

Französisch-Deutsche Chemiker-Tagung

Tübingen, 13. und 14. Februar 1953

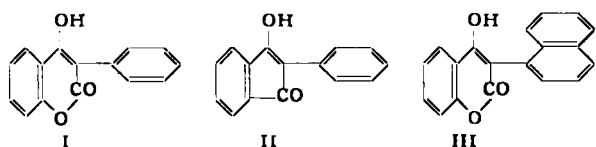
Am 13. und 14. Februar fand im Chemischen Institut der Universität Tübingen eine Tagung statt, auf der von den Vertretern der Universität Lyon und der Universität Tübingen sowie von dem zur gleichen Zeit als Gast in Tübingen weilenden englischen Biochemiker *F. C. Happold* Einzelvorträge gehalten wurden. Bei den vom GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg und vom Délégué provincial veranstalteten Geselligkeiten war den Teilnehmern Gelegenheit zum gegenseitigen Kennenlernen und zum weiteren Gedankenaustausch gegeben.

Freitag, den 13. 2. 1953, vormittags

Biochemie

C. MENTZER, Lyon: Über ein neues synthetisches Anticoagulans.

Systematische Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Antivitamin-K-Wirkung haben zur Synthese des 3-Phenyl-4-oxy-cumarins (I) geführt.



Diese Verbindung, welche eine auffällige Ähnlichkeit mit gewissen natürlichen „Isoflavonen“ besitzt, ist mit schwacher antikoagulierender Wirksamkeit ausgestattet. Wie seit 1947 gemeinsam mit *P. Meunier* und *D. Molho* gezeigt, kann die Wirkung erhöht werden, wenn man den heterocyclischen Sauerstoff aus der Molekel entfernt. Phenylindandion (II) ist ein sehr wirksames Antivitamin-K, welches in mehreren Ländern in der Humanmedizin angewendet wird. In Fortsetzung dieser Arbeiten (gemeinsam mit *P. Vercier* und *J. Moraux*) wurde jetzt gefunden, daß Ersatz des Phenyl-Restes in I durch einen α -Naphthyl-Rest zu einer Verbindung führt, deren physiologische Eigenschaften diejenigen der früher untersuchten Substanzen dieser Reihe noch übertreffen. Beim Kaninchen ist die Prothrombin-verringende Wirkung des 3-(α -Naphthyl)-4-oxy-cumarins (III) im Blut von derselben Größenordnung wie diejenige des Dicumarols, wogegen seine Toxizität praktisch gleich Null ist. Beim Menschen scheint diese neue Substanz die Blutgerinnung dadurch zu verzögern, daß sie auf Faktoren wirkt, die von Prothrombin verschieden sind. Diese Tatsache hat Interesse im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Therapie der Angina pectoris und des Herzinfarkts.

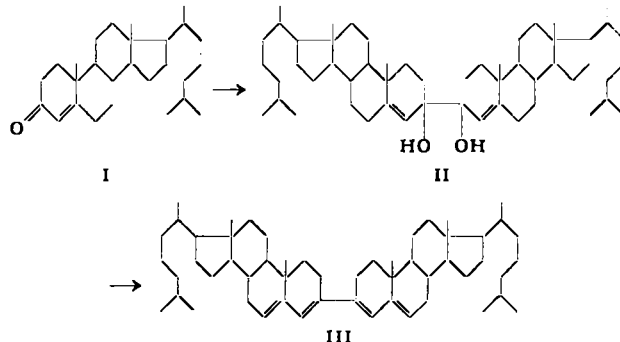
F. C. HAPPOLD, Leeds: Über Tryptophanase.

