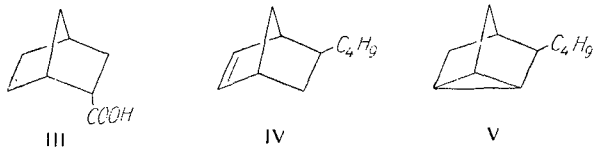
Das Verhalten von Norbornadien gegenüber Butyllithium

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. E. HAHN

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Norbornadien wurde mit der äquivalenten Menge einer ätherischen Butyllithium-Lösung umgesetzt, da es möglich schien, daß sich das hierbei zu erwartende Anion I in das Cycloheptatrienyl-Anion II umwandeln würde, für das eine beträchtliche Delokalisationsenergie berechnet wurde[1]):

I II



III IV V

Aus der im Laufe von 2 Tagen entstehenden tiefvioletten Lösung isolierte man nach Carboxylierung und katalytischer Hydrierung des Säuregemisches 15% endo-2-Norcamphan-carbonsäure (III) (Fp 65—66 °C)[2]). Die Alkoholyse eines analogen Ansatzes lieferte in 35-proz. Ausbeute eine Mischung von 5-Butyl-norbornylen (IV) und 3-Butyl-nortricyclen (V) im Verhältnis 1:9. Nach Zerstörung von IV durch Kaliumpermanganat in Aceton verblieb V als dillähnlich riechende Flüssigkeit (Kp 195—196 °C; n_D^{20} = 1,4640).

Die Untersuchungen, die im Hinblick auf das nichtklassische Norbornadienyl-Kation[3]) und das Tropylium-Kation[4]) von Interesse sind, werden fortgeführt.

Eingegangen am 28. September 1960 [Z 991]

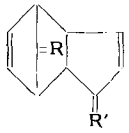
[1]) *J. D. Roberts, A. Streitwieser* u. *C. M. Regan*, J. Amer. chem. Soc. *74*, 4579 [1952]. — [2]) *K. Alder* u. *G. Stein*, Liebigs Ann. Chem. *514*, 207 [1934]. — [3]) *S. Winstein* u. *C. Ordronneau*, J. Amer. chem. Soc. *82*, 2084 [1960]. — [4]) Vgl. *W. v. E. Doering* u. *H. Krauch*, Angew. Chem. *68*, 661 [1956].

Zur Kenntnis des Cyclopentadienons

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. K. GOLIASCH

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

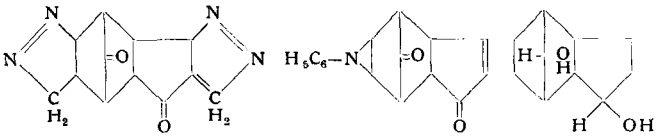
Cyclopenten-(2)-on-(1) gibt mit N-Bromsuccinimid 5-Brom-cyclopenten-(2)-on-(1) (I) (84%, $Kp_{0,8}$ 50—51 °C). Dieses spaltet in Äther in Gegenwart von Basen (besonders gut mit Diäthylamin) HBr ab unter Bildung von Cyclopentadienon (II), das sich sofort zum 1.8-Diketo-4.7-methano-3a.4.7.7a-tetrahydroinden (III) (76%, Fp 103—104 °C, Kp_{11} 146—148 °C) dimerisiert. Entgegen den Angaben von *C. H. DePuy* und Mitarbb.[1,2]), die III aus dimerem Cyclopentadienonoxim[3]) erhielten, zersetzt sich III nicht bei 97—98 °C und ist auch gegenüber Mineralsäuren stabil.



III: R=R'=O
IV: R=O, R'=H_2
V: R=H_2, R'=O

II kann mit Cyclopentadien bei —30 °C in Form der Dienaddukte IV und V (Fp 82—84 °C) abgefangen werden.

Zwei isomere pentacyclische Additionsprodukte VI (Fp 195 bis 197 °C (Zers.) und 153—155 °C (Zers.)) aus 2 Mol CH_2N_2 und 1 Mol III sowie eine durch Addition von Phenylazid und N_2-Abspaltung entstehende Base, das 1.8-Diketo-4.7-methano-5.6-phenylimino-3a.4.7.7a-tetrahydroinden (VII) (40%, Fp 191 °C), zeigen die Reaktivität der gespannten Doppelbindung des Bicyclo[1.2.2]-hepten-Gerüstes in III.



VI VII VIII

Die Hydrierung von III führt zum 1-Hydroxy-[4.7-endo-hydroxymethylen]-indeno-octahydrid (VIII) (96%, Fp 155 bis 156 °C). Beim Erhitzen von III auf 240 °C bildet sich Indanon-(1) (55%, Fp 38 °C). Intermediär entsteht 8.9-Dihydroindenon(IX), welches instabil ist und nur bei der Pyrolyse von III in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid als Dien-Addukt (Fp 240 °C) abgefangen werden kann.

