

c) L'hydrolyse dans d'autres conditions encore, telles que réaction en phase hétérogène (VII dissous dans du pentane ou de l'éther) et en présence d'un acide minéral dilué (H_2SO_4 à 5%, HCl à 10%) ou d'acide oxalique donne des résultats analogues.

SUMMARY

Acid hydrolysis of 1-methoxy-1-hexene-3-yne (I) gives as main product the unstable β -oxohexanal, and not β -hexynal as suggested earlier by HERBERTZ. The mechanism of this reaction is briefly discussed. Acid hydrolysis of I in the presence of phenylhydrazine yields a mixture of two 1-phenyl-propylpyrazoles. With hydrazine, 3-propyl-pyrazole is obtained. This reaction is of general interest for the synthesis of 3-substituted pyrazoles.

Hydrolysis of 1-methoxy-1,3-hexadiene in acid solution yields a mixture of β - and α -hexenal.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

192. 6-Vinylfulven¹⁾

von M. Neuenschwander²⁾, Doris Meuche³⁾ und H. Schaltegger²⁾

(11. V. 63)

Bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Cyclopentadienylnatrium entsteht 1-Hydroxymethyl-*spiro*-[2,4]-hepta-4,6-dien I⁴⁾. Seine Struktur wurde von BARTON & WOOLSEY⁵⁾ anhand seines Kernresonanz-Spektrums sowie desjenigen seines 3,5-Dinitrobenzoates abgeleitet.

Die ätherischen Lösungen von I färben sich in Gegenwart von konzentrierter alkoholischer Salzsäure blaugrün. Tropft man das Reaktionsgemisch anschliessend in siedende wässrige Kaliumhydroxid-Lösung, so wechselt die Farbe augenblicklich nach orange und es fallen in beträchtlicher Menge Polymerisationsprodukte aus.

¹⁾ H. SCHALTEGGER & M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 16, 231 (1962).

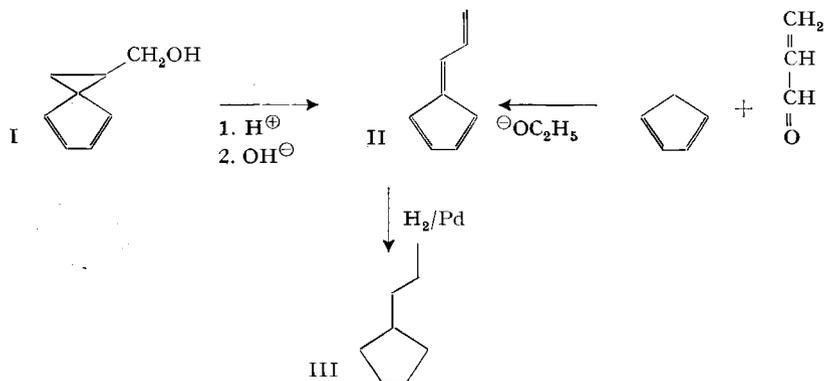
²⁾ Institut für organische Chemie der Universität, Bern.

³⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der ETH., Zürich.

⁴⁾ H. SCHALTEGGER, *Helv.* 45, 1368 (1962).

⁵⁾ D. H. R. BARTON & N. F. WOOLSEY, private Mitteilung: Im Kernresonanz-Spektrum des Alkohols I liefern die Dreiringprotonen ein *ABX*-Spektrum mit einem mittleren δ -Wert von ca. 1,62 ppm für die Methylenprotonen H_A und H_B und einem δ -Wert von 2,25 ppm für das Methinproton H_X . Im Spektrum des 3,5-Dinitrobenzoates liegen die entsprechenden Signale bei ca. 1,85 resp. 2,57 ppm. Nach einer groben Näherungsrechnung erster Ordnung für das *ABX*-Spektrum des Alkohols erhält man für δH_A und δH_B eine Differenz von 0,07 ppm und die folgenden Kopplungskonstanten: $J_{\text{H}_A, \text{H}_B}$ ca. 11 Hz, $J_{\text{H}_A, \text{H}_X}$ und $J_{\text{H}_B, \text{H}_X}$ 7–8 Hz. Die Protonen der zur Alkohol- bzw. 3,5-Dinitrobenzoat-Gruppe α -ständigen Methylengruppe bilden mit dem Methinproton H_X ebenfalls ein *ABX*-Spektrum, wobei der mittlere δ -Wert von H_A und H_B im Alkohol ca. 3,60 ppm, im 3,5-Dinitrobenzoat ca. 4,60 ppm, $\delta\text{H}_A - \delta\text{H}_B$ ca. 0,37 ppm, die Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_A, \text{H}_B}$ ca. 12 Hz, $J_{\text{H}_A, \text{H}_X}$ ca. 7,5 Hz und $J_{\text{H}_B, \text{H}_X}$ ca. 6,5 Hz betragen. Die Fulvenprotonen geben Anlass zu einem *A₂B₂*-Spektrum mit $\delta\text{H}_A = 6,45$ ppm, $\delta\text{H}_B = 6,07$ ppm für den Alkohol und $\delta\text{H}_A = 6,50$ ppm, $\delta\text{H}_B = 6,11$ ppm für das 3,5-Dinitrobenzoat. Das Signal des Alkoholprotons befindet sich in Tetrachlorkohlenstoff bei 3,02 ppm und lässt sich durch Schütteln der Lösung mit schwerem Wasser weitgehend entfernen.

