutung dieses Befundes wurden die Stabilisierung von (2) durch einen induktiven Effekt des Stickstoffs und die gegenseitige räumliche Behinderung der Carboxyl- und Methylgruppe im Grundzustand von (1) angenommen [7]. Der Vergleich von (1v) und (1w) mit (1z) zeigt jedoch, daß die Stabilität des Ylids (2), und damit die Aktivierungsenergie der Decarboxylierung, mit der Bildung einer energiearmen Grenzstruktur (2'') zusammenhängt.

Eingegangen am 28. Mai 1965 [Z 1000]

- [1] Zu (2') analoge nucleophile Carbene oder Ylide der Benzothiazol- ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sowie der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinreihe ($\text{R} = \text{H}$) sind bereits durch Absangreaktionen nachgewiesen worden: H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); Chem. Ber., im Druck; H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964); R. B. Brown, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 5, 131 (1951).
 [2] E. M. Kosower u. J. W. Patton, J. org. Chemistry 26, 1318 (1961).
 [3] W. H. Mills u. F. M. Hamer, J. chem. Soc. (London) 121, 2011 (1921).
 [4] Dargestellt in Anlehnung an [2,3].
 [5] S. Hünig u. H. Nöther, Liebigs Ann. Chem. 628, 69 (1959).
 [6] W. H. Mills u. R. S. Wishart, J. chem. Soc. (London) 117, 587 (1920).
 [7] P. Haake u. J. Mantecón, J. Amer. chem. Soc. 86, 5230 (1964).

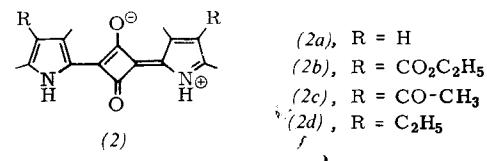
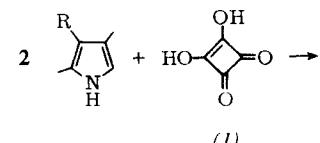
Von der Quadratsäure abgeleitete Cyclotrimethinfarbstoffe

Von Prof. Dr. A. Treibs und Dipl.-Chem. K. Jacob

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

1,2-Dihydroxycyclobutendion (Quadratsäure) (1) [1,2] läßt sich mit hochreaktiven Pyrrolen [3] zu rotvioletten Farbstoffen kondensieren, die früher erhaltenen Cyclotrimethinfarbstoffen [4] an die Seite zu stellen sind. Infolge des Säurecharakters der Quadratsäure, der auch in der Farbstoff-Brücke erhalten bleibt, sind die Farbstoffe innere Salze. (Die bisher bekannten Dipyrromethin- und -polymethinfarbstoffe sind dagegen Salze von Farbbasen).

Auf Grund ihrer Bildungsweise, Analyse, sowie IR- und UV-Absorptionsspektrum sollte den Farbstoffen die Betain-Konstitution (2) zukommen, die mesomerie-stabilisiert ist.



Insbesondere entspricht ihr Absorptionsspektrum in Lage und Extinktion der Salzform der Trimethin- und Cyclotrimethinfarbstoffe mit heterocyclischen Fünf- bis Achtringen [4,5]. Die CO-IR-Banden liegen extrem langwellig ($\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$), was auf die besonderen Bindungsverhältnisse zurückzuführen