

γ -[*N*-Carbobenzoxy-amino]-azelaensäure (VIII): Einer Lösung von 12 g *X*-Hydrochlorid in 155 ccm *n* NaOH ließ man bei 0° innerhalb von 2 Stdn. gleichzeitig 11 g Chlorameisensäure-benzylester und 17 ccm 4*n* NaOH unter Rühren zutropfen und rührte noch 1 Stde. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei VII. Farblose, lange, dünne Nadeln vom Schmp. 80–81° (aus Wasser). Ausb. 12 g (71% d. Th.).

$C_{17}H_{23}NO_6$ (337.4) Ber. C 60.52 H 6.87 N 4.15
Gef. C 60.35, 60.54 H 7.07, 7.14 N 3.77

γ -Amino-azelaensäure (X): 7.5 g VIII wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit Palladium/Tierkohle unter Erwärmen hydriert. Nach etwa 5 Stdn. war die Reaktion beendet. Da X während der Hydrierung größtenteils ausfiel, wurde das Methanol i. Vak. abgedampft und der Rückstand einschließlich Katalysator mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach Abdampfen des Wassers wurde X aus Wasser/Aceton umkristallisiert. Farblose Sternchen vom Schmp. 165°. Ausb. 3.5 g (78% d. Th.).

$C_9H_{17}NO_4$ (202.2) Ber. C 53.19 H 8.43 N 6.89
Gef. C 53.16, 52.97 H 8.65, 8.54 N 7.03, 6.97

Pyrrolidon-(2)-[δ -valeriansäure]-(5) (XI): In einem offenen Reagenzglas wurde etwa 1 g X 30 Min. im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach Erkalten der Schmelze erstarrte das Lactam XI. in farblosen Nadeln. Nach Umfällen aus Benzol/Petroläther Schmp. 142–143°.

$C_9H_{15}NO_3$ (185.2) Ber. C 58.36 H 8.16 Gef. C 57.96 H 8.12

WILHELM TREIBS und EBERHARD LIPPMANN¹⁾

Notiz zur Darstellung von Naphtho-2'.3':4.5-troponen-(1)²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 16. Juni 1958)

Die Veröffentlichung von W. RIED und H. J. SCHWENECKE²⁾ veranlaßt uns, einige Ergebnisse über die Darstellung und Untersuchung von Naphtho-2'.3':4.5-troponen-(1) bekanntzugeben. Die Angaben von RIED und SCHWENECKE über das 2.7-Dimethyl- (IIa) und das 2.7-Diphenyl-[naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)] (II d) stimmen mit unseren Ergebnissen überein.

	Schmp.	R. u. S. ²⁾
IIa	188°	189–190°
II d	196°	196–197°

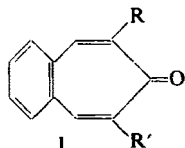
Das gleiche ist bei den chemischen Eigenschaften wie der Halochromie mit konz. Schwefelsäure und dem Ausbleiben der Bildung von Pikraten der Fall.

Zusätzlich stellten wir noch das entspr. 2-Methyl-7-phenyl- (IIc) und das 2-Phenyl-Derivat (IIb) dar. Auch diese beiden sind nur schwach gelb.

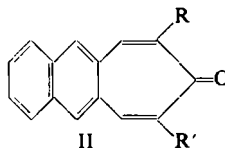
¹⁾ Diplomarb. E. LIPPMANN, Univ. Leipzig 1956.

²⁾ Chem. Ber. **91**, 566 [1958].

Zum Vergleich der UV-Spektren stellten wir noch die entsprechenden 4.5-Benzotrope her. Diese zeigen zwei Maxima bei 230–245 und 270–290 μ , und die Naphtho-2'.3':4.5-tropeone-(1) zwei bei 260–280 und 295–310 μ . Je größer die Belastung an den Substitutionsstellen, desto weiter sind beide Maxima nach längeren Wellen verschoben.



- I
Ia: R = CH₃; R' = H
Ib: R = R' = CH₃
Ic: R = C₆H₅; R' = H
Id: R = C₆H₅; R' = CH₃
Ie: R = R' = C₆H₅



- II
IIa: R = R' = CH₃
IIb: R = C₆H₅; R' = H
IIc: R = C₆H₅; R' = CH₃
IId: R = R' = C₆H₅

Lage der Hauptmaxima

Benzotrope		Naphthotrope	
Ia	227 μ	IIa	260 μ
Ib	232 μ	IIb	262 μ
Ic	235 μ	IIc	265 μ
Id	238 μ	IId	270 μ
Ie	243 μ		

Arbeiten über Oxydation von Troponen zu Tropolonen sind im Gange, und wir werden in Kürze darüber berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methyl-7-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)] (IIc): 1 g Naphthalin-dialdehyd-(2.3) und 0.9 g Äthyl-benzyl-keton, gelöst in 50 ccm Alkohol, wurden mit 1 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Tags darauf wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und mehrmals aus Alkohol und Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.1 g reine Substanz (70% d. Th.), Schmp. 194°.

C₂₂H₁₆O (296.4) Ber. C 89.14 H 5.44 Gef. C 88.98 H 5.59

2-Phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)] (IIb) wurde wie IIc dargestellt. Ausb. 0.9 g (55% d. Th.), Schmp. 220°.

C₂₁H₁₄O (282.3) Ber. C 89.33 H 5.00 Gef. C 88.97 H 5.08

© Verlag Chemie, GmbH. 1958

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 0465516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190. —; Einzelheft DM 16. —; Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. Banken: Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Dresdner Bank A. G., Mannheim, P 2, 10/13. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.