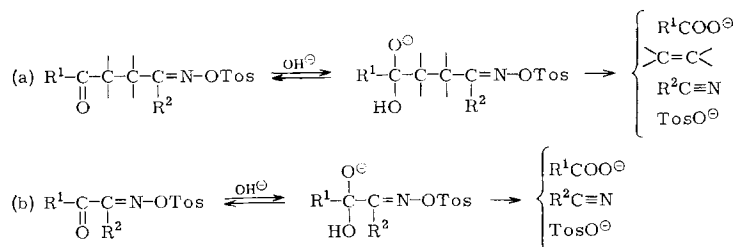


Die 5- und 7-Zentren-Fragmentierung von γ -Oximino-ketonen

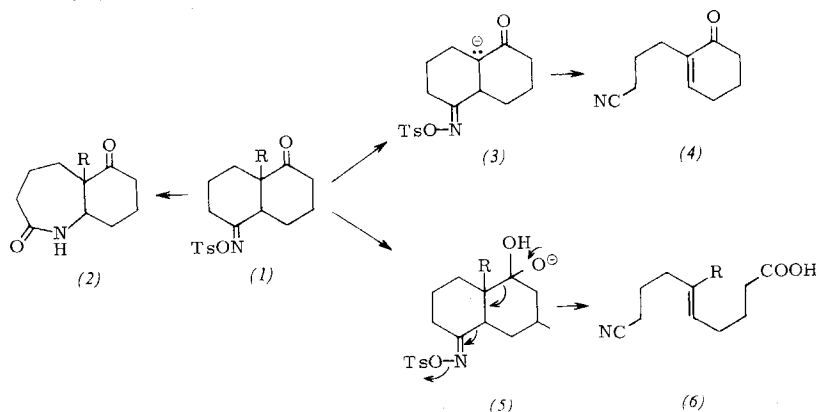
C. A. Grob, W. Eisele und E. Renk, Basel (Schweiz)

γ -Oximino-ketone (Reaktion a) sind Äthyloge der α -Oximino-ketone (Reaktion b), deren p-Toluolsulfosäure-ester (Tosylate) mit Hydroxyd-Ionen in eine Säure, ein Nitril und ein Tosylat-Ion zerfallen. Während die Fragmentierungs-Reaktion im letzteren Fall fünf Atomzentren umfaßt, sind bei der Fragmentierung eines γ -Oximino-keton-tosylats sieben Zentren beteiligt. Bei (a) entsteht zudem ein olefinisches Fragment.



Um zu prüfen, ob die vorerst hypothetische Reaktion (a) möglich ist, wurden die p-Toluolsulfosäure-ester des 1-Oxo-5-oximino-trans-decalins (1), R = H, und des 9-Methyl-Derivates (1), R = CH₃, hergestellt und mit verschiedenen Basen in wäßrigem Äthanol umgesetzt.

Beim Oximtosylat (1), R = H, bewirkte eine starke Base wie Kalium-tert. Butylat eine 5-Zentren-Fragmentierung des mesomeren Anions (3) zu 2-(γ -Cyanopropyl)-cyclohex-2-enon (4). Mit Hydroxyd- und Cyanid-Ion trat daneben wenig 7-Zentren-Fragmentierung zu 9-Cyano-5-nonen-säure (6), R = H ein.



Im Falle des 9-Methyl-Derivates (1), R = CH₃, bei welchem die konkurrierende 5-Zentren-Fragmentierung mangels eines 9-ständigen Wasserstoffatoms ausgeschlossen ist, trat mit Hydroxyd-Ion die gesuchte 7-Zentren-Fragmentierung zu 9-Cyano-6-methyl-5-octensäure (6), R = CH₃, als Hauptreaktion auf.

Ohne Base erleiden beide γ -Oximino-keton-tosylate (1), R = H oder CH₃, nur eine Beckmann-Umlagerung zum Lactam (2), R = H bzw. CH₃. Sowohl die 5- als auch die 7-Zentren-Fragmentierung sind somit basen-induziert, was für das Auftreten der anionischen Zwischenprodukte (3) bzw. (5) spricht.

Das Verhalten einiger Farbindikatoren in protonenfreien Lösungen

V. Gutmann und H. Hubacek, Wien (Österreich)

Mehrere Farbindikatoren, vor allem solche der Sulfonphthalein-Klasse, geben in Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Acetylchlorid reversible Farbumschläge, welche von der Chloridionen-Aktivität der Lösung bestimmt wer-

den. Im chloridionen-armen, also sauren Gebiet sind diese Indikatoren rot, während sie im chloridionen-reichen, also basischen Medium gelb sind. Die Absorptionsspektren sind unabhängig von der Natur des Chloridionen-Acceptors bzw. des Chloridionen-Donors und zeigen die gleiche Charakteristik wie im wäßrigen Medium. Die Farbindikatoren werden in Phosphoroxychlorid derart umgesetzt, daß zwei phenolische Wasserstoffatome durch [POCl₂]-Gruppen ersetzt werden (Bildung einer symmetrischen Molekel). Im basischen Bereich wird eine [POCl₂]-Gruppe abgespalten unter Rückbildung von undissoziiertem POCl₃ (Bildung einer unsymmetrischen Molekel).

Kristallviolett gibt nicht nur in den genannten Säurechloriden, sondern auch in solchen, die über keine Eigenionisation verfügen, wie Aceton oder Acetonitril, reversible Farbumschläge. Dabei werden Chloridionen-Acceptoren wie SbCl₅ direkt am Aminostickstoff koordiniert, und gleichzeitig wird diese Gruppe blockiert, wodurch das Spektrum des Malachitgrüns und schließlich dasjenige des Triphenylcarbonium-Ions entsteht. Bei Zusatz von Chloridionen geht der Farbumschlag in entgegengesetzter Richtung vor sich, da die Bildung eines Chlorokomplexes begünstigt wird.

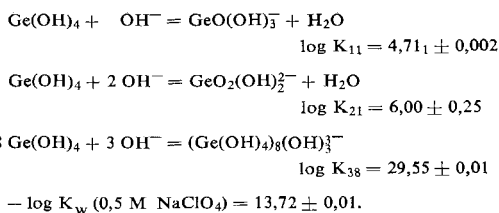
Zur Polymerisation der Germaniumsäure

J. Haas, Nelly Konopik, F. Mark und A. Neckel, Wien (Österreich)

Um das Polymerisationsverhalten von Germaniumsäure in wäßriger Lösung aufzuklären, wurden potentiometrische Titrations hoher Präzision an 0,00159 bis 0,02388 M Germaniumsäurelösungen bei 25°C und konstanter Ionenstärke (0,5 M NaClO₄) mit Hilfe einer Glaselektrode ausgeführt,

wobei innerhalb einer Titration die Ge-Konzentration konstant gehalten wurde.

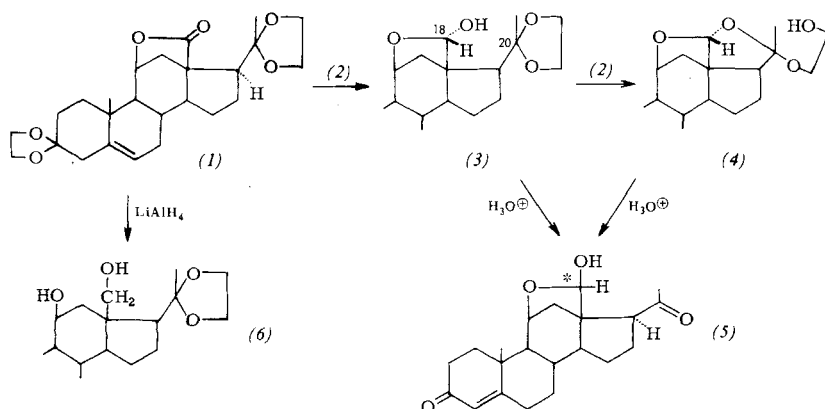
Ein spezielles Meßverfahren ermöglicht es, aus den gemessenen Potentialen Wasserstoffionen-Konzentrationen zu erhalten. Die experimentell nicht zugänglichen Konzentrationen an freier Germaniumsäure sowie die Gesamtkonzentrationen an Komplexmolekülen lassen sich rechnerisch ermitteln. Diese Angaben erlauben, die je Ge-Atom aufgenommene Anzahl OH-Gruppen, die Mittelwerte der Ladung der Komplexe sowie die mittleren Polymerisationsgrade zu berechnen. Auf Grund dieser Werte sind nur einige Kombinationen von Komplexen verschiedener Ladung und verschiedenen Polymerisationsgrades wahrscheinlich. Aus diesen wird mit Hilfe eines Ausgleichsverfahrens unter Benutzung einer elektronischen Rechenanlage jene Kombination ausgewählt, die die experimentellen Meßergebnisse am besten wiedergibt. Die mathematische Analyse führt zu folgenden Aussagen: Neben der undissoziierten monomeren Spezies Ge(OH)₄, den ebenfalls monomeren Ionen GeO(OH)₃⁻ und GeO₂(OH)₂²⁻ liegt in Lösungen, die konzentrierter als 0,004 M sind, ein polymeres Anion mit 8 Ge-Atomen und der Ladung -3 vor. Folgende Gleichgewichtsreaktionen und Konstanten wurden ermittelt:



Eine neuartige intramolekulare Verdrängungsreaktion

J. Schmidlin und A. Wettstein, Basel (Schweiz)

Bei der Einwirkung von einem Viertel Moläquivalent Lithiumalanat in Tetrahydrofuran auf das sterisch stark gehinderte Lacton (1) erhält man neben unverändertem (1) fast ausschließlich das Diol (6) [1]. Dagegen läßt sich (1) in Toluol z. B. mit Diisobutyl-aluminiumhydrid (2) oder Triisobutyl-aluminium [2], bei -20°C vollkommen selektiv zum Cyclohemiacetal (3) reduzieren, womit dieser bisher schwer realisierbare Schritt bequem durchführbar wird.



Die Reduktion der Lactoncarbonylgruppe in (1) mit (2) erfolgt stereospezifisch. Dies zeigt die schon bei Raumtemperatur in der Reaktionslösung ablaufende, sekundäre Umwandlung von (3) in das Hydroxyäthylketal (4), welche am Modell nur beim Vorliegen einer (18S)-Konfiguration in (3) möglich ist. Wie erwartet, läßt sich sowohl (3) als auch (4) durch saure Hydrolyse glatt zum Cyclohemiacetal-diketon (5) mit noch unbekannter Konfiguration am C-Atom 18 entketalisieren. Wesentlich für das Eintreten der aprotisch verlaufenden intramolekularen Verdrängungsreaktion (3) \rightarrow (4) ist, abgesehen von der unmittelbaren Nachbarschaft von Hydroxylsauerstoff und C-Atom 20, die Anwesenheit einer Lewisäure, im obigen Falle des Diisobutyl-aluminium-Kations, welches mit einem der Ketsauerstoffatome zusätzlich einen Komplex bilden kann. Die Konstitution der isomeren Verbindungen (3) und (4) ergibt sich eindeutig aus ihren Protonenresonanzspektren im Vergleich mit denen der O-Acetyl-Derivate.

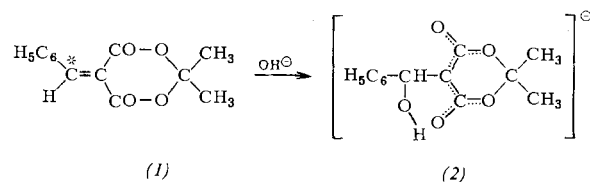
Über eine neuartige Klasse von sauren Verbindungen. Ihre Verwendung zur Synthese von Cyclopropan-Verbindungen

F. Wessely, G. Adametz, A. Eitel und D. Swoboda, Wien (Österreich)

Verbindungen, die man durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit cyclischen Acylalen erhalten kann, z. B. (1), lassen sich in wäßrigem Methanol wie einprotonige Säuren titrieren. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung ist (1) praktisch quantitativ regenerierbar. Es enthält keinen aktiven Wasserstoff. Die Formulierung des in der alkalischen

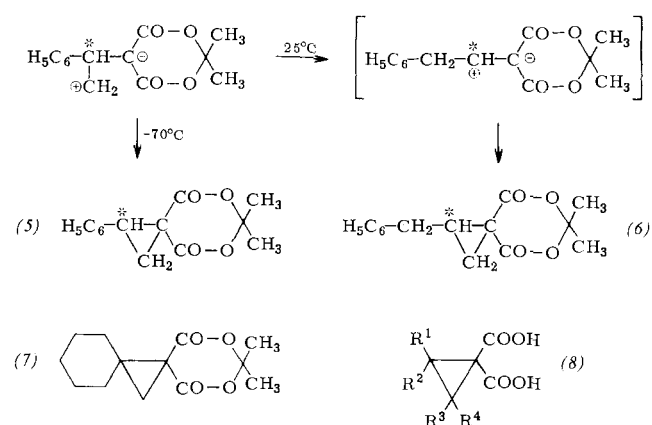
- [1] J. Schmidlin u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* 42, 2636 (1959).
[2] K. Ziegler, K. Schneider u. J. Schneider, *Angew. Chem.* 67, 425 (1955).

Lösung vorliegenden Anions (2) stimmt mit quantenmechanischen Berechnungen von O. E. Polansky überein. Außer (1) wurden analoge Verbindungen mit den verschiedensten Ketonen, z. B. mit Cyclopentanon (3) und mit Cyclohexanon (4), synthetisiert. Alle lassen sich wie einprotonige Säuren titrieren.



Ohne Katalysator reagieren (3) und (4) in ätherischer Lösung stürmisch mit Diazomethan unter Stickstoffentwicklung. Es bilden sich aber keine Pyrazolin-Verbindungen, was auf Grund der Konstitution von (1) als α,β -ungesättigter Ester zu erwarten wäre, sondern bei -70°C und 25°C entstehen aus (1) die Cyclopropan-Verbindungen (5) bzw. (6). Dies wurde durch Synthesen der beiden Stoffe auf anderem Wege

und durch Abbaueversuche von (1), das mit ^{14}C markiert war, bewiesen. Diese Versuche ergaben auch, daß sich nach der Addition der ersten Methylengruppe an (1) unter Wanderung des Phenyl-Anions ein neues elektrophiles Zentrum bildet, das neuerlich mit Diazomethan unter Bildung der Cyclopropan-Verbindung reagiert. Ganz analog ist die Bildung von (7) aus (3) zu erklären.



Auch andere Diazoalkane, z. B. Dimethyldiazomethan und Diazoessigester, reagieren mit (1) zu analogen Verbindungen. Da die primären Einwirkungsprodukte der Diazoalkane zu den entsprechenden Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuren verseifbar sind, sind mit der beschriebenen Reaktionsfolge von den cyclischen Acylalen aus prinzipiell Verbindungen der allgemeinen Struktur (8) zugänglich, die verständlicherweise noch an anderen Stellen abgewandelt werden können.

[VB 757]