

GDCh-Ortsverband Köln

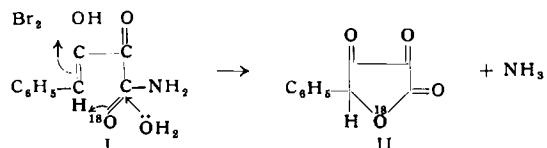
am 17. Februar 1961

H. DAHN, Basel: *Sauerstoff-Isotope in der organischen Chemie*.

Beim Sauerstoff ist man zu Markierungszwecken auf die stabilen Isotopen ^{18}O und ^{17}O angewiesen. Zur Verwendung als Tracer genügt meist Wasser von ca. 2% ^{18}O -Gehalt. Für die Isotopenanalyse im Massenspektrometer wird der organisch gebundene Sauerstoff üblicherweise in CO_2 verwandelt; nach einer neuen Methode¹⁾ kann durch 3-stündiges Heizen mit o-Phenyldiamin-HCl aus organischen Substanzen H_2O erzeugt werden, das im gleichen Arbeitsgang seinen Sauerstoff mit zugesetztem CO_2 austauscht. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Lactone, Amide, Peptide, Chinone usw. können derart analysiert werden.

Aldehyde und Ketone tauschen ihren Sauerstoff leicht mit dem des Wassers aus; der Austausch verläuft via Addition und Elimination. In Übereinstimmung mit der verringerten Additionsfähigkeit der Gruppe $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ wurde gefunden, daß Cholesten-(4)-on-(3) unter gleichen Bedingungen 1300-mal langsamer sein O austauscht als das gesättigte Cholestanon-(3).

Die Markierung mit ^{18}O dient zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, z.B. bei Esterhydrolysen. Wegen ihrer biochemischen Bedeutung werden heute besonders die enzymatischen Phosphatester-Hydrolysen untersucht. — Der oxydative Ringschluß des Säureamides I zum Lacton II erfolgt, wie Versuche mit ^{18}O zeigten, wie folgt:



Dies stimmt damit überein, daß in Säureamid-Gruppen der Sauerstoff stärker basisch ist als der Stickstoff.

Bei der särekatalysierten Umlagerung von α -Phenyl-allylalkohol zu Zimtalkohol wird das intermediär gebildete Carbonium-Ion ungefähr gleich rasch in α - wie in γ -Stellung angegriffen, was sich darin zeigt, daß das scheinbar unveränderte Ausgangsmaterial O-Austausch zeigt²⁾.

^{17}O zeigt als einziges stabiles O-Isotop kernmagnetische Resonanz. Wegen der geringen Konzentration und der geringen Empfindlichkeit ist die Messung schwierig; sie war indessen mit kleinen Molekülen (Mol.-Gew. < 100) selbst mit natürlicher ^{17}O -Konzentration möglich. Die Resonanzbanden sind breit, die „chemical shifts“ indessen groß. Man kann doppelt und einfach gebundenen Sauerstoff unterscheiden und den charakteristischen Einfluß von Substituenten nachweisen. [VB 451]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 31. Januar 1961

C. D. NENITZESCU, Bukarest: *Über die Cyclobutadien-Frage*.

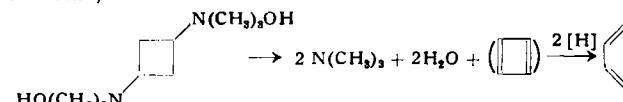
Meist wird angenommen, daß die Unbeständigkeit des Cyclobutadiens durch die starke Ringspannung verursacht sei. Andere Kohlenwasserstoffe, darunter das Cyclopropen, sind ebenso stark gespannt und dennoch verhältnismäßig beständig. Das Cyclobutadien soll nach einer älteren Vorstellung in zwei Moleküle Acetylen zerfallen. Neuere Versuche bestätigen dies nicht. Das von Willstätter beobachtete Acstylen entsteht nicht aus Cyclobutadien, sondern aus 1-Brom-cyclobuten durch einen noch nicht aufgeklärten Mechanismus. Nach neueren quantenmechanischen Berechnungen ist die Unbeständigkeit des Cyclobutadiens auf elektronische Ursachen zurückzuführen.

Aus Konformationsgründen verlaufen einige klassische Reaktionen in der Cyclobutadien-Reihe anders als bei höheren Ringen. So entsteht bei der Eliminierung von HBr, aus 1,2-Dibrom-cyclobutan mit Basen, nur 1-Brom-cyclobuten (cis-Eliminierung), während die analoge Reaktion beim 1,2-Dibrom-cyclohexan praktisch nur 1,3-Cyclohexadien liefert (trans-Eliminierung). Der von Buchman³⁾ untersuchte Hofmannsche Abbau des diquartären Hexamethyl-2-diamino-cyclobutans verläuft ebenfalls über eine cis-

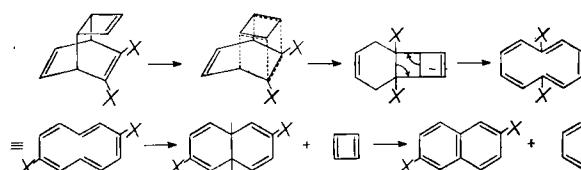
¹⁾ H. Dahn, H. Moll u. R. Menassé, Helv. chim. Acta 42, 1225 [1959].
²⁾ C. A. Bunton, Y. Pocker u. H. Dahn, Chem. and Ind. 1958, 1516; H. Goering u. R. Dilgren, J. Amer. chem. Soc. 82, 5744 [1960].

³⁾ E. R. Buchman, M. Schiatter u. A. D. Reims, J. Amer. chem. Soc. 64, 2701 [1942].

Eliminierung und ergibt deswegen kein Cyclobutadien. Aus diesem Grunde wurde die diquartäre Base des 1,3-Diamino-cyclobutans dargestellt. Bei dieser Eliminierungsreaktion wurde aber, statt Cyclobutadien, das um zwei Wasserstoff-Atome reichere Butadien erhalten⁴⁾:



Die thermische Zersetzung des Adduktes aus Cyclooctatetraen und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester sollte nach Reppe und Mitarb.⁵⁾ zu Phthalsäureester und Cyclobutadien führen. Statt dessen entstehen Butadien und eine um zwei Wasserstoffatome ärmeres Verbindung. Diese erwies sich als der Dimethylester der 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure. Es findet also eine neuartige, intramolekulare Umlagerung statt, welche wahrscheinlich über ein Cyclodecapentaen-Derivat verläuft:



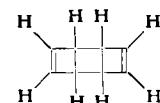
In Reaktionen, in welchen die Entstehung von Cyclobutadien zu erwarten wäre, bildet sich also Butadien. Es scheint, daß sich das Cyclobutadien durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen aus dem Reaktionsmilieu stabilisiert. Ein solches Verhalten entspricht der theoretischen Voraussage, wonach das Cyclobutadien Diradikal-Charakter haben muß. Diese Stabilisierungsreaktion dürfte aber nur bei höherer Temperatur eintreten. Es wurden deshalb Reaktionen gesucht, welche bei niedrigen Temperaturen zu Cyclobutadien führen können.

Eine solche Reaktion ist die Eliminierung von Brom aus 1,2,3,4-Tetrabrom-cyclobutan, mit Metallen. Das zu erwartende Cyclobutadien konnte bis jetzt nicht abgefangen werden (wie dies beim Benzo-cyclobutadien gelang). Bei der Behandlung des Tetrabrom-cyclobutans mit Lithium-amalgam entsteht aber ein unbeständiger Quecksilber-Komplex, welcher in einen Silbernitrat-Komplex übergeführt wurde.

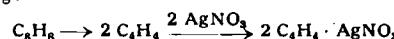


Die IR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung durch Fritz, McOmie und Sheppard⁶⁾ spricht deutlich dafür, daß in diesem Komplex der organische Ligand die Formel C_4H_4 (und nicht C_8H_8) besitzt.

Bei der Zersetzung des Silbernitrat-Komplexes mit Wasser oder mit Kochsalzlösung entsteht ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, welcher gaschromatographisch und massenspektrometrisch als C_8H_8 erkannt wurde. Im Massenspektrometer findet, bei höheren Potentialen, ein Zerfall in zwei Moleküle C_4H_4 statt⁷⁾.



Das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs C_8H_8 ist am besten mit einer dreicyclischen Struktur in Einklang zu bringen (und zwar wahrscheinlich mit der Sesselform dieses Kohlenwasserstoffs). Bei der Behandlung mit Silbernitrat entsteht derselbe Silbernitrat-Komplex wie aus Tetrabrom-cyclobutan. Es findet also sehr wahrscheinlich ein Zerfall des Dimeren C_8H_8 in zwei Monomeren C_4H_4 statt. Die dazu notwendige Energie wird durch die Bildung des Komplexes geliefert:



⁴⁾ M. Avram, C. D. Nenitzescu u. E. Marica, Chem. Ber. 90, 1857 [1957].

⁵⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1960].

⁶⁾ H. P. Fritz, J. F. McOmie u. N. Sheppard, Tetrahedron Letters, No. 26, 1 [1960].

⁷⁾ M. Avram, G. Mateescu, J. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters, No. 1, 21 [1961].

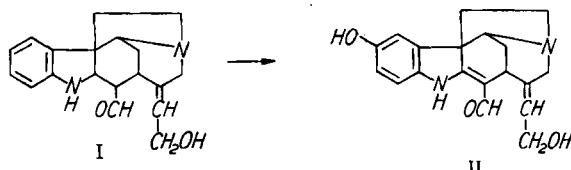
Zusammenfassend kann angenommen werden, daß das Cyclobutadien als kurzlebiges Zwischenprodukt in einigen Reaktionen vorkommt. Es stabilisiert sich bei höherer Temperatur, nach Art der Radikale, durch Entzug von Wasserstoffatomen aus dem Reaktionsmedium, bei tieferer Temperatur dagegen durch Cycloaddition zu einem Dimeren. [VB 449]

GDCh-Ortsverband Unterfranken

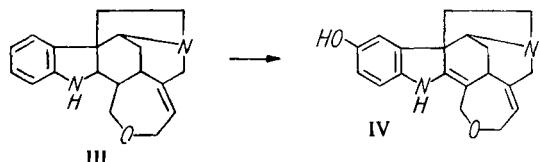
Würzburg, am 20. Januar 1961

H. J. TEUBER, Frankfurt/M.: *Kalium-nitrosodisulfonat als spezifisches Oxydationsmittel in der organischen Chemie.*

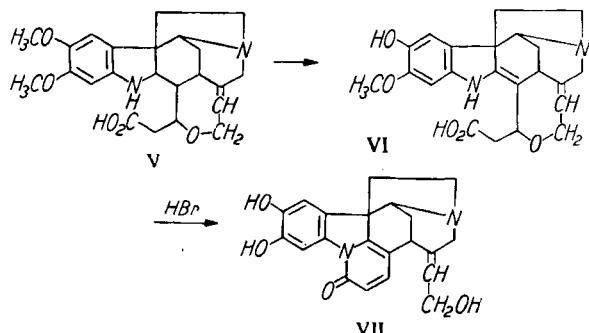
Der Wieland-Gumlich-Aldehyd (I¹) wird zu der C-Curarin-III-analogen Verbindung II (λ_{max} 378 m μ ; methanol. Lsg.) oxydiert. Bisweilen läßt sich eine isomere, instabile gelbe Vorstufe (λ_{max} 278 m μ) isolieren. Als Nebenprodukt entstehen Oxindole.



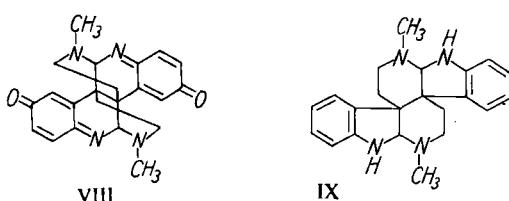
II bildet ein Jodmethylat sowie ein Hexahydro-Derivat und läßt sich weiter mit $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ oder Salpeteriger Säure zu einer dunkel rotvioletten Verbindung, vermutlich dem II entspr. Chinonimin dehydriren. Das aus I mit NaBH_4 erhältliche Glykol¹) geht mit verd. HJ oder HBr in den Äther III über, der mit $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, IV liefert (H. Paff).



Isobrucinsäure (V) ergibt über das p-Chinonimin (Entmethylierung) durch anschließende NaOH-Behandlung VI, das von konz. HBr in das Pyridon VII umgewandelt wird (G. Krusche):



Das aus Calycanthin erhältliche Dichinonimin^{2,3}) (VIII) ist bemerkenswert stabil und lagert sich nicht zum Hydroxy-amidin um (Bredtsche Regel). Damit läßt sich die Calycanthin-Formel IX²)



¹) Die nach der Literatur (J. chem. Soc. [London] 1955, 2253) dargestellte und zunächst aus Chloroform kristallisierte Verbindung liegt nach unseren Beobachtungen (IR-Spektrum) in der Aldehyd-Form vor und geht erst beim Umkristallisieren aus Äthanol + Aceton in die Halbacetal-Form über. Die beiden Formen verhalten sich bei der Oxydation mit dem Fremyschen Radikal etwas verschieden, indem nur die Halbacetal-Form jene kurzweilig absorbierende Zwischenstufe (Hydroxy-indolenin oder Hydroxy-methylenindolin) zu isolieren erlaubt.

²) Sir R. Robinson u. H. J. Teuber, Chem. and Ind. 1954, 783.

³) R. B. Woodward, N. C. Yang, T. J. Katz, V. M. Clark, J. Harley-Mason, R. F. J. Ingleby u. N. Sheppard, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 76; T. A. Hamor, J. M. Robertson, H. N. Shrivastava u. J. V. Silverton, ebenda 1960, 78.

ausschließen, da hier eine Umlagerung des Chinonims zum Hydroxy-indolenin⁴⁾ zu erwarten wäre.

Beim Echitamin⁵⁾ sollte zwischen den Formeln mit sek. bzw. tert. Na zu unterscheiden sowie eine Aussage über den H-Gehalt des Indolin- α -C-Atoms möglich sein.

