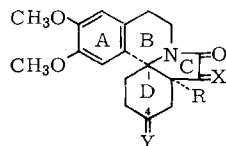


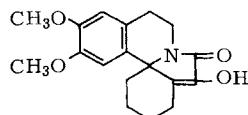
Eine neue Spaltung des Erythrinan-Rings

A. Mondon (Vortr.), J. Nestler, H. G. Vilhuber und
M. Ehrhardt, Kiel

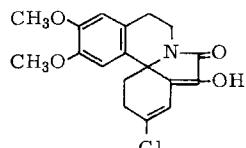
α -Bromketone lassen sich nach Holysz durch Erwärmen mit LiCl in Dimethylformamid in α,β -ungesättigte Ketone überführen [74]. Die Übertragung der Reaktion auf das α -Bromketo-lactam (1) erfordert höhere Temperatur und führt durch reduktive Entfernung des Halogens vorwiegend zum Keto-lactam (3). Daneben entstehen zwei chlor-haltige Produkte, $C_{18}H_{18}NO_4Cl$ (4) und $C_{18}H_{16}NO_4Cl$ (5). Bei dem Enol-lactam (4) tritt mit der HBr-Abspaltung gleichzeitig ein Chloratom in das Molekül ein. Die Stellung des Cl am C-4



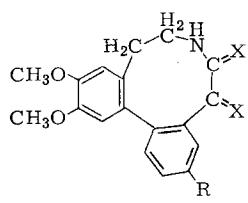
(1): X = O; Y = H₂; R = Br
(2): X = H₂; Y = O; R = H



(3)



(4)



(5): X = O; R = Cl
(6): X = H₂; R = H

wurde durch Umwandlung von (4) in das Keto-lactam (2) bewiesen. Das zweite Produkt, Folgeprodukt des ersten, ist das sekundäre Lactam (5), bei dem der Erythrinan-Ring zwischen C-1 und dem Stickstoff gespalten und zum Diphenylderivat dehydriert wird. Da diese Spaltung auch mit Lithium-tosylat gelingt, ist die Stellung des Chloratoms in (5) gesichert. Eine Folge von Reduktionen führt schließlich zur Base (6), die schon früher durch Bromcyan-Abbau aus Di-hydro-erysotrin erhalten wurde [75]. Es wird vermutet, daß Radikale für die anomale Holysz-Reaktion verantwortlich sind.

Doppeltonpolarographie

R. Neeb, Mainz

Die Messung der Nichtlinearität der Faradayschen Impedanz läßt sich bekanntlich in der Wechselstrompolarographie zur Erhöhung der analytischen Bestimmungsempfindlichkeit heranziehen, da sich der durch die Doppelschichtkapazität bedingte Wechselstromanteil weitgehend linear verhält. Als Meßverfahren wurden bisher vor allem Oberwellen- und Intermodulationsverfahren herangezogen. Mit dem letztgenannten ist das Doppeltonverfahren verwandt, bei dem zwei Wechselspannungen der polarographischen Zelle zusätzlich zur Gleichspannungspolarisation aufgeprägt und die durch die Nichtlinearität der Faradayschen Impedanz entstandenen Differenz- und Kombinationstöne gemessen werden. Mit einer für analytische Anwendungen ausreichenden einfachen Meßanordnung läßt sich eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich zur gewöhnlichen Wechselstrompolarographie erzielen. Z.B. konnten für die Bestimmung des Zinns und Antimons in salzsaurer Lösung die Empfindlichkeiten um das 10- bis 20-fache gesteigert werden.

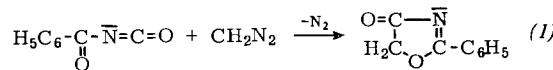
[74] R. P. Holysz, J. Amer. chem. Soc. 75, 4432 (1953).

[75] V. Prelog, B. C. MacKusick, I. R. Merchant, S. Julia u. M. Wilhelm, Helv. chim. Acta 39, 498 (1956).

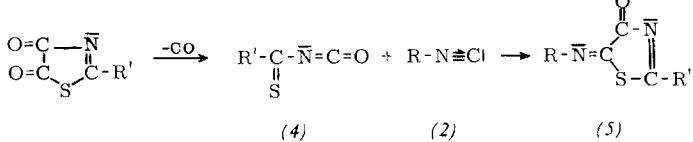
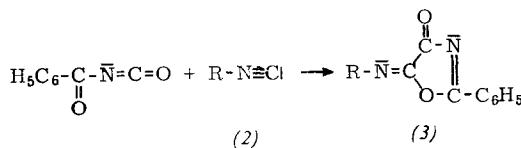
Cycloadditionen mit Isocyanaten als 1.4- und 1.2-Dipole

R. Neidlein, Marburg

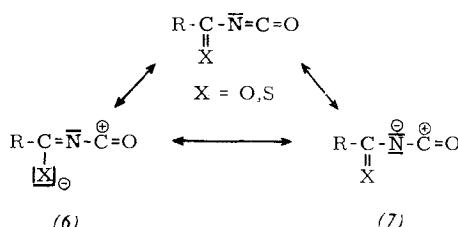
Äquimolare Mengen Benzoylisocyanat [76] und Diazomethan setzen sich bei Raumtemperatur in wasserfreiem Äther unter Abspalten von Stickstoff zum 2-Phenyl-oxazolin-4-on um (1).



