

[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. McNelis, *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  $Me^{II}O$ , 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  $U_3O_8$ ,  $UO_{2,25}$  und  $Me^{II}O$ .

Verbindung	Gitterkonstanten	Strukturtyp
$Li_2O \cdot U_2O_5 = LiUO_3$	rhomboedrisch $a = 5,901 \text{ \AA}$ , $\alpha = 54^\circ 36'$	Ilmenit oder $LiNbO_3$
$Li_2O \cdot 2 U_2O_5 = LiU_2O_{5,5}$	kubisch $a = 10,70 \text{ \AA}$	$CaF_2$ - Überstruktur
$Na_2O \cdot U_2O_5 = NaUO_3$	rhombisch $a = 5,775 \text{ \AA}$ , $b = 5,905 \text{ \AA}$ , $c = 8,25 \text{ \AA}$	$GdFeO_3$
$K_2O \cdot U_2O_5 = KUO_3$	kubisch $a = 4,290 \text{ \AA}$	Perowskit
$Rb_2O \cdot U_2O_5 = RbUO_3$	kubisch $a = 4,323 \text{ \AA}$	Perowskit
$MgO \cdot U_2O_5 = Mg(UO_3)_2$	kubisch $a = 5,275 \text{ \AA}$	$CaF_2$
$CdO \cdot U_2O_5 = Cd(UO_3)_2$	kubisch $a = 5,357 \text{ \AA}$	$CaF_2$
$2 CdO \cdot U_2O_5 = Cd_2U_2O_7$	rhomboedrisch $a = 10,715 \text{ \AA}$ , $\alpha = 91^\circ 18'$	?
$2 PbO \cdot U_2O_7 = Pb_2U_2O_7$	kubisch $a = 11,18 \text{ \AA}$	$CaF_2$ - Überstruktur
$2,5 PbO \cdot U_2O_5 = Pb_{2,5}U_2O_{7,5}$	rhomboedrisch $a = 11,20 \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ 18'$	?

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  $Li_2O-U_2O_5$  die Existenz einer kubischen Phase  $Li_2O \cdot 2 U_2O_5$  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 ( $a = 6,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,130 \text{ \AA}$ ) sind praktisch die gleichen wie die der zwischen  $400-600^\circ C$  beständigen „ $U_3O_8$ “-Modifikation [3], deren Sauerstoffgehalt jedoch unter dieser Zusammensetzung liegt

[4]. Da die hexagonale Phase bei gewöhnlicher Temperatur nur im System  $Li_2O-U_2O_5$  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  $Li_2O:15-20 U_2O_5$ ) spalten die Linien der hexagonalen Modifikation in Richtung auf die Linien der rhombischen  $\alpha-U_3O_8$ -Modifikation auf und zugleich treten im Röntgendiagramm die Linien von  $UO_{2,25}$  auf.

$MgO \cdot U_2O_5$  und  $CdO \cdot U_2O_5$  kristallisieren im Fluoritgitter mit statistischer Verteilung der Kationen ( $Me_{0,33}^{2+} U_{0,67}^{5+}$ )  $O_2$ . Die Cadmium-Verbindung reagiert mit weiterem  $CdO$  zu einer rhomboedrischen Phase, deren obere Phasengrenze nahe bei  $2 CdO \cdot U_2O_5$  liegt.

Im System  $PbO-U_2O_5$  tritt keine 1:1-Verbindung auf, dagegen existieren zwei  $PbO$ -reichere Phasen: eine kubische Phase, deren Homogenitätsbereich von etwa  $1,6 PbO \cdot U_2O_5$  bis  $2,25 PbO \cdot U_2O_5$  reicht, und eine rhomboedrische Phase mit der angenäherten Zusammensetzung  $2,5 PbO \cdot U_2O_5$ .

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).

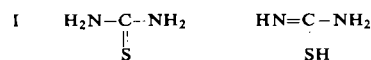
## Katalytische Wirksamkeit von Thioharnstoff und Thioharnstoff-Analogen bei der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure

Von Dr. W. Schliesser

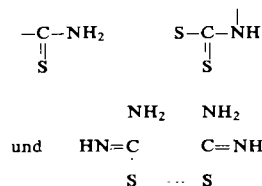
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein [\*]

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  $-NH_2$ -Gruppe. Wenn im Extremfall wie bei den Substanzen 8 (Sulfat) und 9 (Hydrochlorid) neben einer

	Substanz	Konz. (bez. auf Maleinsäure) %	Ausb. Fumarsäure %
1	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	1,86	89
2	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	2	17,3
3	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	3,45	14,7
4	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	79
5	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{HN}(\text{C}=\text{S})\text{NH}$	2	66,5
6	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}$ $\text{S}-\text{COCH}_3$	1,86	72,6
7	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}$ $\text{S}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	1,86	83,3
8	$\text{HN}=\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{S}-\text{CH}_3$	2	—
9	$\text{HN}=\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ $\text{S}-(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	2	—

fixierten  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ -Bindung die  $-\text{NH}_2$ -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 [\*]

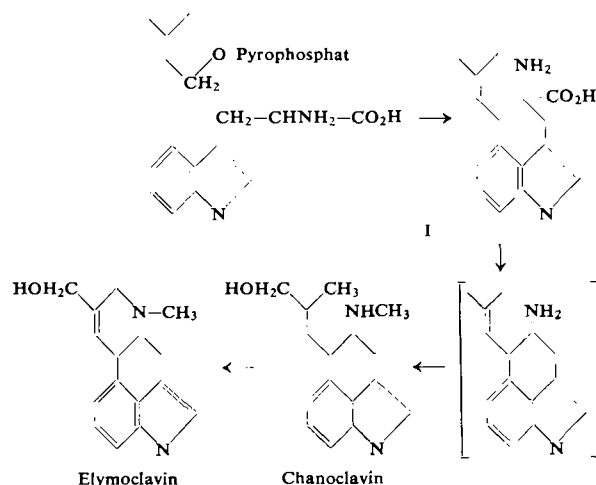
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Clavin- und Ergot-Alkaloide (Mutterkornalkaloide) werden aus Tryptophan einerseits und Mevalonsäure bzw. Isopen-tenylpyrophosphat 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-carbon-säure-(2) ausgehende Synthese des 4-Dimethylallyl-trypto-phans wird anderenorts veröffentlicht werden. 100 mg wurden einer saprophytischen Kultur des Mutterkornpilzes der afrikanischen Kolbenhirse [2] (*Pennisetum typhoideum* Rich.) in 250 cm<sup>3</sup> 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 auszu-schütteln ist. Es handelt sich entweder um 4-Dimethylallyl-tryptamin oder um Chanoclavin.

Die Versuche zeigen, daß die Clavin-Alkaloide, und damit wahrscheinlich alle Mutterkorn-Alkaloide, nach dem folgen-den 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  $\alpha$ -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., Basel, 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 Methyl-iso-elektronischen Imens [3] an Butadien mitzuteilen. Man zer-setzte 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 Prä-parat identifiziert.

Wir nehmen an, daß das nach

