

KURZE MITTEILUNGEN

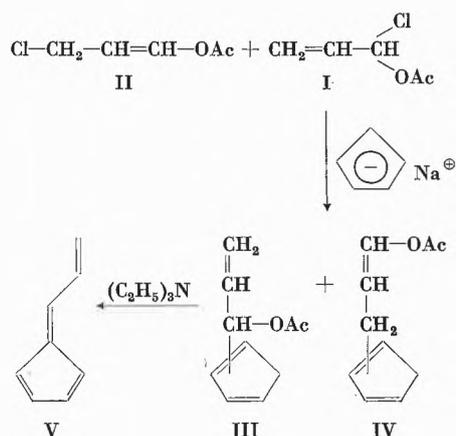
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Eine neue Fulvensynthese*

2. vorläufige Mitteilung¹

Kürzlich berichteten wir¹ über eine einfache Synthese von Fulven, das durch Einwirkung von Triäthylamin auf Acetoxymethylcyclopentadien in guter Ausbeute dargestellt werden konnte. Auf demselben Weg ließ sich nun auch 6-Vinylfulven V² gewinnen.

Die Ausgangsverbindung 3-Acetoxy-3-chlorprop-1-en (I)³ erhielt man nach KIRRMANN⁴ aus Acetylchlorid und



* Eingegangen am 20. Juni 1966.

¹ 1. Mitteilung: H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und DORIS MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955.

² Über zwei andere Darstellungsmethoden vgl. M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE und H. SCHALTEGGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1760.

³ Zusätzlich zu den beiden Verbindungen I und II entsteht ein Aldehyd, dessen Konstitution später aufgeklärt werden soll.

Acrolein neben 1-Acetoxy-3-chlorprop-1-en (II)^{4,5} (wobei I durch fraktionierte Destillation leicht von II abgetrennt werden konnte). Beim Umsatz von I mit Cyclopentadienylsodium entstanden – vermutlich infolge einer teilweisen Isomerisierung von I in II während der Reaktion – 1'-Acetoxy-prop-2'-enyl-cyclopentadien (III) und 3'-Acetoxy-prop-2'-enyl-cyclopentadien (IV). Bisher konnte nur IV in reiner Form isoliert werden. III ließ sich mit tertiären Aminen zu 6-Vinylfulven (V) umsetzen, dessen IR-, UV- und NMR-Spektrum mit den Spektren des früher auf anderem Wege bereiteten 6-Vinylfulvens² übereinstimmten.

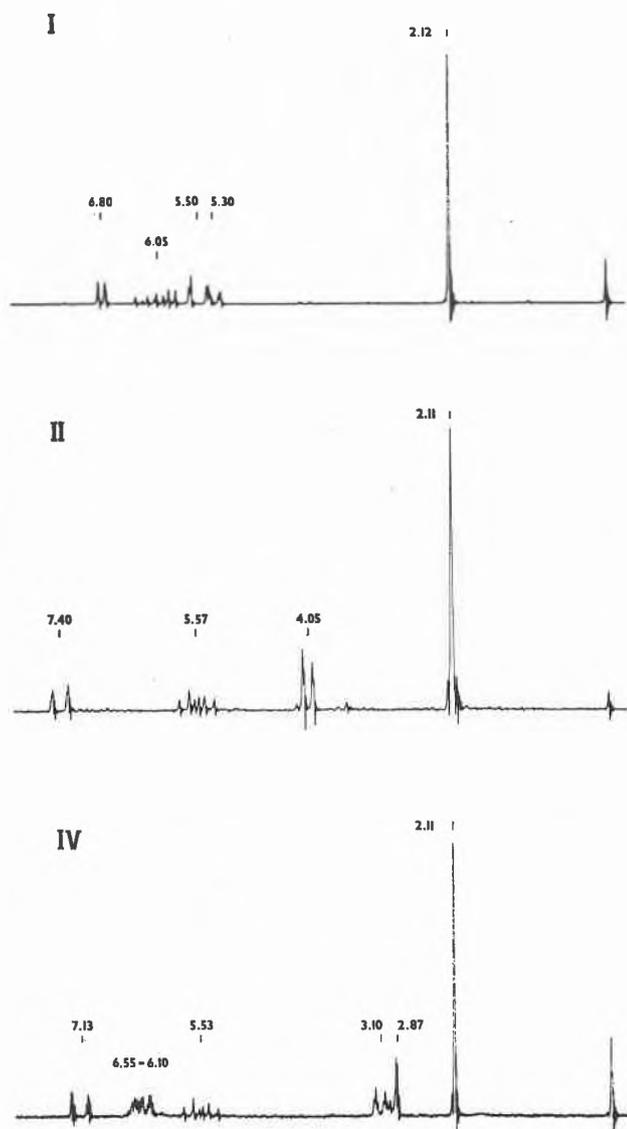


Abb. 1. NMR-Spektren von 3-Acetoxy-3-chlorprop-1-en (I) (oben), 1-Acetoxy-3-chlorprop-1-en (II) und 3'-Acetoxy-prop-2'-enyl-cyclopentadien (IV)⁸ (unten). δ -Werte in p.p.m.

⁴ A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. France* 5 (1938) 256, 915.

⁵ Im NMR-Spektrum sind die Signale von I schon nach kurzer Reaktionsdauer nachweisbar, während die Signale von II erst nach mindestens zweistündiger Reaktion bei 40 bis 45° bemerkbar werden.

Das NMR-Spektrum von 3-Acetoxy-3-chlorprop-1-en (I) (Abb. 1) weist bei 6,80 p.p.m. (1 H) ein Dublett auf, welches infolge seiner Lage und Aufspaltung H_3 zuzuordnen ist. Das bei etwa 6,05 p.p.m. (1 H) liegende Multiplett weist in erster Näherung 8 Linien auf und entspricht H_2 , welches mit H_3 sowie den beiden Vinylprotonen an C_1 koppelt. Die Schwerpunkte der überlappenden Signale der beiden geminalen Vinylprotonen liegen bei 5,50 p.p.m. ($H_{1\text{trans}}$ zu H_2) und 5,30 p.p.m. ($H_{1\text{cis}}$ zu H_2) und entsprechen total 2 Protonen. Die Methylgruppe des Essigsäurerestes erscheint als Singulett bei 2,12 p.p.m. (3 H).

Das NMR-Spektrum von 1-Acetoxy-3-chlorprop-1-en (II) (Abb. 1) weist bei 7,40 p.p.m. (1 H) ein Dublett auf, welches infolge seiner Lage und Aufspaltung H_1 zuzuordnen ist. Die beiden Linien des Dubletts sind infolge einer Allylkopplung mit den beiden Protonen an C_3 in Triplets aufgespalten. Aus der Größe der Kopplung mit H_2 ($J_{1,2}$ etwa 12,5 Hz) kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob H_1 zu H_2 in *cis*- oder *trans*-Stellung steht⁶. Das Multiplett bei 5,57 p.p.m. (1 H) entspricht H_2 , welches mit H_1 und den beiden Protonen an C_3 koppelt. Das Dublett bei 4,05 p.p.m. (2 H) entspricht der Methylengruppe (C_3). Die beiden Linien des Dubletts sind infolge der Allylkopplung mit H_1 in Dubletts aufgespalten ($J_{1,3}$ etwa 1 Hz). Die Methylgruppe des Essigsäurerestes erscheint als Singulett bei 2,11 p.p.m.⁷

Das NMR-Spektrum des isolierten 3'-Acetoxy-prop-2'-enyl-cyclopentadiens (IV) weist Multipletts bei 7,13 p.p.m. (1 H), 6,55 bis 6,1 p.p.m. (3 H), 5,53 p.p.m. (1 H), 3,10 p.p.m. (2 H) und 2,87 p.p.m. (2 H) und ein Singulett bei 2,11 p.p.m. (Acetoxygruppe, 3 H) auf. Die Vinylprotonen des Fünfrings bilden ein kompliziertes Multiplett im Bereich von 6,55 bis 6,1 p.p.m., die Methylengruppe des Fünfrings ein relativ schmales Multiplett bei 2,87 p.p.m. Die Signale der Fünfringprotonen stimmen in ihrer Lage mit ähnlichen Cyclopentadienverbindungen¹ überein, während aus den relativen Intensitäten geschlossen werden kann, daß die Seitenkette an den Doppelbindungen des Fünfrings substituiert ist. Das Dublett mit Feinaufspaltung bei 3,10 p.p.m. läßt sich auf Grund seiner Lage¹ und relativen Intensität nur mit einer an C_1 befindlichen Methylengruppe vereinbaren. Da diese eine Kopplung von etwa 7,7 Hz aufweist, muß sich die Acetoxygruppe an C_3 befinden. Das Multiplett bei 5,53 p.p.m. besteht in erster Näherung aus zwei Triplets und entspricht $H_{2'}$, das mit der Methylengruppe an C_1 und $H_{3'}$ koppelt. $H_{3'}$ erscheint als Dublett bei 7,13 p.p.m., wobei jede Linie infolge der Allylkopplung mit der Methylengruppe in ein Triplet

⁶ Das *trans*-Isomere ist wahrscheinlicher, da anzunehmen ist, daß der Wert der Kopplungskonstanten wegen der elektronegativen Acetoxygruppe kleiner ist als der der entsprechenden unsubstituierten Verbindung.

⁷ Zusätzliche schwächere Signale in diesem Bereich sind Verunreinigungen zuzuschreiben.

⁸ Aufgenommen auf einem Varian-A-60-A-Gerät in CCl_4 (I, II) bzw. $CDCl_3$ (IV) mit Tetramethylsilan als interner Referenz.

aufgespalten wird. Aus der Größe der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ von etwa 12,5 Hz kann nicht mit Sicherheit ausgesagt werden, ob das *cis*- oder *trans*-Isomere vorliegt⁶.

Das UV-Spektrum von IV weist bei 250,5 nm ein Maximum auf, womit bestätigt wird, daß sich die Dop-

⁹ Gegenwärtige Adresse: Institut für organische Chemie, Technische Hochschule, Darmstadt.

pelbindung der Seitenkette nicht in Konjugation mit den Doppelbindungen des Fünfrings befindet.

H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und
M. NEUENSCHWANDER⁹

Institut für organische Chemie
der Universität Bern

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Farbreproduktion*

Abstract

A convenient method of determining colour reproduction has been evolved and tried out on Polacolor, Kodacolor Negative-Ektacolor Positive, Agfacolor CN and Agfacolor MCN. The method consists of photographing a selected range of patches from the DIN Colour Charts. The colour of the patches in the photograph was determined by direct comparison with the original patches. The difference between the original and the reproduced colours was so great that this visual assessment was adequate. It was tried to present the results in simple and meaningful plots.

Üblicherweise prüft man die Farbreproduktion, indem man einige ausgewählte, möglichst gesättigte Farbtäfelchen bekannten Farbortes photographiert und die Farborte der reproduzierten Täfelchen farbmtrisch bestimmt. Wenn eine detailliertere Kenntnis erwünscht ist, muß von im ganzen Farbraum verteilten Originalfarben ausgegangen werden; die farbmtrische Erfassung so vieler Daten bedeutet aber einen großen Aufwand an Arbeit, der allerdings mit modernen Spektralphotometern und elektronischen Rechenmaschinen durchaus zu bewältigen ist. Dies ist bis jetzt unseres Wissens nicht geschehen. Ein einfacherer Weg bietet sich durch Verwendung von farbmtrisch geeichten Farbtäfelchen, wie die Munsell Charts oder der DIN-Farbatlas (DIN 6164).

Geeignete Täfelchen aus diesen Sammlungen können photographiert und die Farborte der resultierenden Farben visuell mit den Täfelchen der Sammlung verglichen werden. Es hat sich gezeigt, daß dieses Vorgehen Resultate genügender Genauigkeit sehr schnell zu erhalten gestattet, so daß ein Programm wie das geschilderte sich in nützlicher Frist an einer Reihe von Materialien durchführen läßt.