Bei einer von *K. Alder*[4]) und *C. H. DePuy*[5]) auf anderen Wegen erhaltenen stabilen Verbindung, die diese Autoren als IX ansprechen, dürfte es sich um das Indanon-(1) handeln.

Eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 994]

[1]) *C. H. DePuy* u. *B. W. Ponder*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 4629 [1959]. — [2]) *C. H. DePuy* u. *E. F. Zaweski*, ebenda *81*, 4920 [1959]. — [3]) *J. Thiele*, Ber. dtsch. chem. Ges. *33*, 666 [1900]. — [4]) *K. Alder*, Chem. Ber. *87*, 1916 [1954]. — [5]) *C. H. DePuy* u. *C. E. Lyons*, J. Amer. chem. Soc. *82*, 631 [1960].

Synthese und Reaktionen von Azuleniumsalzen

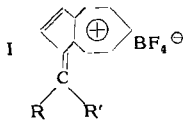
Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. H. PELSTER[1])

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

E. C. Kirby und *D. H. Reid*[2]) erhielten 4.6.8-Trimethyl-azulenium-perchlorat aus 4.6.8-Trimethylazulen und Perchlorsäure. Das veranlaßt uns über eigene Ergebnisse zu berichten[3]).

Azulen und seine Alkyl-Derivate geben mit einer 54-proz. Lösung von HBF_4 in Äther Azuleniumsalze als farblose Kristalle. Luftfeuchtigkeit hydrolysiert die Salze rasch unter Rückbildung des Azulens. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln (Eisessig, Nitromethan, Acetonitril) leicht löslich, ohne sich dabei zu verändern. Mit Carbonylverbindungen (Benzaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Acetalen und Orthoestern) lassen sie sich in einer der sauren Aldolkondensation analogen Reaktion mit meist quantitativer Ausbeute in 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-fluoborate (I) überführen. Die Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd oder Zimtaldehyd) kristallisieren in braunen bis roten Nadeln, sind thermisch sehr stabil und lassen sich leicht aus Eisessig oder Nitromethan umkristallisieren. Die mit aliphatischen Carbonylverbindungen gewonnenen 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze bilden gelbe, thermisch weniger stabile Kristalle.

Mit nucleophilen Agentien reagieren alle von uns dargestellten 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze glatt zu den in 1- bzw. 3-Stellung substituierten Azulenen (Ausb. ≈ 90%). U. a. führt die Umsetzung mit NaOH zu 1-α-Hydroxyalkyl-azulenen (II), mit sek. Aminen zu 1-α-Dialkylaminoalkyl-azulenen (III), mit Alkoholen zu 1-α-Alkoxy-alkyl-azulenen (IV) und mit $LiAlH_4$ oder Alkalimetallalkylen bzw. Grignardverbindungen zu 1-Alkyl-azulenen (V). II—IV liefern mit HBF_4 in Äther unter Eliminierung der Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Funktion die 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-fluoborate zurück.



Alkyliden-azulenium-Salze verdienen für die Herstellung von neuen Azulenen und sich davon ableitenden Ringsystemen Interesse.

Eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 995]

[1]) Diplomarbeit, Universität Marburg 1959. — [2]) Chem. and Ind. *1960*, 1217. — [3]) Vgl. Patentanmeldung St 16278 IVb/12 o vom 23. 3. 1960.

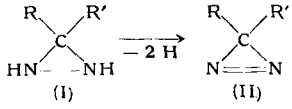
3.3-Dialkyl-diazacyclopropen-(1)

Von Dr. S. R. PAULSEN

Bergbau-Forschung GmbH.,

Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen-Kray

Der früher den Diazoverbindungen zugeschriebene C—N—N-Dreiring mit einer N=N-Bindung wurde jetzt dargestellt: 3.3-Dialkyldiazacyclopropane (I)[1-3]) lassen sich mit sehr guter Ausbeute zum 3.3-Dialkyl-diaza-cyclopropen-(1) (II) dehydrieren.



	R	R'	Kp_{760} [°C]	n_D	Zers.-Temp. [°C]
IIa	CH_3	C_2H_5	47	1,3658 (21 °C)	220
IIb	C_2H_5	C_2H_5	80—81	1,3848 (20 °C)	230

Als Dehydrierungsmittel verwendet man in neutralem Medium z. B. gelbes Quecksilberoxyd, in alkalischer Lösung z. B. Permanganat. Mit Quecksilberoxyd werden zwei Oxydationsäquivalente pro Mol I verbraucht. I läßt sich auch in saurer Lösung

Hafner, Klaus: Zur Kenntnis des Cyclopentadienons aus Angewandte Chemie 72, Jahrgang 1960, Nr. 21
Copyright © 1960 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim