

Beim (+)-Carvomenthen (2) und beim (+)-Limonen (1) tritt der Sauerstoff ausschließlich an der Δ^1 -Doppelbindung ein, nach dem Schema der „indirekt substituierenden Addition in der Allylstellung“, unter Bildung sämtlicher nach diesem Prinzip zu erwartender Hydroperoxyde. Die an der Produktverteilung gezeigte Stereoselektivität der photosensibilisierten O_2 -Übertragung läßt sich nur mit der bevorzugten Ablösung der quasi-axialen Allylwasserstoffatome bei der Hydroperoxydbildung erklären. Das ausschließliche Auftreten der drei trans-Allylalkohole des (+)- Δ^3 -Carens findet seine Erklärung darin, daß sich der zur cis-Allylalkoholsynthese erforderliche Übergangszustand, der sich aus Sensibilisator, Sauerstoff und Olefin bilden muß, infolge der sterischen Hinderung durch den Dimethylcyclopropanring nicht einstellen kann.

Neue Synthesen der Ketenacetale und ihrer Derivate

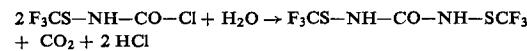
R. Gompper (Vortr.), H. Hiller, R. Kunz und E. Kutter, Stuttgart

Die Oxydation von Keten-mercaptopalen mit Perhydrol in Eisessig führt, abhängig von der Art der Substituenten, zu 1.1-Disulfonyl-äthylenen, 1.1-Disulfonyl-äthyleneoxyden oder 2.2-Disulfonyl-äthanolen. Die Chlorierung von Keten-mercaptopalen liefert Keten-dichloride, deren große Reaktionsfähigkeit Umsetzungen erlaubt, die mit den Keten-mercaptopalen z.T. nicht möglich sind. Als Beispiel sei die Umsetzung des β,β -Dichloracrylsäureesters mit Anilin zum β,β -Dianilinoacrylsäureester erwähnt. Bei der Reaktion der Kaliumsalze von Carbonsäureestern (z.B. Methantricarbonsäureester oder Malonester) mit Phosphoroxychlorid (z.T. auch mit $POCl_3/PCl_5$) resultieren 1-Chlor-1-alkoxyäthylene, Keten-dichloride und Ketene.

Umsetzungen des Trifluormethylsulfenyl-isocyanats

A. Haas, Göttingen

Trifluormethylsulfenyl-isocyanat reagiert mit Chlorwasserstoff im Bombenrohr schon bei tiefen Temperaturen zunächst zu $F_3CS-NH-CO-Cl$, das bei $0^\circ C$ schmilzt und sich oberhalb $0^\circ C$ zersetzt. Als Zersetzungsprodukte werden Trifluormethylsulfenylchlorid und ein weißer Körper erhalten, der die Zusammensetzung $F_3CS-(NH-CO)_6-Cl$ hat. Beim Erhitzen im Vakuum wird F_3CS-Cl abgespalten und Cyanursäure gebildet; auch die Hydrolyse führt zur selben Verbindung. Mit Wasser reagiert $F_3CS-NH-CO-Cl$ zu N,N' -Bis-trifluormethylsulfenyl-harnstoff:



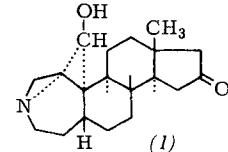
Bei der Umsetzung von F_3CSNCO mit HJ wird Jod ausgeschieden, F_3CSH und ein weißer polymerer Stoff gebildet. Das aus F_3CSNCO und Hexamethyl-disilazan erhaltene $F_3CS-NH-CO-N[Si(CH_3)_3]_2$ hydrolysiert schon an feuchter Luft zu Hexamethyl-disiloxan und $F_3CS-NH-CO-NH-Si(CH_3)_3$. In feuchtem Aceton verläuft die Hydrolyse bis zum $F_3CS-NH-CO-NH_2$.