Der Anstoß zu der vorliegenden Arbeit war eine Anregung von W.D. WRIGHT, daß eine Korrelation bestehen könnte zwischen subjektiver Qualität eines Farbbildes und dem Verlauf von Kurven, in denen Sättigung der Reproduktion als Funktion der Originalsättigung

aufgetragen ist. Die hier beschriebene Methode mag eine Grundlage für die Untersuchung dieser Frage liefern.

Experimentelles

Für die Versuche wurde der DIN-Farbatlas benutzt, einmal weil die matten Täfelchen die visuelle Auswertung vereinfachen, und weiter, weil hier die Farben farbtongleicher Wellenlänge und nicht etwa die farbtongleich empfundenen Farben in verschiedenen Sättigungs- und Dunkelstufen vorhanden sind; dadurch ist es möglich, verschiedene Dunkelstufen im Original durch Veränderung der Belichtung zu simulieren. Aus dem Atlas wurden die Täfelchen der Dunkelstufe 3 (entspricht der Helligkeit eines hellen Grau) zu zwei Tafeln zusammengestellt; bei dieser Stufe ist der Bereich der verfügbaren Sättigungsstufen am größten. Von den 24 verfügbaren Farbtonen wurden jeder zweite sowie die Grautäfelchen verwendet. Die Gesamtheit der Farborte der verwendeten Farbtäfelchen ist in Abb. 1 gezeigt. Alle Aufnahmen wurden mit einem Reprögerät Polaroid MP3 aufgenommen, das mit Xenon-Blitzröhren und einer 35-mm-Kassette ausgerüstet wurde.

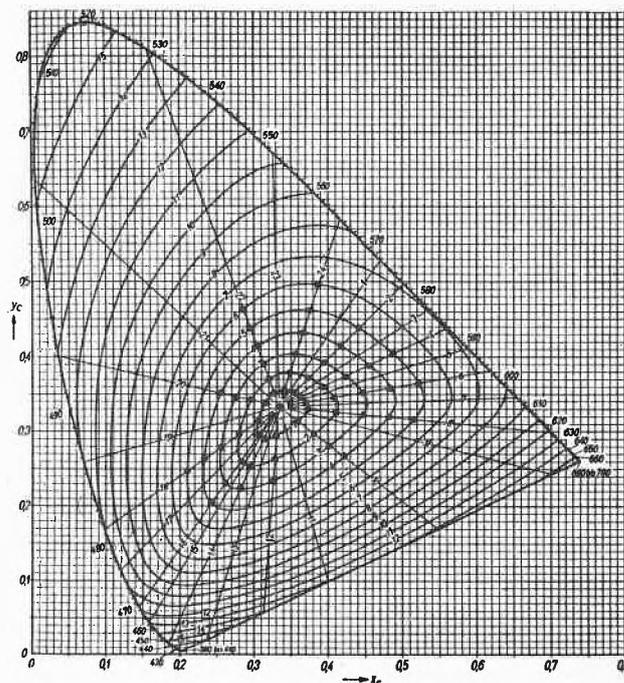


Abb. 1. Farborte der verwendeten Originaltäfelchen

* Der Text ist die Zusammenfassung eines Kolloquiumsvortrags, gehalten am Photographischen Institut der ETH, und berichtet über eine Arbeit von W.F. BERG und A. SPÜHLER. Vorläufige Mitteilung.

Die Belichtungen wurden für ein Umkehrmaterial wie Polacolor mittels Korrekturfilter und geeigneter Blendeneinstellung so gewählt, daß das Neutralgrautäfelchen der Dunkelstufe 3 (-:0:3) im Original und in der Photographie identisch erschienen (Symbol -:0:3 ⇒ -:0:3). Andere Dunkelwerte der Farben hätten durch Auswahl der entsprechenden Täfelchen erhalten werden können; einfacher war es aber, die Belichtung durch Blendenverstellung zu verändern, bis die Dunkelstufe -:0:3 in der Reproduktion gleich aussah wie eine andere Dunkelstufe in der ursprünglichen Aufnahme (Symbol -:0:3 → -:0:D, mit verschiedenen Werten von D). Dieses Vorgehen entspricht genau der Photographie eines bunten Sujets, das an verschiedenen Stellen verschieden hell angestrahlt wird.

Das Verfahren für Negativ-Positiv-Bilder war ähnlich. Die Negativbelichtung ist nicht kritisch; das Abgleichen nach Neutralität und Dunkelstufe des Grautons -:0:3 geschah beim Kopieren.

Die Auswertung wurde an einem Fenster im Tageslicht bei bedecktem Himmel vorgenommen. Weder die DIN-Farben noch die photographisch entstandenen sind so metamer, daß eine Änderung der Lichtqualität, wie z.B. Glühlampenlicht,

einen über die gewöhnlichen Fehlergrenzen hinausgehenden Fehler hervorgerufen hätte.

Resultate

Es wurden Versuche gemacht mit Polacolor, Kodacolor Negative-Ektacolor Positive, Agfacolor CN und dem neuen maskierten Agfacolor MCN. Da es hier nur um die Methodik gehen soll, werden im folgenden nur einige an Polacolor erhaltenen Resultate über die Wiedergabe von Originalfarben der Dunkelstufe 3 angeführt (mittelhelle Farben).

Abb. 2a zeigt die Verschiebung von Farbton und Sättigung bei Wiedergabe der in Abb. 1 dargestellten Originalfarben mit Dunkelstufe 3. Zur Orientierung sei vermerkt, daß Farbton 1 etwa einem gelben, Farbton 11 ungefähr einem purpurnen und Farbton 17-18 einem blaugrünen Schichtfarbstoff entspricht.

Abb. 2b zeigt die Helligkeitsverschiebung für verschiedene gesättigte Originalfarben T_0 . Bei getreuer Helligkeitsreproduktion sollten alle Kurven horizontal durch 100% bzw. $D_r = 3$ verlaufen. Ein starker Helligkeitsverlust tritt bei blauen Farbtönen auf, was auf hohe Nebenfärbdichten des blaugrünen und des purpurnen Schichtfarbstoffes zurückzuführen ist.

Darstellungen, wie sie Abb. 2. zeigt, können in gewissen Grenzen eine recht gute Beschreibung der Farbproduktion geben; im folgenden wird der Versuch gemacht, die Resultate zu systematisieren und empfindungsmetrisch darzustellen. Insbesondere werden Daten als Funktion der Sättigung des Originals S_0 aufgetragen.

Empfindungsmetrisch sind Abweichungen vom Original für Dunkelstufe, Sättigung und Farbton von verschiedener Wichtigkeit. Für kleine Abweichungen soll nach DIN 6164 die folgende Formel gelten:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{S_r}{6} \cdot \frac{10-D_r}{9} \Delta T_r\right)^2 + \left(\frac{10-D_r}{9} \Delta S_r\right)^2 + (\Delta D_r)^2}$$

$$\Delta T_e = \frac{S_r}{6} \cdot \frac{10-D_r}{9} \Delta T_r$$

$$\Delta S_e = \frac{10-D_r}{9} \Delta S_r$$

$$\Delta D_e = \Delta D_r$$

Die durch den visuellen Vergleich erhaltenen Abweichungen ($\Delta D_r, \Delta S_r, \Delta T_r$) wurden empfindungsmetrisch umgerechnet zu $\Delta D_e, \Delta S_e, \Delta T_e$.

Abb. 3 zeigt für 6 ausgewählte Originalfarbtöne T_0 (Dunkelstufe 3) die Dunkelstufe der Reproduktion $D_r = D_e$ als Funktion der Originalsättigung S_0 . Bei getreuer Helligkeitsreproduktion sollten alle Kurven horizontal durch $D_e = 3$ verlaufen.

In Abb. 4 wird für dieselben Originalfarben die Sättigung der Reproduktion S_e als Funktion von S_0 aufge-

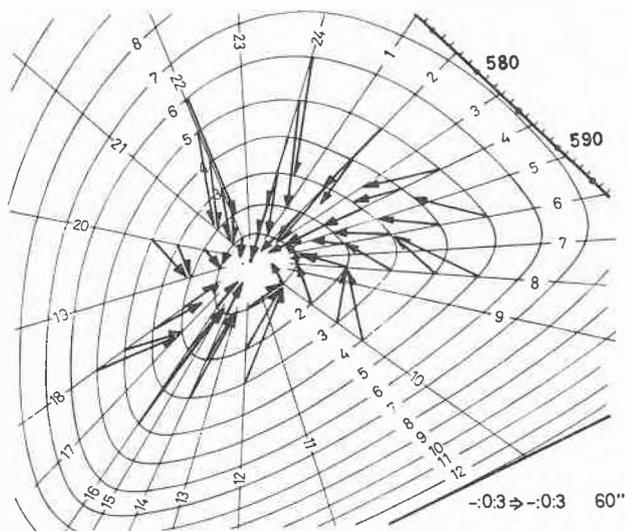
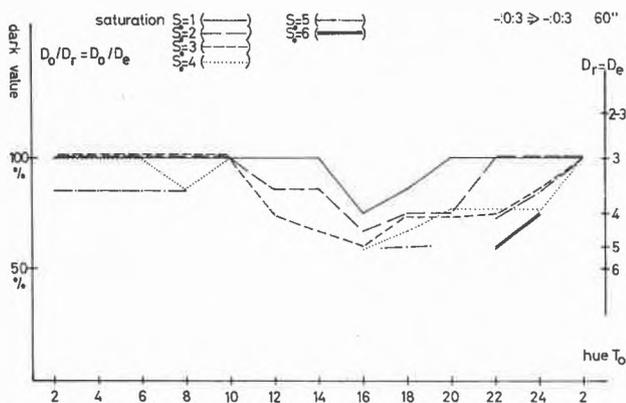


Abb. 2. a) Farbton- und Sättigungsverschiebungen bei der Wiedergabe der Originalfarben



b) Helligkeitsverschiebung bei der Wiedergabe der Originalfarben

tragen. Im Idealfall sollten sich 45°-Geraden durch den Nullpunkt ergeben.

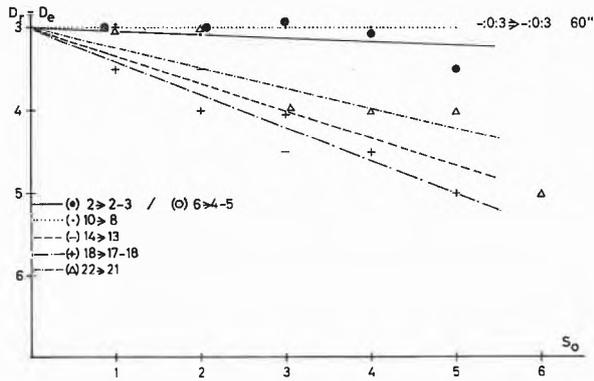


Abb. 3. Wiedergegebene Helligkeit als Funktion der Originalsättigung

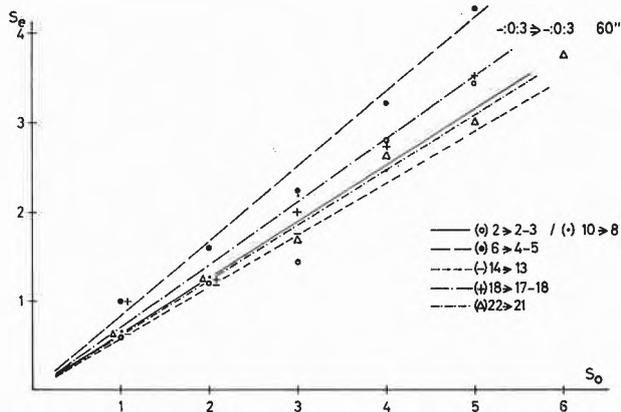


Abb. 4. Wiedergegebene Sättigung als Funktion der Originalsättigung

Die Farbtonverschiebungen ΔT_r sind laut Abb. 2a im wesentlichen proportional zu S_0 . Auch ΔT_e läßt sich am besten als Gerade gegen S_0 auftragen (Abb. 5). Diese linearen Beziehungen lassen sich durch

