

[3], kann an der Entstehung dieser Endprodukte neben der Arin-Bildung eine S_N2 -Reaktion der Carboxylatgruppe nur in geringem Maße beteiligt sein.

Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 241]

[*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit zugeeignet.

[1] Vgl. G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 73, 435 (1961); G. Wittig u. H. F. Ebel, ebenda 72, 564 (1960); M. Stiles u. R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 (1960).

[2] G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2985 (1959); vgl. H. E. Simmons, J. org. Chemistry 25, 691 (1960); J. K. Kochi, ebenda 26, 932 (1961); E. I. McNeilis, Abstr. Papers Fall Meeting Amer. chem. Soc. 1961, S. 89.

[3] R. Huisgen u. J. Sauer, Chem. Ber. 91, 1453 (1958); Angew. Chem. 72, 91 (1960); F. Scardiglia u. J. D. Roberts, J. org. Chemistry 23, 629 (1958).

Ternäre Uran(V)-oxyde [1]

Von Prof. Dr. W. Rüdorff, Dipl.-Chem. S. Kemmler und Dr. H. Leutner

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, Universität Tübingen [*]

Umsetzung von Uranaten(VI) mit UO_2 , gegebenenfalls in Gegenwart von UO_3 oder $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Uran(V)-Verbindungen. Die Reaktion zwischen Zink- sowie Nickel(II)-Uranat(VI) und UO_2 führte nur zu Gemischen von U_3O_8 , $\text{UO}_{2,25}$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$.

Verbindung	Gitterkonstanten	Strukturtyp
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{LiUO}_3$	rhomboedrisch $a = 5,90_1 \text{ \AA}$, $\alpha = 54^\circ 36'$	Ilmenit oder LiNbO_3
$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2 \text{ U}_2\text{O}_5 = \text{LiU}_2\text{O}_{5,5}$	kubisch $a = 10,7_0 \text{ \AA}$	CaF_2 – Überstruktur
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 \sim \text{NaUO}_3$	rhomboedrisch $a = 5,77_5 \text{ \AA}$, $b = 5,90_5 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \text{ \AA}$	GdFeO_3
$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{KUO}_3$	kubisch $a = 4,29_0 \text{ \AA}$	Perowskit
$\text{Rb}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{RbUO}_3$	kubisch $a = 4,32_3 \text{ \AA}$	Perowskit
$\text{MgO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Mg}(\text{UO}_3)_2$	kubisch $a = 5,27_5 \text{ \AA}$	CaF_2
$\text{CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Cd}(\text{UO}_3)_2$	kubisch $a = 5,35_7 \text{ \AA}$	CaF_2
$2 \text{ CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Cd}_2\text{U}_2\text{O}_7$	rhomboedrisch $a = 10,71_5 \text{ \AA}$, $\alpha = 91^\circ 18'$?
$2 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_7 = \text{Pb}_2\text{U}_2\text{O}_7$	kubisch $a = 11,1_8 \text{ \AA}$	CaF_2 – Überstruktur
$2,5 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Pb}_{2,5}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$	rhomboedrisch $a = 11,2_0 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ 18'$?

Tabelle 1. Ternäre Uran(V)-oxyde

In der Reihe der Alkali-Uran(V)-oxyde waren bisher nur die Verbindungen Li_7UO_6 , Li_3UO_4 , Na_3UO_4 [2], LiUO_3 und NaUO_3 [1] bekannt. Von den beiden letzteren konnten jetzt die Strukturen ermittelt werden. Neu dargestellt wurden die braun-violetten Verbindungen KUO_3 und RbUO_3 , die im kubischen Perowskit-Gitter kristallisieren. Weiterhin konnte im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{U}_2\text{O}_5$ die Existenz einer kubischen Phase $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2 \text{ U}_2\text{O}_5$ nachgewiesen werden. Sie besitzt eine CaF_2 -Überstruktur mit Anionenleerstellen. Bei weiterer Erniedrigung des Li_2O -Gehaltes tritt neben der kubischen Phase eine hexagonale auf. Ihre Gitterkonstanten ($a = 6,81_5 \text{ \AA}$, $c = 4,13_0 \text{ \AA}$) sind praktisch die gleichen wie die der zwischen 400–600 °C beständigen „ U_3O_8 “-Modifikation [3], deren Sauerstoffgehalt jedoch unter dieser Zusammensetzung liegt

[4]. Da die hexagonale Phase bei gewöhnlicher Temperatur nur im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{U}_2\text{O}_5$ beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß es sich hier um ein durch Einbau sehr geringer Mengen von Li_2O stabilisiertes U_2O_5 handelt. Bei sehr geringem Li_2O -Gehalt ($1 \text{ Li}_2\text{O}:15\text{--}20 \text{ U}_2\text{O}_5$) spalten die Linien der hexagonalen Modifikation in Richtung auf die Linien der rhombischen $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ -Modifikation auf und zugleich treten im Röntgendiagramm die Linien von $\text{UO}_{2,25}$ auf.

$\text{MgO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ und $\text{CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ kristallisieren im Fluoritgitter mit statistischer Verteilung der Kationen $(\text{Me}^{\text{II}}_{0,33} \text{ U}^{5+}_{0,67})\text{O}_2$. Die Cadmium-Verbindung reagiert mit weiterem CdO zu einer rhomboedrischen Phase, deren obere Phasengrenze nahe bei $2 \text{ CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ liegt.

Im System $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ tritt keine 1:1-Verbindung auf, dagegen existieren zwei PbO -reichere Phasen: eine kubische Phase, deren Homogenitätsbereich von etwa $1,6 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ bis $2,25 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ reicht, und eine rhomboedrische Phase mit der angenäherten Zusammensetzung $2,5 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$.

Eingegangen am 7. März 1962 [Z 229]

[*] Prof. Dr. Dr. h. c. Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] I. Mitteilung: W. Rüdorff u. H. Leutner, Z. anorg. allg. Chem. 292, 193 (1957).

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 72, 120 (1960).

[3] S. Siegel, Acta crystallogr. (Copenhagen) 8, 617 (1955).

[4] H. R. Hoekstra u. S. Siegel, J. inorg. nucl. Chem. 18, 154 (1961).

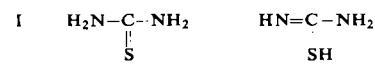
Katalytische Wirksamkeit von Thioharnstoff und Thioharnstoff-Analogen bei der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure

Von Dr. W. Schliesser

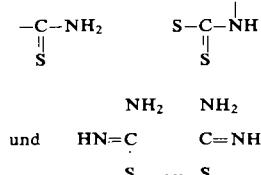
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein [*]

K. Huttner [1] beobachtete 1938 die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure in Gegenwart von Thioharnstoff. Einige Patente [2] beschäftigten sich mit dieser technisch nutzbaren Isomerisierung.

Die organischen schwefel- und stickstoff-haltigen Umlagerungskatalysatoren leiten sich von tautomeren Formen des Thioharnstoffs ab.



Es sind z. B. die Thiocarbonsäureamide, Mercaptothiazoline und Formamidin-Disulfid mit ihren charakteristischen Gruppierungen



Im Zusammenhang mit der Darstellung von Fumarsäure untersuchten wir Thioharnstoff [2], Thioharnstoff-Analoga [2] und Isothioharnstoff-Verbindungen auf ihr katalytisches Verhalten gegenüber Maleinsäure bei der cis-trans-Isomerisierung in wäßriger Lösung.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen klar den Einfluß eines vorgelagerten Gleichgewichtes [3, 4] im Sinne von I als notwendige Vorstufe zur Ausbildung eines reaktiven Zustandes an der zweiten nicht an der Tautomerie beteiligten $-\text{NH}_2$ -Gruppe. Wenn im Extremfall wie bei den Substanzen 8 (Sulfat) und 9 (Hydrochlorid) neben einer

	Substanz	Konz. (bez. auf Maleinsäure) %	Ausb. Fumarsäure %
1	H ₂ N—C(=NH ₂) ₂	1,86	89
2	H ₂ N—NH—C(=NH ₂) ₂	2	17,3
3	H ₂ N—C(=NH—NH—C(=NH ₂) ₂) ₂	3,45	14,7
4	H ₂ N—C(=NH—CH ₂ —CH=CH ₂) ₂	2	79
5	CH ₂ —CH ₂ HN—NH C=S	2	66,5
6	H ₂ N—C(=NH) ₂	1,86	72,6
7	H ₂ N—C(=NH) ₂	1,86	83,3
8	HN=C(=NH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄	2	—
9	HN=C(=NH ₂) ₂ · HCl	2	—

fixierten —C—S—C-Bindung die —NH₂-Gruppe zusätzlich durch Salzbildung beansprucht wird, beobachtet man keine cis-trans-Umlagerung [5].

Eingegangen am 10. März 1962 [Z 256]

- [*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] IG.-Farbenindustrie AG., Ludwigshafen/Rh. Unveröffentl.
- [2] Wingfoot Corp., US 2414066 (1943); C. A. 1947, 2437. US Rubber Corp. US 2454385/87 (1946); C. A. 1949, 1798. Allied Chemical & Dye Corp., US 2483576 (1947); C. A. 1950, 2553; US 2548687 (1947); C. A. 1951, 8552.
- [3] H. Lecher u. C. Heuck, Liebigs Ann. Chem. 438, 169 (1924); 445, 77 (1925). L. Ebert, Chem. Ber. 64, 679 (1931). A. Clow, Trans. Faraday Soc. 34, 459, (1938). J. E. Stewart, J. chem. Physics 26, 249 (1957).
- [4] Vgl. D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. 612, 131 (1958).
- [5] Umlagerungen bei 50 °C mit 30–31-proz. Maleinsäure-Lösungen; Umlagerungszeit 2 Stunden.

4-Dimethylallyl-tryptophan als Vorstufe der Clavin-Alkaloide

Von Prof. Dr. H. Plieninger, Dr. Rolf Fischer und Dipl.-Chem. V. Liede [*]

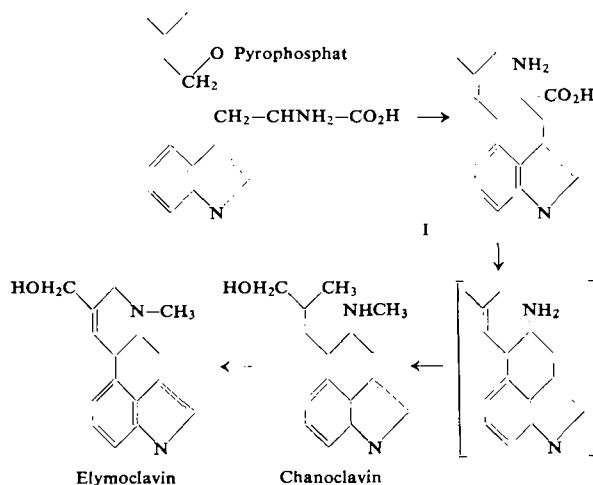
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Clavin- und Ergot-Alkaloide (Mutterkornalkaloide) werden aus Tryptophan einerseits und Mevalonsäure bzw. Isopentenylpyrophosphat andererseits aufgebaut [1]. Es war zu prüfen, ob sich der isoprenoide Rest mit dem Tryptophan in 4-Stellung zu 4-Dimethylallyltryptophan (I) kondensiert, oder ob er zuerst mit der Alanin-Seitenkette des Tryptophans verknüpft wird.

Mit Hilfe von radioaktivem Formaldehyd haben wir $\beta^{14}\text{C}$ 4-Dimethylallyl-tryptophan mit einer spez. Aktivität von 89 $\mu\text{C}/\text{m Mol}$ gewonnen; die von der 4-Bromindol-carbonsäure-(2) ausgehende Synthese des 4-Dimethylallyl-tryptophans wird anderenorts veröffentlicht werden. 100 mg wurden einer saprophytischen Kultur des Mutterkornpilzes der afrikanischen Kolbenhirse [2] (*Pennisetum typhoideum Rich.*) in 250 cm³ Nährlösung nach 10 Tagen zugesetzt. Nach der Aufarbeitung [3] zeigte das rohe Alkaloidgemisch eine sehr hohe Aktivität. Es wurden 200 mg Elymoclavin zugesetzt

und dieses bis zur konst. spez. Aktivität umkristallisiert. (0,64 $\mu\text{C}/\text{m Mol}$). Unter Berücksichtigung der normalerweise gefundenen Elymoclavin-Ausbeute von 400 mg pro Liter Kulturfiltrat und des zugesetzten „kalten“ Elymoclavins ergibt sich eine Einbaurate von mindestens 5%. Unter den rohen radioaktiven Alkaloiden befindet sich ein sek. Amin, das nach Acetylierung nicht mehr mit 2 n Salzsäure ausschütteln ist. Es handelt sich entweder um 4-Dimethylallyltryptamin oder um Chanoclavin.

Die Versuche zeigen, daß die Clavin-Alkaloide, und damit wahrscheinlich alle Mutterkorn-Alkaloide, nach dem folgenden Reaktionsschema gebildet werden:



Überraschend ist hierbei der offenbar elektrophile Angriff des Dimethylallyl-pyrophosphats an der wenig reaktiven 4-Position des Indolkerns. Ebenso ungewöhnlich ist die Bildung des Rings C durch Verknüpfung eines allylischen C-Atoms mit der α -Stellung einer Aminosäure. Es bleibt zu prüfen, ob diese Verknüpfung von I aus erfolgt oder (nach Decarboxylierung) vom Amin aus.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 278]

- [*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] Vgl. die Arbeiten von F. Weygand, K. Mothes, A. J. Birch u. H. Plieninger; Literaturzusammenstellungen: A. J. Birch et al., J. Chem. Soc. (London) 1962, 421 sowie H. Plieninger et al., Liebigs Ann. Chem. 642, 214 (1961).
- [2] Für die Überlassung des Pilzstammes und die Beratung bei der Züchtung sei der Sandoz A.G., Bascl, herzlich gedankt.
- [3] A. Stoll et al., Helv. chim. Acta 37, 1815 (1954).

Pyrrolin durch 1.4-Addition von Imen an Butadien

Von Prof. Dr. R. Appel und Dr. O. Büchner

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg [*]

Die kürzlich von V. Franzen [1] beschriebene 1.4-Addition von Methylen an Butadien veranlaßt uns, die bereits 1960 [2] von uns gefundene 1.4-Addition des mit dem Methylen isoelektronischen Imens [3] an Butadien mitzuteilen. Man zerstörte Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Natriummethylat in Methanol, in das zuvor längere Zeit Butadien eingeleitet worden war. Die Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Destillation lieferte eine geringe Menge eines zwischen 65 °C und 93 °C übergehenden Destillates, das hauptsächlich Methanol und wenig Pyrrolin enthielt. Es wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit einem durch Reduktion von Pyrrol hergestellten authentischen Präparat identifiziert.

Wir nehmen an, daß das nach