7-Hydroxy-chinoline werden zu Chinolinchinonen-(7,8) oxydiert; die 6,7-Chinone sind so nicht erhältlich. 5-Hydroxy-chinoline mit besetzter 8-Stellung liefern Chinolinchinone-(5,6) (S. Benz).

Zur allgemeinen Darstellung größerer Chinonmengen empfiehlt sich heterogenes Arbeiten: Lösen des Ausgangsphenols oder -amins in Äther und Schütteln mit der wäßrigen Lösung des Oxydationsmittels.

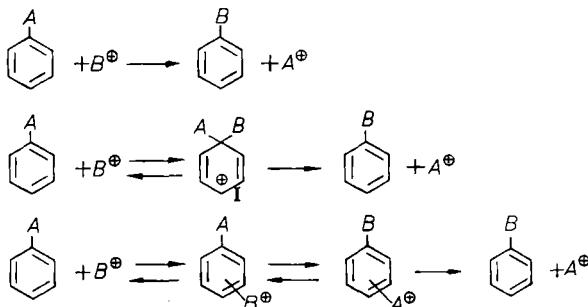
In der aliphatischen Reihe werden nicht nur Ketone⁶), sondern auch Olefine (z.B. Cyclohexen) oxydiert. Säureamide mit aktiven Methylengruppen reagieren ebenfalls: 3-Methyl-oxindol liefert 3,3'-Dimethyl-leuco-isoindigo; N-Hydroxy-oxindol geht in N-Hydroxy-isatin über. Alkohole werden in alkalischer Lösung angegriffen. [VB 442]

GDCh-Ortsverband Stuttgart

am 28. Februar 1961

W. M. SCHUBERT, H. BURKETT und P. C. MYHRE, Seattle/Washington (USA): *Über den Mechanismus der elektrophilen Substitution an Aromaten* (vorgetr. von W. M. Schubert).

Zur Zeit werden drei Mechanismen der elektrophilen Substitutionsreaktionen an aromatischen Verbindungen diskutiert:



Decarboxylierungsreaktionen (z. B. von 2,4,6-Trialkyl- und 2,4,6-Trimethoxy-benzoësäure), Deacylierungsreaktionen (z. B. von 2,4-Dimethyl-acetophenon) und Deformylierungsreaktionen (z. B. von 2,4,6-Trialkyl- und 2,4,6-Trimethoxy-benzaldehyd) wurden in einer Reihe stark saurer Lösungsmittel kinetisch untersucht. Diese Reaktionen sind Beispiele für elektrophile Substitutionen, in denen B^+ ein Proton und der abgespaltene Substituent A entweder COOH , COR oder CHO ist. Deuterium-Isotopie-Effekte bei der Deformylierungsreaktion (ArCDO gegenüber ArCHO in normalen und deuterierten Säuren) passen nur zum Mechanismus 2 und schließen die Mechanismen 1 und 3 aus. Je nach Art und Konzentration des stark saueren Lösungsmittels und der Struktur des Aldehyds, können entweder die Bildung oder der Abbau des tetraedrischen Zwischenprodukts I, oder aber beide Schritte zusammen, reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sein. Die Deformylierungsreaktion ist das erste Beispiel einer in stark sauren Lösungsmitteln ablaufenden Reaktion, für die ein allgemeiner Säure-Base-Katalysemechanismus festgestellt werden konnte. [VB 453]

Max-Planck-Institut Heidelberg

am 20. Februar 1961

W. M. SCHUBERT und R. MINTON, Seattle/Washington (USA): *Über den Baker-Nathan-Effekt* (vorgetr. von W. M. Schubert).

Der Einfluß von Alkyl-Substituenten auf elektrophile Reaktionen und die elektronische Anregung ungesättigter Systeme wurden diskutiert, die Bedeutung der Hyperkonjugation bei Elektronendonatoreigenschaften von Alkyl-Substituenten besprochen.

Es ist zweifelhaft, ob man durch quanten-mechanische Näherungsrechnungen auf der Grundlage eines Hyperkonjugations-Modells, einen Beweis für das Vorhandensein von Hyperkonjugation erbringen kann. Sicher bleibt, daß sowohl einige alte als auch neue experimentelle Befunde an Alkylverbindungen nicht völlig zur Theorie der Hyperkonjugation passen; ein Teil der Befunde widerspricht sogar der Theorie. Der Baker-Nathan-Effekt (z. B. eine Hy-

⁴) H. J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 87, 1251 [1954]; 89, 489 [1956]; H. J. Teuber u. E. Fahrbach, ebenda 91, 713 [1958].

⁵) Vgl. etwa J. A. Hamilton, T. A. Hamor, J. M. Robertson u. G. A. Sim, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 63.

⁶) H. J. Teuber, Angew. Chem. 68, 420 [1956].