Zellen von *Escherichia coli* produzieren in Gegenwart von Tryptophan, Phenylalanin und Glucose kein Indol; sie besitzen kein aktives Tryptophanase-System. Metabolisieren sie jedoch zuvor ein noch unbekanntes Stoffwechselprodukt, welches während des Wachstums in der Zelle entsteht, so entwickelt sich Tryptophanase-Aktivität. Bisher war angenommen worden, daß nur bei Anwesenheit von Tryptophan im Medium eine Bildung von Tryptophanase möglich ist; es hat sich aber jetzt gezeigt, daß das Vorhandensein von Tryptophan kein unbedingtes Erfordernis ist. Die immunologische Untersuchung der Entstehung von Tryptophanase und anderen Enzymen in einem Medium, welches abgebautes Casein, abgebautes Casein und Glucose, oder abgebaute Gelatine enthält, hat gezeigt, daß aktive Tryptophanase nur im zuerstgenannten Medium entsteht, und daß mit Tryptophanase als Antigen eine spezifische Antitryptophanase erzeugt werden kann. Ferner hat sich herausgestellt, daß *E. coli*-Zellen, die in verschiedenen Medien gezüchtet werden, verschiedene Antigen-Proteine erzeugen. Falls die adaptive Enzymbildung mit einer Proteinsynthese verbunden ist, so ist ein Zusammenhang mit dem Stoffwechsel der Nucleoproteine zu vermuten. In der Tat wurde beobachtet, daß bei der Bildung der Tryptophanase der Gesamtgehalt an Nucleinsäuren zunimmt und daß unter geeigneten Bedingungen eine Anreicherung von Desoxyribonucleinsäure auf Kosten von Ribonucleinsäure erzielt werden kann.

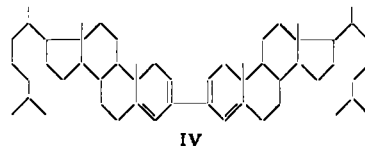
J. CHOPIN, Lyon: Über Bisteroid-Bildung bei der Salkowskischen Cholesterin-Reaktion.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von Cholesterin in Chloroform (Farbreaktion von Salkowski) führt mit 15–20 Proz. Ausbeute zu einer Mischung zweier Kohlenwasserstoffe mit der Summenformel $C_{54}H_{88}$ oder $C_{54}H_{86}$, welche sich

durch geringe Löslichkeit, sehr hohen Schmelzpunkt um 400 °C und durch 3 Maxima im Ultraviolett-Absorptionsspektrum auszeichnen. Titration mit Perbenzoesäure deutet in beiden Fällen auf Anwesenheit von 4 Doppelbindungen hin. Dehydrierung mit Pd-Kohle oder Selen ergibt γ -Methyl-cyclopentenophenanthren, woraus zu schließen ist, daß das Sterin-Skelett unverändert geblieben ist. Die eine der Substanzen konnte identifiziert werden mit dem Dehydratationsprodukt des Pinakons (II) von Δ^4 -Cholestenon-(3) (I). Da ihr UV-Spektrum eine Hauptbande bei 312 m μ zeigt, kann ihre Struktur als 3,3'-bis- Δ 3,5-Cholestadienyl (III) angenommen werden:



Die andere Substanz besitzt das gleiche Kohlenstoff-Skelett, denn die katalytische Hydrierung führt in beiden Fällen zum selben gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{54}H_{88}$. Die Lage der Doppelbindungen konnte noch nicht ganz sicher ermittelt werden, weil die Unlöslichkeit der Substanzen die Untersuchung beträchtlich erschwert. Wegen der Lage der Hauptbande im UV-Spektrum bei 280 m μ wird ihr vorläufig die Formel des 3,3'-bis- Δ 2,4-Cholestadienyls (IV) zugeschrieben:



Die letzte Substanz läßt sich durch einfaches Kochen in einer Mischung von Dichloräthan und Essigsäure in ein Produkt mit bemerkenswerter antirachitischer Wirksamkeit (400.000 I.E./g) überführen, was mit der ersten Substanz nicht möglich ist.

G. SCHRAMM, Tübingen: Über das Kartoffel-Y-Virus¹⁾.

Freitag, den 13. 2. 1953, nachmittags

Anorganische und Physikalische Chemie

M. PRETTRE, Lyon: Über die thermische Zersetzung der Aluminiumoxydhydrate.

Die partielle oder nahezu vollständige Entwässerung der Aluminiumoxyd-hydrate führt zu einer Reihe von Produkten, welche starke oberflächenaktive Eigenschaften besitzen (Adsorbentien, Katalysatoren). Die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, der Primär- und Sekundär-Strukturen, welche durch verschiedene thermische Behandlungen entstehen, wurden bei den verbreitetsten Aluminiumoxyd-hydraten Hydrargyllit, kristallisiertem Boehmit und gelatinösem Boehmit untersucht. Die Arbeiten bestätigen das Vorliegen von Phasen variabler Zusammensetzung in den fast wasserfreien Aluminiumoxyden (0,5 bis 3 % H_2O), welche in der Katalyse oder in der Chromatographie verwendet werden. Sie haben ferner ergeben, daß die partiell entwässerten Aluminiumoxyde (7–8 % H_2O), die wegen ihrer physikalischen Adsorptionseigenschaften Verwendung finden (Trocknen, Wiedergewinnung von Lösungsmitteln), hauptsächlich aus einer Boehmit-Strukturphase bestehen, die aber ein großes Defizit an Konstitutions-Wasser gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot H_2O$ zeigt. In beiden Fällen sind die festen Phasen mit starken Oberflächeneigenschaften Lückenphasen, denen in erster Linie die adsorptive und kontakt-katalytische Wirkung zuzuschreiben ist. (Arbeiten von *Imélik*, *Blanchin*, *Petitjean* und *Tran-Huu-Thé*.)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 487 [1952].

CH. EYRAUD, Lyon: *Elementarprozesse bei Anionen-Entladungen im Verlaufe der Elektrolyse einer Schwefelsäure-Lösung.*

Die Elektrochemiker sind bemüht, die Elementarmechanismen der Ladungsübertragung zwischen Elektrolyt und Elektrode zu erfassen. In Spezialfällen haben experimentelle Kunstgriffe interessante Rückschlüsse ermöglicht. So haben Jolibois und Mitarbb. eine Elektrode aus ionisiertem Gas benutzt und konnten dabei einen neuen Mechanismus finden, um die Abscheidung eines Metalls an einer Kathode zu erklären. Eine Verbesserung schien erforderlich, wenn die Gaselektrode als Anode benutzt werden sollte. In allen älteren Arbeiten hat man niemals versucht, den Bereich des Kathodenfalls, der die Entladung im Gas betrifft, von der Elektrolytoberfläche fernzuhalten, obwohl die unmittelbare Nachbarschaft viele Schwierigkeiten mit sich bringt, wie lokale Erhitzung des Elektrolyten, hohe lokale Temperatur der Gasphase, unvorhergesehene chemische Reaktionen an der Zwischenphase, die von einer elektronischen Aktivierung der Moleküle in diesem Bereich hervorgerufen werden. Durch eine Hilfslektrode in der Gasphase war es möglich, den Kathodenfall von der Elektrolytoberfläche fernzuhalten. Der schwache Strom der Gasionen, welche mit den Ionen des Elektrolyten Ladungen austauschen, ist hauptsächlich von einer Diffusionserscheinung von der Kathode, an der die elektrische Gasentladung eintritt, zur Zwischenphase Gas-Flüssigkeit abhängig. Im Falle einer konz. Schwefelsäureelektrolyse kann man durch Vergleich der elektrischen und chemischen Bilanzen Rückschlüsse ziehen über den elektrolytischen Entladungsprozeß der Anionen und die Wiedervereinigung der entsprechenden freien Radikale.

W. RÜDORFF, Tübingen: *Ceruranblau und das System $\text{CeO}_2/\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_8$.*

Mischfällungen von Cer(IV)- und Uran(IV)oxydhydraten geben nach vorsichtiger Entwässerung und Glühen im Hochvakuum blaue $\text{CeO}_2\text{-UO}_2$ -Mischkristalle mit Fluoritgitter. Eine Sonderstellung des von K. A. Hofmann und K. Hoeschele (1915) beschriebenen Ceruranblaus, $2\text{CeO}_2\text{-UO}_2$, innerhalb der Mischkristallreihe ist nicht zu erkennen. In Sauerstoff-Atmosphäre gehen die $\text{CeO}_2\text{-UO}_2$ -Mischkristalle bei höheren Temperaturen unter Erhaltung des Fluoritgitters in $\text{CeO}_2\text{-UO}_x$ -Mischkristalle über, wobei x zwischen 2,3 und 2,6 liegen kann. Oxydiert man dagegen die feinteiligen Oxydhydrate, so erhält man grün-schwarze $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2,87}$ -Mischkristalle. Die Fluoritphase im System $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2,87}$ reicht von 100 bis 55 Mol % CeO_2 . Mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt der Mischkristalle sinkt ihre Gitterkonstante. Aus Dichtemessungen an Uranoxyden und an den Mischkristallen folgt, daß der über die Zusammensetzung MeO_2 ($\text{Me} = \text{U, Ce}$) hinaus in das Gitter aufgenommene Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen im Fluoritgitter untergebracht ist.

Als Ursache der blauen Farbe der $\text{CeO}_2\text{-UO}_{2,87}$ -Mischkristalle muß man eine Wechselwirkung zwischen den Ce^{4+} und den U^{4+} -Ionen in Form eines oszillierenden Wertigkeitswechsels annehmen. Dafür spricht die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{UO}_{2,87}$ beim Einbau von CeO_2 . Das Maximum der Leitfähigkeit liegt bei 35 bis 40 Mol % CeO_2 . Demgegenüber bewirkt der Einbau von ThO_2 in das UO_2 -Gitter eine schnelle Abnahme der Leitfähigkeit. Hier ist auch keine Wechselwirkung zwischen U^{4+} und Th^{4+} möglich, und daher zeigen diese Mischkristalle auch nur die Mischfarbe der beiden reinen Komponenten. Überraschend ist, daß auch bei $\text{UO}_{2,87}\text{-LaO}_{1,5}$ -Mischkristallen eine konstitutive Färbung auftritt. Bis 15 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$ sehen die Kristalle schmutzig-grün aus und besitzen eine gegenüber reinem $\text{UO}_{2,87}$ beträchtlich höhere Leitfähigkeit. Im Gebiet zwischen 20 und 50 Mol % treten blaue Mischkristalle auf, deren Leitfähigkeit immer noch sehr viel höher ist als diejenige der entsprechend zusammengesetzten $\text{UO}_{2,87}\text{-ThO}_2$ -Mischkristalle. Die Erhöhung der Elektronenkonzentration beim Einbau von Lanthanoxyd muß wahrscheinlich auf das Auftreten von Lücken im O^{2-} -Iontengitter zurückgeführt werden, wodurch Gebiete positiver Raumladung entstehen, die ähnlich den F-Zentren Elektronen von benachbarten U^{4+} -Ionen einfangen können.

R. A. PARIS, Lyon: *Über die Polarographie des 2-Phenyl-8-oxy-chinolins.*

Im Rahmen allgemeiner Untersuchungen über 8-Oxychinolin (Oxin) und seine Derivate, über die Anwendung dieser Reagentien in der Analyse und über die metallorganischen Komplexe, welche diese mit den meisten Kationen bilden, haben Votr. und Mitarbeiter besonders das 2-Phenyl-8-oxychinolin (2-Phenyl-oxin) studiert, und zwar speziell seine polarographische Reduktion. Die Reduktion konnte nicht im ganzen p_H -Bereich untersucht werden, weil Phenyl-oxin nur in stark sauren oder basischen Medien

hinreichend löslich ist. Einige in wässrig-alkoholischer Lösung ausgeführte Versuche geben Anhaltspunkte über die Zwischenwerte in der p_H -Skala. Die besten Resultate wurden in alkalischen Medien (p_H 12, Borat- NaOH -Puffer) erzielt. Die Polarogramme, die mit sorgfältig entlüfteten Lösungen bei 20° erhalten werden, sind genau reproduzierbar. Sie wurden mit einer Reihe von Phenyl-oxin-Verbindungen in Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol/l durchgeführt. Ohne Zusatz zeigt das Polarogramm eine starke Reduktionsstufe, deren Halbstufenpotential ca. 1,48 V (gegenüber gesättigter Kalomelektrode) beträgt. Vor dieser Stufe liegt eine kleine Adsorptionswelle, die bei Zugabe von Gelatine verschwindet. Die Reduktionsstufe endet mit einem „Maximum“, welches in Wirklichkeit nicht mit einem gewöhnlichen polarographischen Maximum zu vergleichen ist, sondern vielmehr den Anfang einer Stufe darstellt, der ein Minimum folgt. Dieses Minimum verschwindet bei Zugabe von Gelatine.

Die Befunde sind mit den an Oximen beobachteten vergleichbar. Aus der Arbeit geht hervor, daß Phenyl-oxin sich in Lösungen mit Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol/l gut polarographisch bestimmen läßt, wenn man die Reduktionsstufe, deren Diffusionsstrom der Konzentration streng proportional ist, benützt. Andere Rückschlüsse erlauben es, das polarographische Verhalten von Phenyl-oxin mit demjenigen von Oxin bei verschiedenen p_H -Werten in Zusammenhang zu bringen. Von den Meßergebnissen bei p_H 12 kann man durch Anwendung der Ilkovic-Gleichung folgern, daß bei dem Reduktionsprozeß des Phenyl-oxins nur 1 Elektron beteiligt ist.

G. KORTÜM, Tübingen: *Über das Dipolmoment von Komplexen des Jods mit organischen Komponenten².*

Samstag, den 14. 2. 1953, vormittags

Organische Chemie

W. HÜCKEL, Tübingen: *Die Umsetzung der beiden isomeren Fenchylamine mit salpetriger Säure.*

Die Umsetzung von aliphatischen und alicyclischen Aminen mit salpetriger Säure ist für das Verständnis des Ablaufs von Umlagerungsreaktionen deshalb besonders wertvoll, weil dabei durch Selbstzerfall des intermediär gebildeten, nicht faßbaren Diazonium-Kations unter Stickstoff-Verlust ein Kation mit Elektronensextett am Kohlenstoff gebildet wird, das, ohne wie in anderen Fällen durch Ionisation unter Mitwirkung eines Lösungsmittels entstanden zu sein, umgelagert wird. Die genannte Reaktion wurde bei den Fenchylaminen besonders eingehend studiert, um Aufschluß darüber zu erhalten, ob die nicht in das Schema einer Retropin-akolin-Umlagerung passenden Bildungen von β -, γ - und δ -Fenchonen über ein solches Kation laufen. Die Umsetzung der beiden isomeren Fenchylamine mit salpetriger Säure ergab aber keine nachweisbaren Mengen dieser Kohlenwasserstoffe oder von einem ihnen entsprechenden Alkohol. Es wurden erhalten aus α (= endo)-Fenchylamin:

α - und β -Fenchol (also teilweise Waldensche Umkehrung), α -Fenchonhydrat, α -Terpineol, α -Fenchon, ξ -Fenchon, wenig Cyclofenchon, Spur Limonen.

Aus β (= exo)-Fenchylamin:

α -Fenchonhydrat, Spur Fenchol, α -Fenchon, Cyclofenchon (etwa 20 %).

Wie beim Isomerenpaar Bornylamin-Isobornylamin gibt die endo-Form eine größere Zahl von Reaktionsprodukten. Die Versuche zeigen, daß β -, γ -, δ -Fenchon und Isofenchol nicht direkt über das Fenchylkation entstehen.

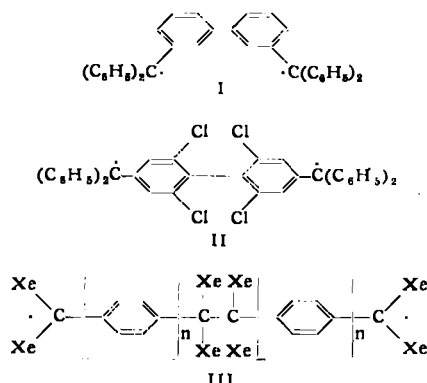
EUGEN MÜLLER, Tübingen: *Biradikal, Biradikalett und Biradikaloid³.*

Die Elektronentheorie der Bindung fordert für die Existenz eines freien Radikals ein freies (odd) Elektron und damit Paramagnetismus (Lewis). Magnetochemische Untersuchungen an Stoffen, die in der Literatur als Biradikale bezeichnet waren, ergaben Diamagnetismus. Allein der Schlenksche Kohlenwasserstoff (I) ist paramagnetisch infolge des Fehlens einer Möglichkeit zum Valenzausgleich zwischen den „Radikalzentren“ (m-chinoid!). Versuche führten zur Synthese echter Biradikale (atropie Biradikale (II) und -substituierte Äthan-Derivate (III)). Auch theoretisch physikalisch konnte die Existenzbedingung freier Biradikale (völlige Unabhängigkeit der beiden „Radikalzentren“ bzw. ΔE (Energiedifferenz zwischen Triplett und Singulettzustand) gleich Null festgelegt werden. Reicht die Temperaturenergie bei mittleren Temperaturen zur Anregung des Triplettzustandes aus, so ergibt sich ein sehr charakteristisches magnetisches Verhalten

²) Vgl. diese Ztschr. 64, 192 [1953].

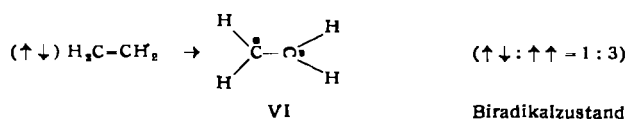
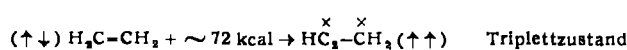
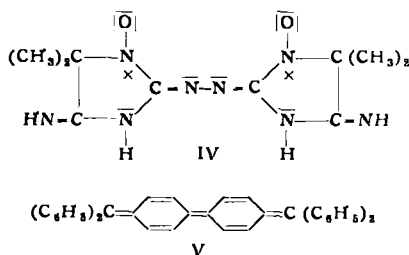
³) Vgl. diese Ztschr. 64, 237 [1952].

(Übergang $T = 0$: diamagnetisch zu $T = \infty$: paramagnetisch) wie im Falle des Porpyrindins (IV), eines typischen Biradikaleits. Ist die Temperaturenergie nicht groß genug zur Anregung des Triplettzustandes, so bleiben die Verbindungen im beobachteten



Xe , und $n = 3$,
dunkelrotgrüne, dichroitische, benzolische Lösung,
fest: dunkelgrün, paramagnetisch

Temperaturgebiet immer noch diamagnetisch. Ihre Anregungsenergie ist meist größer als 4 kcal, aber kleiner als etwa 10 kcal. Verbindungen dieser Art, die typisch radikalartiges Verhalten zeigen, aber völlig diamagnetisch bleiben, sind Biradikaloide, wie z. B. der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff (V). Die Übertragung auf den Anregungszustand ungesättigter Verbindungen erlaubt den Schluß, daß nur bei besonderen Verhältnissen wirkliche Biradikale entstehen können, während im allgemeinen der Triplettzustand als Anregungszustand angesehen werden kann (VI). Dafür sprechen Versuche von G. N. Lewis über die Phosphoreszenz, sowie der direkte Nachweis des entsprechenden Magnetismus beim Bestrahlen von festen Fluorescein-Lösungen in Borsäureglas im inhomogenen Magnetfeld und anderes mehr.



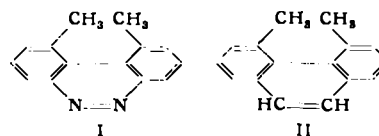
J. COLONGE, Lyon: *Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Benzol-Kernen aus γ -Äthylen-ketonen.*

Bekanntlich führt die Kondensation von Benzol-Kohlenwasserstoffen mit α -Äthylen-ketonen in Gegenwart von AlCl_3 zu β -Arylketonen, welche in Gegenwart von überschüssigem Kondensationsmittel sehr oft unter Wasserabspaltung einen Ringschluß zu Inden-Kohlenwasserstoffen erleiden. Kondensationen dieser Art mit γ -Äthylen-ketonen wie Allyl-aceton, o-Allyl-cyclohexanon usw. führten zu γ -Arylketonen, welche anschließend durch Behandlung mit HBr cyclodehydratisiert wurden zu Polyhydronaphthalin- und Polyhydrophenanthren-Kohlenwasserstoffen; schließlich wurden die letzteren durch Dehydrierung mit Hilfe von Schwefel in Naphthalin- und Phenanthren-Derivate übergeführt. Auf diese Weise wurden mehrere neue Polymethylnaphthaline und Polymethylphenanthrene erhalten. Es hat sich herausgestellt, daß die Cyclodehydratisierung von β -Arylketonen durch AlCl_3 begünstigt wird, während man diejenige der γ -Arylketone mit Hilfe von HBr erreicht; offenbar besitzen die Katalysatoren eine gewisse Spezifität: AlCl_3 für den Fünfringschluß, HBr für den Sechsringschluß. Jedenfalls ist der Ringschluß in beiden Fällen das Ergebnis der intermediären Bildung eines Carbeniums und eines tert. Alkohols, welcher letzterer dehydratisiert wird.

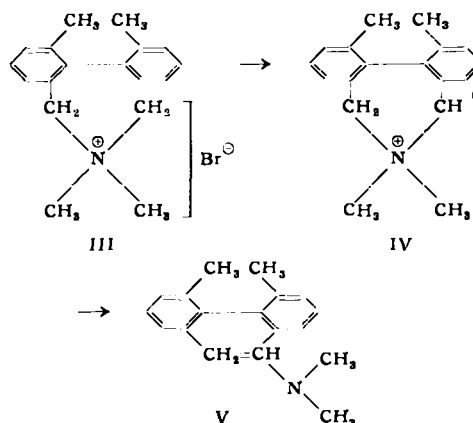
U. SCHIEDT, Tübingen: *Über eine zur qualitativen und quantitativen IR-spektrophotometrischen Untersuchung von polaren Substanzen geeignete Präparationsmethode⁴⁾.*

G. WITTIG, Tübingen: *Zur Synthese und Stereochemie des 4,5-Dimethylphenanthrens.*

Im 4,5-Dimethyl-phenazon (I) und 4,5-Dimethyl-phenanthren (II) sollten die beiden Benzolscheiben gegeneinander verdreht liegen, da die beiden Methylene der komplanaren Einstellung einen Widerstand leisten:



Die daraus sich ergebende Molekelasymmetrie ließ optisch aktive Formen erwarten, die jedoch bei I trotz aller Bemühungen nicht aufgefunden wurden. Da die Aussichten dazu bei dem bereits von Newman entdeckten Kohlenwasserstoff II noch ungünstiger waren, wurde versucht, II aus einem optisch aktiven Diphenyl-Derivat über metallorganisch geleitete Synthesen zu gewinnen. Es war dann zu prüfen, ob die Aromatisierung von einer Racemisation begleitet war oder ob die optische Aktivität erhalten blieb. Die gegebene Ausgangsverbindung war die bereits bekannte optisch aktive 2,2'-Dimethyl-diphenylsäure, die zum Dimethyl-phenanthren-quinon und zum Dimethyl-dihydrophenanthren abgewandelt wurde. Beide Verbindungen waren jedoch optisch inaktiv. Die weiteren Bemühungen waren darauf gerichtet, II über eine bereits vorgebildete optisch aktive Ringverbindung zu gewinnen. Als hierfür geeignet erwies sich das noch aktive cyclische Ammoniumsalz III, das mit protoneneinfangenden Mitteln wie Phenyl-lithium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak über das Ylid IV das optisch aktive Dihydrophenanthren-Derivat V lieferte:



Beim Hofmannschen Abbau über dessen Jodmethylat, das ebenfalls noch aktiv war, entstand jedoch das inaktive 4,5-Dimethylphenanthren II, obwohl der Abbau bereits bei Raumtemperatur erfolgte. [VB 453]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 17. Dezember 1952

H. W. BERSCH, Braunschweig: *Zum Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumhydroxyde.*

Für das Eintreten eines normalen Hofmann-Abbaues unter Bildung einer Doppelbindung muß ein β -H-Atom vorhanden, genügend aktiviert und nicht sterisch gehindert sein. Auch muß es zum Stickstoff eine trans-Lage einnehmen können. Bei den Diastereomerenpaaren der beiden inaktiven 4-Methyl-tetrahydroberberine einerseits und Corydalin-Mesocorydalin andererseits mag zwar bei cis-Ständigkeit der α - und β -H-Atome eine trans-Ständigkeit des β -H-Atoms zum Stickstoff bevorzugt sein, obwohl der Stickstoff im Ring keine cis- oder trans-Stellung des β -H-Atoms zum N ermöglichen sollte, doch läßt sich der Unterschied im Hofmann-Abbau bei diesen Verbindungen nicht allein durch trans-Abspaltung erklären. Sind andere aktivierte H-Atome vorhanden, so führt der Hofmann-Abbau auch zu cyclischen Äthern, Carbocyclen oder Umlagerungen über Ylid-Reaktionen. Die Umsetzung quartärer Mannich-Basen mit tertiären Aminen kann nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus angenommen werden. B. [VB 446]

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 188 [1953].