$$S_0 \left(\frac{dD_e}{dS_0} \right) + Q_D, S_0 \left(\frac{dS_e}{dS_0} - 1 \right) + Q_S, S_0 \left(- \frac{d\Delta T_e}{dS_0} \right) + Q_T$$

darstellen. Q_T ist immer null; die andern beiden Q -Werte sind die Helligkeits- und Sättigungsverschiebungen eines wiedergegebenen Neutralgraus mit derselben Helligkeit (Dunkelstufe) wie die jeweiligen Originalfarben. Alle hier aufgeführten Figuren beziehen sich auf Originalfarben mit Dunkelstufe 3, womit Q_D und Q_S ebenfalls null sind, da ja auf dieses entsprechende Neutralgrau abgestimmt wurde.

Die in den Klammern stehenden Ausdrücke und die ebenfalls empfindungsmetrische Totalverschiebung ΔE sind in Abb. 6 gegen die Originalfarbtöne aufgetragen. Zusammen mit den analogen Diagrammen für die andern Dunkelstufen (hellere und dunklere Farben) erhält man eine einfache und übersichtliche Darstellung der Reproduktion einer großen Anzahl von Originalfarben.

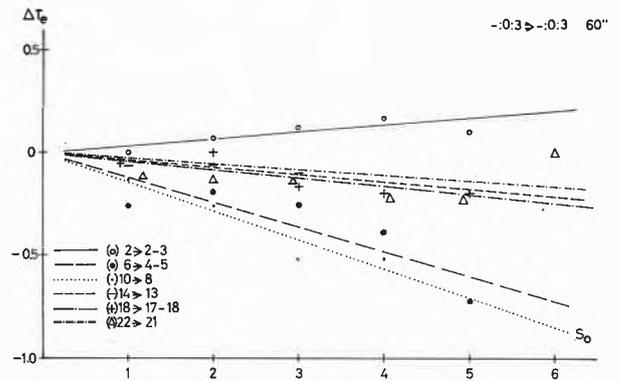


Abb. 5. Farbtonverschiebung als Funktion der Originalsättigung

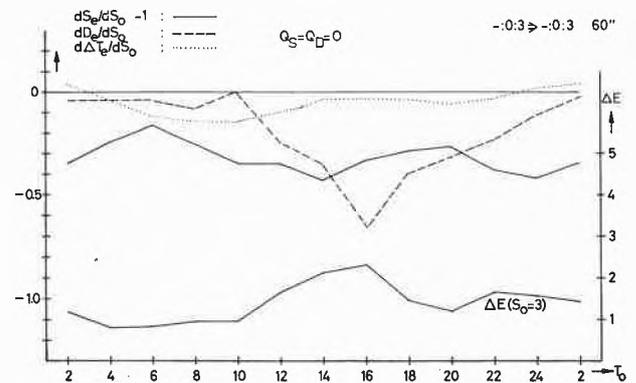


Abb. 6. Empfindungsmetrische Verschiebung von Farbton, Sättigung und Helligkeit als Funktion des Originalfarbtönes

Es ist natürlich nicht sicher, daß die hier beschriebenen linearen Beziehungen auch bei andern Prozessen auftreten; sie sind auch hier sicherlich nur eine erste Annäherung, die aber die Darstellung vereinfacht.

A. SPÜHLER*

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

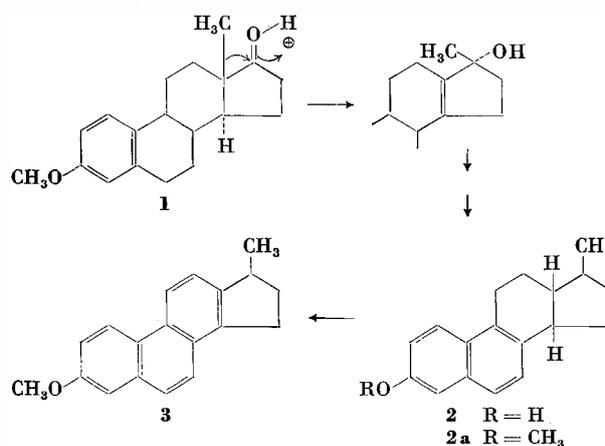
* Derzeitige Adresse des Autors: Ciba Photochemie AG, Fribourg.

Rearrangement in the Estrone Series*

The classical method of cleavage of estrone methyl ether to estrone consists in fusion with pyridine hydrochloride¹ at *ca.* 200°C. Excellent yields of estrone have been reported, in fact, by this procedure.² In our experience with this method 70–75% yields of estrone were obtained together with 20–25% of a by-product. Cleavage of 8-*iso*-estrone, on the other hand, afforded essentially equal amounts of 8-*iso*-estrone and the new by-product. It is noteworthy, moreover, that if the duration of the cleavage reaction was extended from the usual 40 minutes to several hours, the by-product then became the predominant species formed in the reaction.

This new substance, C₁₈H₂₀O, m.p. 126–128°C, M. Wt. 252 (Mass Spec.) (found: C, 85.30; H, 7.83) exhibited no carbonyl group in its infrared spectrum and possessed essentially the same U.V. absorption as equilenin with $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 339 m μ (E, 2,380), 326 m μ (E, 2,016), 288 m μ (E, 3,780), 278 m μ (E, 5,520), 268 m μ (E, 5,115), 258 m μ (E, 3,855), 228 m μ (E, 68,240). Further, the NMR spectrum exhibited a methyl doublet at 8.87 and 8.94 τ (CH₃—C—H) as well as the requisite number of aromatic protons corresponding to the equilenin AB ring system. These data permit assignment of structure 2 (3-hydroxy-17-methyl-18-nor-14-isoequilinane), to this by-product from the ether cleavage reaction. The structure of 2 was confirmed by dehydrogenation of its methyl ether 2a (m.p. 73–77°, found: C, 85.85; H, 8.24), prepared by diazomethane treatment of 2, with palladium on charcoal in good yield to give 7-methoxy-3'-methyl-1,2-cyclopentanophenanthrene 3 (m.p. 142–145°, found: C, 86.87; H, 6.68; *s*-trinitrobenzene complex, m.p. 134–135°).^{3a} The U.V., I.R. and NMR spectra of 3 were in complete conformity with its structure as well as with reported values for same.^{3b} Formation of 2 apparently results from rearrangement of the angular methyl group at C₁₃ to the protonated C₁₇-car-

bonyl function followed by dehydration and double-bond retrogression to the naphthaleneoid system.⁴ This sequence of transitions with its implicit racemization through double-bond formation at all optically active centers is supported by the zero optical rotation of 2 derived from *d*-estrone methyl ether. The stereochemistry represented in 3 would be expected assuming thermodynamic control in the restoration of tetrahedral centers.



R. D. HOFFSOMMER, D. TAUB and N. L. WENDLER

Merck Sharp & Dohme Research Laboratories
Division Merck & Co., Inc., Rahway (N.J./U.S.A.)

* Received July 15, 1966.

¹ V. PREY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 74 (1941) 1219, 75 (1942) 350; A. L. WILDS and W. McCORMACK, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 4127.

² W. S. JOHNSON, D. K. BANERJEE, W. P. SCHNEIDER, C. D. GUTSCHE, W. E. SHELBURG and L. J. CHINN, *ibid.* 74 (1952) 2832.

³ (a) A. COHEN, J. W. COOK and C. L. HEWETT, *J. Chem. Soc.* 1935, 445. (b) M. M. COOMBS, *ibid.* 1966, 963.

⁴ T. MIKI, K. HIRAGA and T. ASAKO, *Chem. & Pharm. Bull.* 13 (1965) 1285, have reported a related rearrangement in a synthetic series.