Cycloneosamandion und O-Acetylsamandarin, zwei Nebenalkaloide aus Salamandra maculosa

G. Habermehl (Vortr.) und G. Sommer, Darmstadt

Im Hautdrüsensekret des Feuersalamanders konnten neben den vor einiger Zeit durch Röntgenstrukturuntersuchung aufgeklärten Alkaloiden Samandarin, Samandaron und Samandarin mindestens vier weitere Alkalioide nachgewiesen werden. Die Struktur von zweien wurde nun aufgeklärt. Das eine ($F_p = 158^\circ C$) erwies sich nach IR-Spektrum, Verseifung und Vergleich mit dem synthetischen Produkt als O-Acetylsaman-

darin. Bei dem zweiten handelte es sich um das vor längerer Zeit von G. Schöpf und O. W. Müller isolierte Cycloneosamandion. Nach der Rotationsdispersion ist es ein $13\beta,14\alpha$ -16-Ketosteroid. Das kernmagnetische Protonenresonanzspektrum beweist eine C-19-Aldehydgruppe, die allerdings nur in der „offenen“ Form, z.B. im N-Acetyl-cycloneosamandion, frei vorliegt. In der freien Base und ihren Salzen bildet die Aldehydgruppe mit der sekundären Aminogruppe ein Carbinolamin. Durch Röntgenstrukturuntersuchung konnte gezeigt werden, daß dem Cycloneosamandion Konstitution und Konfiguration (1) zukommen.

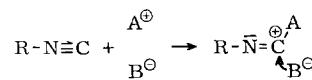


Cycloneosamandion stellt danach das erste natürliche Steroid mit α -ständigem Substituenten an C-10 dar. Die 5β - 10α -Konfiguration an der Verknüpfungsstelle der Ringe A und B konnte weiter durch Vergleich der spiegelbildlichen Rotationsdispersionskurven von N-Methylneosamandion-jodmethylat, in dem die Aldehydgruppe frei vorliegt, und Corotoxigenin ($5\alpha,10\beta$) bestätigt werden.

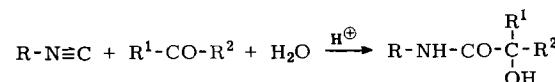
Beitrag zur Isonitril-Chemie

Ilse Hagedorn (Vortr.), U. Eholzer und H. D. Winkelmann, Freiburg/Brsg.

Die Isonitrilgruppe reagiert rasch mit Protonen und, in der carbonsäure-katalysierten Passerini-Reaktion, mit Carbonyl-Ionen. Daraus folgte man eine ausgeprägte nucleophile Reaktivität des Isonitril-Kohlenstoffatoms:

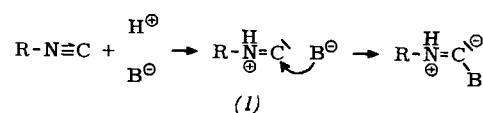


Wir fanden aber in einer von uns variierten Passerini-Reaktion, daß die als extrem säureempfindlich geltenden Isonitrile in Gegenwart sogar molarer Mengen wässriger Mineralsäure schon bei $0^\circ C$ sehr rasch und in hohen Ausbeuten mit Carbonylverbindungen zu α -Hydroxsäure-amiden reagieren.



Dieser durch mehrere Beispiele gesicherte Befund schließt eine nucleophile Reaktivität des Isonitril-Kohlenstoffatoms aus, denn in mineralsaurem Medium sollte das Proton als bevorzugter Reaktionspartner der C-C-Verknüpfung im Wege stehen.

Deshalb wird als Primärschritt aller Isonitrilreaktionen in Gegenwart von Säure eine N-Protonierung postuliert, die über ein Ammoniumcarben (1) zu einem Carbanion führt.



Auf diese Art lassen sich alle in Gegenwart von Säure so rasch ablaufenden Isonitrilreaktionen zwanglos formulieren, z.B. die quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe mit Oxalsäure: