

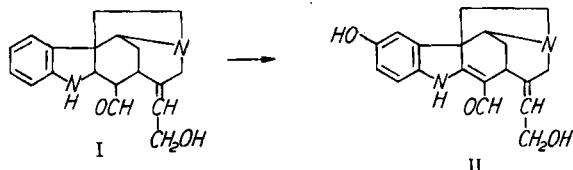
Zusammenfassend kann angenommen werden, daß das Cyclobutadien als kurzlebiges Zwischenprodukt in einigen Reaktionen vorkommt. Es stabilisiert sich bei höherer Temperatur, nach Art der Radikale, durch Entzug von Wasserstoffatomen aus dem Reaktionsmedium, bei tieferer Temperatur dagegen durch Cycloaddition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

GDCh-Ortsverband Unterfranken

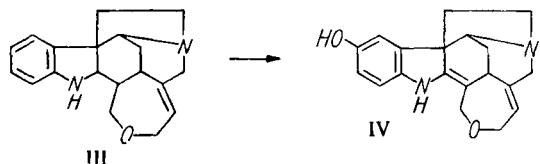
Würzburg, am 20. Januar 1961

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

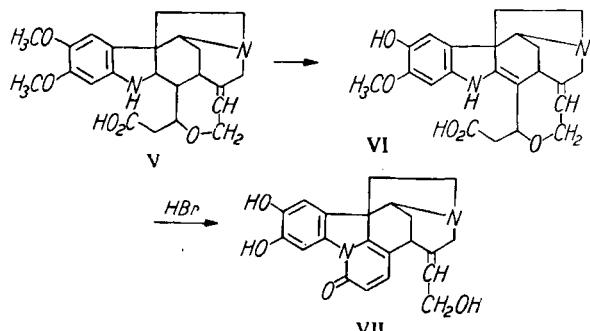
Der Wieland-Gumlich-Aldehyd (I¹) wird zu der C-Curarin-III-analogen Verbindung II (λ_{max} 378 m μ ; methanol. Lsg.) oxydiert. Bisweilen läßt sich eine isomere, instabile gelbe Vorstufe (λ_{max} 278 m μ) isolieren. Als Nebenprodukt entstehen Oxindole.



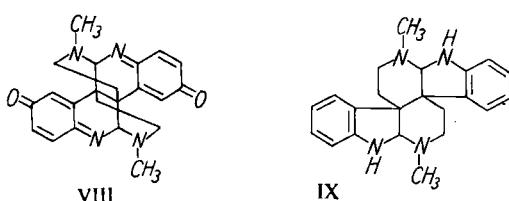
II bildet ein Jodmethylat sowie ein Hexahydro-Derivat und läßt sich weiter mit $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ oder Salpetriger Säure zu einer dunkel rotvioletten Verbindung, vermutlich dem II entspr. Chinonimin dehydriren. Das aus I mit NaBH_4 erhältliche Glykol¹⁾ geht mit verd. HJ oder HBr in den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

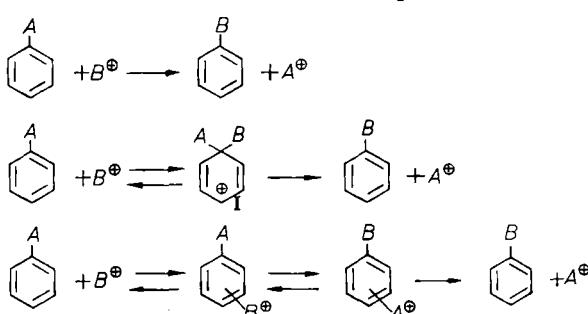
Zur allgemeinen Darstellung größerer Chinonmengen empfiehlt sich heterogenes Arbeiten: Lösen des Ausgangsphenols oder -amins in Äther und Schütteln mit der wäßrigen Lösung des Oxydationsmittels.

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 Aromatischen Verbindungen diskutiert:



Decarboxylierungsreaktionen (z. B. von 2,4,6-Trialkyl- und 2,4,6-Trimethoxy-benzoesäure), 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].