Von diesen wurde durch Wasserdampfdestillation in eine gut gekühlte Vorlage ein rotes Öl abgetrennt, das hauptsächlich 6-Vinylfulven (II) enthält. 6-Vinylfulven kristallisiert in tiefroten Nadeln vom Smp. -35° ; es ist unter Stickstoff bei ca. -70° einige Tage haltbar und lässt sich bei 0,1–0,2 Torr und Raumtemperatur im Kugelrohr destillieren.



Die katalytische Hydrierung mit Palladium-Kohle lieferte unter Aufnahme von vier Mol-Äquivalenten Wasserstoff *n*-Propylcyclopentan.

Die Verbindung II lässt sich ebenfalls nach der klassischen Fulvensynthese von THIELE⁶⁾ darstellen. So lieferte die alkalische Kondensation von Cyclopentadien mit Acrolein bei -15° 6-Vinylfulven in einer Ausbeute von 3%.

Das UV.-Spektrum des 6-Vinylfulvens (Fig. 1) zeigt eine intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur bei 290 $m\mu$ und eine schwache langwellige Bande bei 395 $m\mu$. Im Vergleich zum Spektrum des 6,6-Dimethylfulvens weisen beide Banden eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung von 22 resp. 36 $m\mu$ auf^{7) 8)}. Richtung und Betrag dieser Verschiebung stimmen mit der Voraussage überein, die sich auf Grund eines von LONGUET-HIGGINS & MURRELL⁹⁾ vorgeschlagenen Modelltyps berechnen lässt. In diesem wird angenommen, dass die Doppelbindungen des Fulvens im Grundzustand streng lokalisiert sind (vgl. DEWAR & SCHMEISING¹⁰⁾) und dass die angeregten Zustände durch Linearkombinationen von lokal angeregten und Ladungstransfer-Zuständen beschrieben werden können¹¹⁾. Über diese Berechnung soll im

⁶⁾ J. THIELE & H. BALHORN, Liebigs Ann. Chem. 348, 1 (1906); J. THIELE, deutsch. Chem. Ber. 33, 666 (1900); J. H. DAY, Chem. Reviews 53, 167 (1953); J. H. DAY & J. C. LUKMAN, Ohio J. Science 52, 335 (1952); vgl. auch E. D. BERGMANN, «The Fulvenes» in J. W. COOK, «Progress in Organic Chemistry» Vol. 3 (1955), Butterworth Scientific Publications, London; O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 119 (1928); A. WASSERMANN, J. chem. Soc. 1936, 1028. – R. RIEMSCHEIDER, E. HORNER & F. HERZEL, Mh. Chem. 92, 780 (1961), erwähnen, dass 6-Vinylfulven aus Acrolein und Cyclopentadienylmagnesiumbromid zwecks Darstellung von Allylcyclopentadien hergestellt worden sei. Ausser dem Sdp. $44^{\circ}/13$ Torr sind keine Daten angegeben.

⁷⁾ J. THIEC & J. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France, 23, 177 (1956); 25, 207 (1958); A. PULLMAN, G. BERTHIER & B. PULLMAN, *ibid.* 17, 1096 (1950).

⁸⁾ DORIS MEUCHE, J. MERZ & E. HEILBRONNER, Helv., in Vorbereitung.

