

pelt so schnell oxydiert wird. In Dimethylformamid-Lösung wird 2,3-Butandithiol ca. 61 mal so schnell oxydiert wie 2,6-Heptandithiol. Das verseifte Polymer aus Vinylthioacetat wird etwa viermal so schnell oxydiert wie 2,3-Butandithiol. Das deutet darauf hin, daß die Geschwindigkeitserhöhung nicht nur auf die Nachbarschaft der Thiol-Gruppen zurückzuführen ist, sondern daß auch eine Nachbargruppenbeteiligung durch Schwefel vorliegt.

Glutaraldehyd läßt sich thermisch und kationisch zu einem löslichen, thermisch instabilen Polymeren polymerisieren. Auf Grund der Löslichkeit und des Fehlens einer Carbonyl-Absorption im IR-Spektrum wurde eine cyclische Struktur vorgeschlagen. Es ist zu erwarten, daß die thermische Stabilität des Polymeren durch den Einbau sperriger Gruppen erhöht werden kann.

$\alpha$ (-)- $\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam konnte dargestellt und unterhalb des Schmelzpunktes in guter Ausbeute polymerisiert werden, wobei Spuren Wasser als Katalysator dienten. Der Schmelzpunkt des optisch aktiven Polymeren lag etwa 100 °C höher als der des analogen racemischen Polymeren und etwas höher als der von Poly- $\epsilon$ -caprolactam.

An Lösungen von Poly- $\alpha$ (-)- $\beta$ -methyl- $\epsilon$ -caprolactam wurden die spezifische Drehung und die optische Rotationsdispersion bestimmt. Die Konformation ließ sich aus der optischen Rotationsdispersion des Polymeren in Chloroform-Kresol-Gemischen bei vier Wellenlängen ermitteln. Die Messwerte folgten der *Drude*-Gleichung für alle Lösungsmittelzusammensetzungen, woraus hervorgeht, daß in der Lösung keine Helices vorhanden sind.

Die Rotationsdispersionskurven ergaben, daß die Amidcarbonylgruppe der optisch aktive Chromophor ist. Somit lassen sich Wasserstoffbrücken-Effekte an Hand der Änderung der optischen Aktivität untersuchen. Die spezifische Drehung erreicht bei 33 Vol-% Kresol im Chloroform-Kresol-Gemisch ein Maximum. Dieses Maximum wurde so gedeutet, daß die Wasserstoffbrücken-Bindungen bei steigender Chloroform-Zugabe bis zum Maximum zunehmen, worauf bei kleineren Kresol-Konzentrationen eine Desolvatisierung folgt.

Die Änderung der Wasserstoffbrücken-Bindung in diesem System wurde durch zwei Gleichgewichtskonstanten beschrieben: erstens einem Gleichgewicht zwischen wasserstoffbrücken-gebundenen Kresol-Aggregaten und Kresol, und zweitens einem Gleichgewicht zwischen intramolekular wasserstoff-gebundenen Carbonyl-Gruppen ( $C=O-HN$ ) und Carbonyl-Gruppen, die intermolekular durch Wasserstoffbrücken an monomeres Kresol gebunden sind ( $C=O-HO$ ). Es wurden Gleichungen entwickelt, die die Konzentrationen der beiden Typen von Carbonyl-Wasserstoff-Bindungen als Funktion ihrer individuellen spezifischen Drehungen ausdrücken.

Um zu beweisen, daß die spezifische Drehung völlig den Amidcarbonyl-Chromophoren zuzuschreiben ist, wurde das niedermolekulare Analogon des Polymeren, (+)-6-Acetamido-3,N-dimethylhexan-amid, dargestellt. Die optische Drehung der Modellverbindung in Chloroform-Kresol-Gemischen entspricht der für das Polymer beobachteten Drehung. Dies zeigt, daß jede Monomer-Einheit des Polymeren bezüglich der optischen Aktivität unabhängig wirkt.

[VB 610]

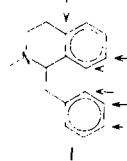
## Oxydative Kondensationen in der Alkaloid-Biosynthese

B. Franck, Göttingen (nach Arbeiten mit G. Blaschke, G. Schlingloff und H.-G. Reinhardt)

Organisch-chemisches Kolloquium der Universität Münster, am 28. Juni 1962

Oxydative Kondensationen hydroxylierter Phenylreste sind neben der Mannich-Kondensation an der Biosynthese zahlreicher Alkalioide beteiligt. Es wurde beschrieben, wie 130 Benzyl-tetrahydroisoquinolin-, 60 Amaryllidaceen-, 14 Erythrina- und 13 Colchicin-Alkalioide in der Pflanzenzelle durch oxydative Kondensation einfacher phenolischer Vorstufen

entstehen können. Besonders vielseitig ist die Rolle der oxydativen Kondensation bei den Benzyl-tetrahydroisoquinolin-Alkaloiden, deren 16 bisher bekannte Grundgerüste sich von I

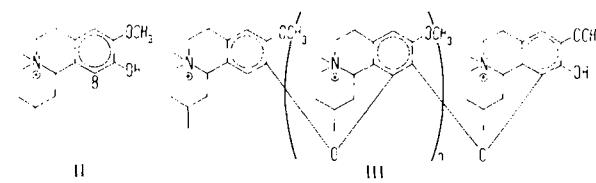


durch intra- oder dimolekulare Kondensation an den sechs gekennzeichneten Positionen ableiten. Oxydation von 18 Benzyl- und Alkyl-tetrahydroisoquinolinen mit systematisch abgestufter Oxydierbarkeit unter verschiedenen Bedingungen ergab:

1. Sekundäre, tertiäre und N-acylierte Basen vom Typ I werden schon unter milden Bedingungen über Carbinolamine zu Isochinolin-Derivaten dehydriert. Dieser im Sinne einer biogenese-ähnlichen Kondensation unerwünschte Oxydationsverlauf trat bei quartären Basen nicht ein.

2. Phenylkerne quartärer Benzyl-tetrahydroisoquinoline lassen sich in guter Ausbeute mit Kalium-eisen(III)-cyanid oder Eisen(III)-chlorid oxydativ kondensieren, sofern sie eine o-Dihydroxy- oder o-Methoxyphenol-Gruppierung enthalten. Dabei hängt es von der sterischen Zugänglichkeit der Radikalstellen ab, ob das aus dem Phenolat-Anion gebildete mesomere Radikal am Phenolsauerstoff oder in o- bzw. p-Stellung dazu kondensiert. Sterisch gehinderte C-Radikalstellen, wie z. B. C-8 von II kondensieren bevorzugt mit Aroxylradikalen zu Diphenyläthern. Ebenso erfolgt auch die Kondensation bei der Biosynthese.

Diese Befunde ermöglichen einfache biogenese-ähnliche Synthesen zahlreicher Alkalioide, und Vorr. konnten so Aporphin- sowie Bisbenzyl-tetrahydroisoquinolin-Alkalioide mit



guter Ausbeute darstellen [1]. Oxydation von N,N-Dimethyl-1-isobutyl-6-methoxy-7-hydroxy-isoquinolinium-jodid (II) ergab neben höhermolekularen Verbindungen III das dimere Kondensationsprodukt III ( $n = O$ ), dessen Struktur dem Cactus-Alkaloid Pilocerein (III,  $n = O$ ,  $>N-CH_3$  statt  $>N(CH_3)_2$ ) [2] entspricht. Es erscheint möglich, daß quartäre Basen auch in der Pflanzenzelle als Syntheseverstufen dienen.

[VB 612]

## Endgruppenbestimmung an Polymeren mit Farbreaktionen

S. R. Palit, Calcutta (Indien)

Chemisches Kolloquium der Technischen Hochschule Stuttgart, am 17. Juli 1962.

Eine neue Arbeitstechnik gestattet es, kleine Mengen organischer Verbindungen mit funktionellen Gruppen bis herab zur Größenordnung von 1 ppm durch Farbreaktionen qualitativ oder quantitativ nachzuweisen. Man bestimmt entweder, (a) wie sich der Verteilungskoeffizient eines Farbstoffes zwischen zwei flüssigen Phasen ändert, wenn man einer Phase

[1] B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Tetrahedron Letters 1962, 439

[2] C. Djerassi, S. K. Figdor, J. M. Bobbit u. F. X. Markley, J. Amer. chem. Soc. 78, 3862 (1956).