

Der gesuchte Polyenkohlenwasserstoff fand sich hauptsächlich im Eluat². Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der rote Rückstand zuerst mit Methanol mehrmals ausgekocht und hierauf wiederholt aus einer Mischung von wenig Benzol und mehr Petroläther umkristallisiert. Der in mikroskopischen Nadelchen kristallisierte Polyenkohlenwasserstoff schmolz im evakuierten Röhrchen bei 199–200° (Literatur 199°) und besass auch die am natürlichen Carotinoid beobachteten³) Absorptionsbanden; in Benzollösung Absorpt.-Max. bei 464 m μ (log ϵ = 119000), «Schultern» bei 492 m μ (log ϵ = 99500) und 440 m μ (log ϵ = 92000).

C₄₀H₄₈ (528,78) Ber. C 90,85 H 9,15% Gef. C 91,11 H 9,38%

ZUSAMMENFASSUNG

Der in dem orangefarbigem Schwamm *Reniera japonica* gebildete Polyenfarbstoff Iso-renieratin wurde synthetisch hergestellt und damit die von MASARU YAMAGUCHI aufgestellte Konstitutionsformel bestätigt.

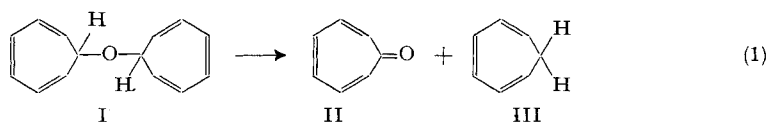
Zürich, Chemisches Institut der Universität

58. Eine neue Synthese des Tropons

(Vorläufige Mitteilung)

von A. P. Ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold und A. S. Dreiding
(4. I. 60)

Beim Erhitzen von Di-tropyl-äther (I) über mit Säure behandeltem Silicagel findet nach Gleichung (1) eine Disproportionierung zu Tropon (II) und Cycloheptatrien (III) statt. In einer bewährten präparativen Methode wird zuerst III in einem Stickstoff-Strom zwischen 65°/150 Torr und 125°/20 Torr abgetrieben und dann das Tropon (II) in 80-proz. Ausbeute bei 70°/0,3 Torr destilliert.

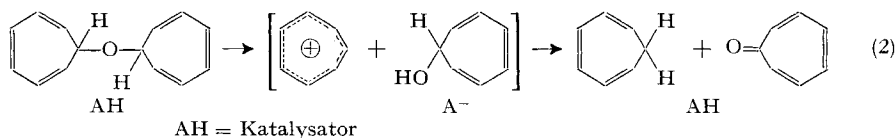


Das so erhaltene Tropon besitzt die erwarteten physikalischen und chemischen Eigenschaften¹⁾ (n_D^{20} = 1,6180; UV.-Maxima in 96-proz. H₂SO₄ bei 228 m μ , ϵ = 38000, und 306 m μ , ϵ = 9600; Schulter bei 310 m μ , ϵ = 9400; IR.-Banden in CCl₄ bei 6,10, 6,32, 6,83, 8,03, 8,29 und 11,28 μ ; Pikrat, Smp. 99–100°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Smp. 165–166°; Maleinsäureanhydrid-Addukt, Smp. 179–181°; Perchlorat, Smp. 207–213°).

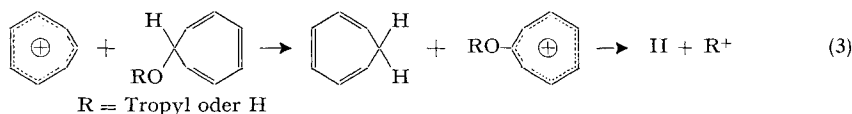
In der Abwesenheit von Silicagel bildet sich Tropon beim gleichen Vorgehen nur in schlechterer und wechselnder Ausbeute. Nach Auswaschen der Glasapparatur mit Alkali kann der Di-tropyl-äther sogar ohne Zersetzung bei 81–84°/0,01 Torr destilliert

¹⁾ W. v. E. DOERING & F. L. DETERT, J. Amer. chem. Soc. 73, 876 (1951); H. J. DAUBEN & H. J. RINGOLD, *ibid.* 73, 876 (1951); T. NOZOE, T. MUKAI, K. TAKASE & T. NAGASE, Proc. Japan Acad. 28, 477 (1952), Chem. Abstracts 48, 2678 (1954); G. BÜCHI, N. C. YANG, S. L. EMERMAN & J. MEINWALD, Chemistry & Ind. 1953, 1063; E. E. VAN TAMELEN & G. T. HILDAHL, J. Amer. chem. Soc. 78, 4405 (1956).

werden. Die Disproportionierung ist demnach ein Säure-katalysierter Vorgang (Gleichung 2).



Der Di-tropyl-äther (I) wird durch Zugabe eines Tropyliumsalzes zu überschüssigem wässrigen Alkali hergestellt²⁾. Wenn jedoch die Lauge langsam zu einer wässrigen Lösung eines Tropyliumsalzes bis zu pH 5 zugefügt wird, so bildet sich eine erhebliche Menge von Tropon (II) schon während der Neutralisation. Dies ist erklärbar, wenn man annimmt, dass das Tropylium-Ion vom gleichzeitig vorhandenen Di-tropyl-äther (oder Tropyl-alkohol) ein Hydrid-Ion aufnimmt und somit ein Produkt gibt, welches zu Tropon zerfällt (Gleichung 3)³⁾. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass sich der Di-tropyl-äther (I) in der Gegenwart von 5 Molprozent Tropyliumfluoborat bei etwa 100° in über 60-proz. Ausbeute ebenfalls zu Cycloheptatrien (III) und Tropon (II) disproportioniert.



Der in Zürich ausgeführte Teil dieser Arbeit (W. R. & A. S. D.) wurde durch einen Beitrag der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH ermöglicht.

Koninklijke / Shell Laboratorium, Amsterdam
Zürich, Organisch-chemisches Institut der Universität

²⁾ W. V. E. DOERING & L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954); M. J. S. DEWAR, C. R. GANELLIN & R. PETTIT, J. chem. Soc. 1958, 55; D. BRYCE-SMITH & N. A. PERKINS, Chemistry & Ind. 1959, 1022.

³⁾ Eine ähnliche Disproportionierung wurde von R. PETTIT, Chemistry & Ind. 1956, 1306, bei der Neutralisierung des Perinaphtindenyl-Kations beobachtet.

59. Recherches sur la formation et la transformation des esters XIX¹⁾

Sur la phosphorylation des groupements ester carboxylique

par Emile Cherbuliez, H. Probst et J. Rabinowitz

(15 VIII 59)

L'acide polyphosphorique est un très bon agent phosphorylant des fonctions alcool. Toutefois, l'action des acides polyphosphoriques sur des acides-alcools conduit non à la formation de groupements ester phosphorique mais surtout à celle d'esters carboxyliques intermoléculaires. Une phosphorylation des groupes OH n'intervient

¹⁾ XVIII: Helv. 42, 2277 (1959).