⁹⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. phys. Soc. (A) 48, 601 (1955).

¹⁰⁾ M. J. S. DEWAR & H. N. SCHMEISING, Tetrahedron 5, 166 (1959).

¹¹⁾ J. MERZ & E. HEILBRONNER, Helv., in Vorbereitung.

Zusammenhang mit der Beschreibung der Spektren von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Poly-methylenfulvenen berichtet werden⁸⁾.

Die Schwingungen im IR.-Spektrum von II (vgl. Fig. 2) des Frequenzbereiches 2000–650 cm^{-1} : 1840 (*m*), 1800 (*m*), 1625 (*s*), 1596 (*s*), 1475 (*s*), 1366 (*s*), 1336 (*m*), 1081 (*s*), 986 (*s*), 920 (*s*), 888 (*s*), 761 (*s*) out-of-plane bending Schwingung und 655 (*m*) cm^{-1} lassen sich auch in den Spektren von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Polymethylenfulvenen beobachten⁸⁾^{12–14)}. Auf Grund des Vergleiches der C=C-Streckfrequenzen des 6,6-Dimethylfulvens mit denjenigen des Isopropylcyclopentadiens und denjenigen von Cyclopentadien bei 1620 cm^{-1} wurde die Schwingung bei 1625 cm^{-1} den cyclischen Doppelbindungen, diejenige bei 1640 cm^{-1} der exocyclischen Doppelbindung zugeordnet¹³⁾. Die Unkenntnis der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den C=C-Streckfrequenzen in II stellt eine analoge Zuordnung der Frequenz bei 1625 cm^{-1} zu den cyclischen resp. bei 1596 cm^{-1} zu den exocyclischen Doppelbindungen in Frage. Die Schwingungen bei 1840, 1813, 1620, 1366, 1081, 920, 888 und 655 cm^{-1} findet man auch im Spektrum von Cyclopentadien. In Übereinstimmung

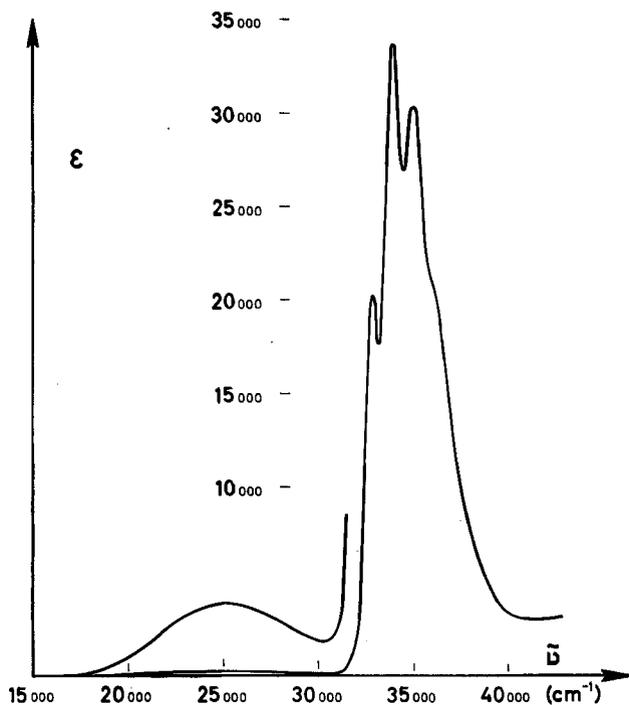


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektrum des 6-Vinylfulvens (II)

Lösungsmittel: Cyclohexan. Charakteristische Daten: $\lambda_{max} = 277 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 20000$ (Schulter); $\lambda_{max} = 285 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 30200$; $\lambda_{max} = 295 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 33300$; $\lambda_{max} = 305 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 19900$; $\lambda_{max} = 395 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 188$ (Darstellung $\times 20$).

¹²⁾ G. KRESZE & H. GOETZ, Chem. Ber. 90, 2161 (1957).

¹³⁾ J. C. WOOD, R. M. ELOFSON & D. M. SAUNDERS, Analyt. Chemistry 30, 1339 (1956).

¹⁴⁾ J. H. DAY & R. JENKINS, J. org. Chemistry 23, 2039 (1958).

mit der Strukturformel II (vgl.¹⁾) ist das Gebiet der CH-Streckschwingungen von Methyl- und Methylengruppen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} leer. Die Frequenzen bei 1421 cm^{-1} (s) und 1295 cm^{-1} (m) sind für die CH_2 - resp. CH-, in-plane-bending Schwingungen, diejenigen bei 986 cm^{-1} (s) und 920 cm^{-1} (s), (Overtöne 1840 cm^{-1} und 1800 cm^{-1}), für die CH- resp. CH_2 -out-of-plane-bending Schwingungen einer normalen Vinylgruppe kennzeichnend.

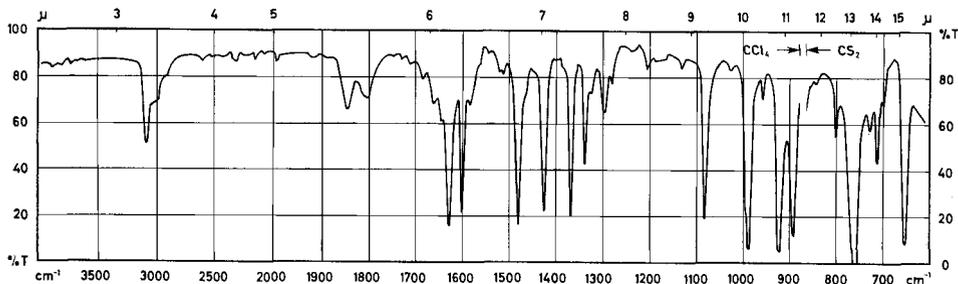


Fig. 2. IR-Spektrum des 6-Vinylfulvens

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff resp. Schwefelkohlenstoff

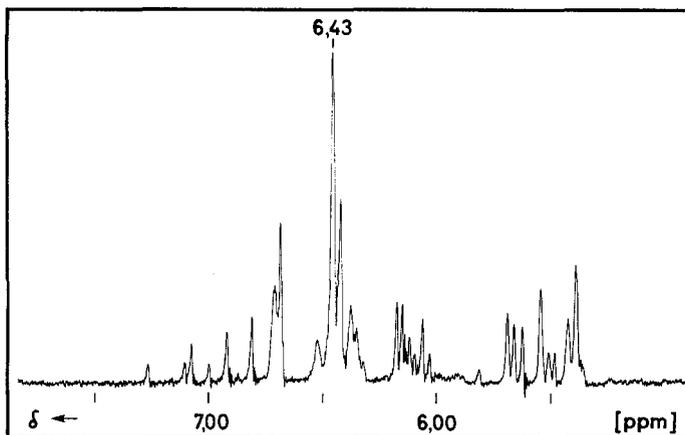


Fig. 3. Protonenresonanz-Spektrum des 6-Vinylfulvens

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff

Im Kernresonanz-Spektrum (Fig. 3) bilden die Protonen des 6-Vinylfulvens im δ -Bereich von 5,4 bis 7,4 ppm ein kompliziertes Multipllett. Eine Zuordnung soll erst im Zusammenhang mit Untersuchungen an Methyl-vinyl-fulvenen versucht werden¹⁵⁾. An dieser Stelle sei daher nur der δ -Wert von 6,31 ppm des Singulett der Fulvenprotonen von 6,6-Dimethylfulven erwähnt. Seine Grösse ist vergleichbar mit dem Wert des starken Signals bei 6,43 ppm im Spektrum des 6-Vinylfulvens.

DORIS MEUCHE dankt der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE für die Gewährung eines Stipendiums und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

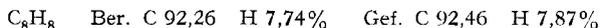
¹⁵⁾ M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, Helv., in Vorbereitung.

Experimenteller Teil

Die *UV-Spektren* wurden auf einem selbstregistrierenden ZEISS-Spektrophotometer Modell RPQ 20 AV und auf einem BECKMAN-DU-Spektrophotometer in Cyclohexan aufgenommen. Die *IR-Spektren* wurden an ca. 5-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohleustoff auf einem PERKIN-ELMER-Spektrometer Modell 21 gemessen. Die Intensität der Banden wurde mit (s) stark und (m) mittelstark angegeben. Die *NMR-Spektren* wurden auf einem VARIAN A-60 Spektrometer an ca. 5-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als interner Referenz aufgenommen. Die *Gas-Chromatogramme* wurden auf einem PYE-Argon-Chromatographen bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 0,5 ml/s ausgeführt. Es enthielten als stationäre Phase: die apolare Kolonne von 1,20 m Länge und 4 mm Innendurchmesser Squalan (10%) auf Celite 545 (80–120 mesh), die polare Kolonne von 1,20 m Länge und 4 mm Innendurchmesser Polyglykol (2%) auf mit Säure behandeltem Celite 545 (80–120 mesh). Die *Elementaranalysen* verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Genève.

6-Vinylfulven (II) aus 1-Hydroxymethyl-spiro-[2,4]-hepta-4,6-dien I: Die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Vinylfulvendarstellung wurden aus einer Versuchsreihe mit verschiedenen Konzentrationen von I und Salzsäure bei gleichzeitiger Kontrolle des zeitlichen Verlaufs ermittelt. Dabei wies nach einer bestimmten Reaktionszeit die Ausbeute ein Maximum auf. Die nachfolgende Abnahme der Konzentration des 6-Vinylfulvens steht wahrscheinlich mit einer leichten Bildung polymerer Produkte in Zusammenhang. Mit zunehmender Verdünnung von I steigt die Ausbeute von II. Eine Erhöhung der Säurekonzentration erlaubt die Reaktionszeit ohne wesentliche Änderung der Ausbeute herabzusetzen.

In einem 3-l-Sulfonierungskolben wurden 50 g 1-Hydroxymethyl-spiro-[2,4]-hepta-4,6-dien (I) in 2 l abs. Äther und 340 ml abs. Äthanol gelöst und mit 10 g trockenem Calciumchlorid versetzt. Zu dieser Lösung liess man in Stickstoffatmosphäre bei 35° unter kräftigem Rühren 160 ml 3 N Salzsäure in abs. Äthanol aus einem Tropftrichter fliessen. Die Reaktionsmischung färbte sich anfänglich grün, später tief braunrot. Ihr Fulvengehalt wurde alle zwei Std. kontrolliert, indem Proben von 1 ml in siedende wässrige 1 N Kaliumhydroxid-Lösung getropft wurden. In der nachfolgenden Wasserdampfdestillation fing man die Fraktionen in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage auf. Nach dem Ausschütteln der Destillate mit Eiswasser wurde der Gehalt an Vinylfulven anhand ihrer optischen Dichte bei 400–450 m μ bestimmt. – Nach zwölf Std. Reaktionszeit liess man das braunrote Rohprodukt langsam in 700 ml wässrige siedende 1 N Kaliumhydroxid-Lösung in einem Zweihalskolben mit CLAISEN-Aufsatz tropfen, destillierte mit Wasserdampf, schüttelte die fulvenhaltigen Destillate sechsmal mit viel Eiswasser aus, trocknete sie mit Magnesiumsulfat und engte sie im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur ein. Die noch alkoholhaltige Lösung – 10 bis 15 g – wurde mit 50 ml Petroläther (Sdp. 45°) verdünnt und mehrmals mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das getrocknete Produkt in einem CLAISEN-Kolben bei Raumtemperatur und 0,1–0,2 Torr destilliert. In der auf –70° gekühlten Vorlage wurden 4,5 g 6-Vinylfulven mit einer Reinheit von 93% aufgefangen (Ausbeute 10% d. Th.). Das Roh-Fulven wurde an Silicagel (MERCK, Nr. 7734, Korngrösse: 0,05 bis 0,12 mm) nach vorausgehender Sättigung mit Stickstoff chromatographiert. Die Petroläthereluate wurden bis zu einer Konzentration von ungefähr 30% eingengt. Aus dieser Lösung kristallisierte das Vinylfulven bei ca. –70° in tiefroten Nadeln. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Petroläther Smp. –35°. Zuletzt wurde das Vinylfulven im Kugelrohr bei Zimmertemperatur und 0,1 Torr destilliert (Vorlage mit Aceton-Trockeneis gekühlt). Das Produkt wies im anal. Gas-Chromatogramm eine Reinheit von mindestens 99% auf. $n_D^{20} = 0,898$, Sdp. 45°/12 Torr, Smp. –35°. Retentionszeiten: 14,2 Min. auf apolarer Kolonne (stationäre Phase Squalan) bei 80°; 13,0 Min. auf polarer Kolonne (stationäre Phase Polyglykol) bei 40°.



6-Vinylfulven (II) aus Cyclopentadien und Acrolein: In einem Vierhalskolben wurden unter Stickstoff 200 ml abs. Äthanol mit 10 g frisch geschnittenem Natrium versetzt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlte man die Natriumalkoholat-Lösung auf –15°, gab 19,8 g (0,30 Mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien zu und liess langsam 25,2 g (0,45 Mol) Acrolein zutropfen. Nach beendeter Zugabe liess man die Lösung zwei Std. bei –15° ausreagieren. Die tiefrote Lösung wurde bei –20° mit 300 ml Äther versetzt und bis zur Wasserdampfdestillation bei –20° aufbewahrt. Man liess die Lösung langsam aus einem Tropftrichter in 700 ml siedendes Wasser in einem

1,5-1-Zweihalskolben mit Destillationsvorrichtung tropfen. Das mit org. Lösungsmittel und Wasser übergehende Fulven wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und durch Ausschütteln mit Wasser und Destillation bei Raumtemperatur/0,1–0,2 Torr gereinigt. Man erhielt so 1 g 90-proz. Vinylfulven (Ausbeute 3%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man ein Produkt von mindestens 99% Reinheit laut Gas-Chromatogramm. $d_4^{20} = 0,898$, Smp. -35° , Misch-Smp. mit 6-Vinylfulven aus I -35° . Retentionszeiten: 14,2 Min. auf apolarer Kolonne (Squalan) bei 80° ; 13,0 Min. auf polarer Kolonne (Polyglykol) bei 40° . Die UV-, IR- und NMR-Spektren sind identisch mit denjenigen von II aus I.

C_8H_8 Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,16 H 7,73%

n-Propylcyclopentan (III) aus 6-Vinylfulven (II): Eine Lösung von 500 mg gas-chromatographisch reinem 6-Vinylfulven (II) in 30 ml abs. Äther wurde mit 340 mg 5-proz. Palladium-Kohle (BAKER) bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 20 Min. wurden vier Mol-Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde abfiltriert, im Vakuum bei 12 Torr eingengt und im Kugelrohr destilliert (Vorlage mit Aceton-Trockeneis gekühlt). Dabei erhielt man 0,3 g *n*-Propylcyclopentan, $n_D^{20} = 1,4279$. Retentionszeit: 13,1 Min. auf apolarer Kolonne (Squalan) bei 70° .

C_8H_{16} Ber. C 85,62 H 14,37% Gef. C 85,88 H 14,23%

n-Propylcyclopentan aus Cyclopentadienylnatrium und *n*-Propylbromid wurde zum Vergleich nach RIEMSCHNEIDER & GRABITZ¹⁶⁾ hergestellt. Beide Produkte verhalten sich gas-chromatographisch und im IR.-Spektrum gleich. $n_D^{20} = 1,4267$. Retentionszeit: 13,1 Min. auf apolarer Kolonne (Squalan) bei 70° .

SUMMARY

6-Vinylfulvene II has been prepared (a) by the action of hydrochloric acid on 1-hydroxymethyl-*spiro*-[2,4]-hepta-4,6-diene (I), (b) by condensation of cyclopentadiene with acroleine at -15° C using sodium ethylate as base.

Institut für organische Chemie
der Universität Bern

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹⁶⁾ R. RIEMSCHNEIDER & E. B. GRABITZ, *Mh. Chem.* 89, 748 (1958).

193. Der Einfluss der Alkali-Ionen auf die Saccharase-Aktivität der menschlichen Darmschleimhaut

Vorläufige Mitteilung

von G. SEMENZA, R. TOSI und M. C. DELACHAUX

Herrn Prof. F. LEUTHARDT zum 60. Geburtstag gewidmet

(10. VI. 1963)

Wir haben früher beobachtet, dass die Anwesenheit von K^+ während der Papainverdauung der Mikrovilli der menschlichen Darm-Mucosa für eine erfolgreiche Löslichmachung der Disaccharidasen unentbehrlich ist. Wenn nämlich das K^+ durch Na^+ ersetzt wird, findet nur eine geringe Löslichmachung statt und die Disaccharidasen-Aktivitäten werden fast vollständig zerstört¹⁾.

¹⁾ S. AURICCHIO, A. DAHLQVIST & G. SEMENZA, *Biochem. biophysica Acta* 1963, im Druck.