Als geeignete Verbindungen, die theoretisch ähnliche dipolare Cycloadditionen wie Methylen eingehen könnten, boten sich die Isonitrile an. Isonitrile können als stabilisierte Carbene aufgefaßt werden. Äquimolare Mengen Benzoylisocyanat in absolutem Benzol setzen sich als 1.4-Dipol mit Isonitrilen (2), beispielsweise Phenylisocyanid, in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur unter Cycloaddition zu Derivaten des 5-Imino-oxazolin-4-ons (3) um; die schwerlöslichen Endprodukte lassen sich leicht isolieren. Werden äquimolare Mengen Thioacyl-isocyanate [77] (4) als 1.4-dipolare Verbindungen mit Isonitrilen (2) umgesetzt, so entstehen analog 5-Imino-thiazolin-4-on-Derivate (5). Bei den letzten Reaktionen werden die sehr reaktionsfähigen Thioacyl-isocyanate vorher nicht isoliert. Als Donatoren derselben dienen 2-Aryl- oder 2-Alkyl-thiazolin-4,5-dione [78], die beim Erhitzen in siedendem Xylo CO abspalten; das Thioacyl-isocyanat reagiert in statu nascendi mit dem Isonitril in derselben Xylo-Lösung (Ausbeuten: 80 bis 95 %).



In den genannten Fällen haben die Acyl- und Thioacyl-isocyanate als 1.4-Dipole (6) reagiert; sie können aber auch als 1.2-Dipole (7) wirken. Für die Isocyanate lassen sich folgende mesomere Grenzstrukturen formulieren:



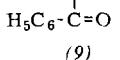
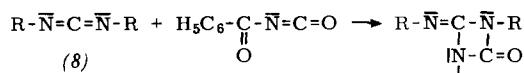
Setzt man beispielsweise bei Raumtemperatur Carbodiimide (8) in einem wasserfreien Äther/Benzol-Gemisch (1:1) mit äquimolaren Mengen Benzoylisocyanat um, so erhält man Ureton-imin-(1,3-Diazeolidin-2,4-dion-4-imin)-Derivate (9) – nach Entfernen des Lösungsmittels in guten Ausbeuten (60 bis 70 %) [79].

[76] J. C. Sheehan u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 71, 4059 (1949).

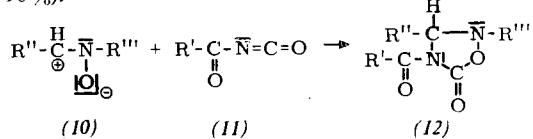
[77] J. Goerdeler u. H. Schenk, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, (1963) 552.

[78] J. Goerdeler u. H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960).

[79] Vgl. W. Neumann u. P. Fischer, Angew. Chem. 74, 801 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 621 (1962).



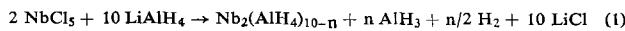
Mit 1.3-Dipolen wie N-Methyl-benzaldehydioxim (10), einem Nitron, und äquimolaren Mengen Acyl-isocyanat (11) bilden sich bei Raumtemperatur in wasserfreiem Äther/Benzol (1:1) Fünfringe, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-one (Ausbeuten: 80 bis 90%).



Doppel- und Tripelhydride des Niobs und Tantals

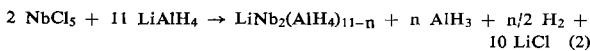
E. Wiberg und H. Neumaier (Vortr.), München

Bei der Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiummalanat in Äther werden, je nach den Reaktionsbedingungen, verschiedene ätherunlösliche Doppel- und Tripelhydride des Niobs erhalten. Bei einem Verhältnis $\text{NbCl}_5:\text{LiAlH}_4 = 1:5$ verläuft die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung (1):

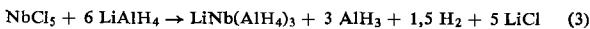


Bei -70°C ist $n = 3$, bei -40°C ist $n = 4$ und bei 20°C ist $n = 5$. Dementsprechend entstehen die Verbindungen $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (gelb), $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_6$ (orangegegelb) und $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (rotbraun).

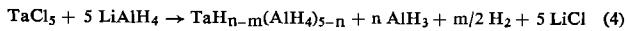
Bei einem Überschuss von Lithiummalanat über $\text{LiAlH}_4:\text{NbCl}_5 = 5:1$ hinaus verläuft die Reaktion nach Gleichung (2):



Bei -70°C ist $n = 4$, bei 20°C ist $n = 6$; es entstehen die Verbindungen $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (gelb) und $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (dunkelrot). Das Niob wird nach Gl. (2) zu einer tieferen Oxydationsstufe reduziert, als bei gleicher Temperatur nach Gl. (1). Durch Einbau von Lithiummalanat bleibt das Verhältnis der Niobatome zu den Alanatgruppen jedoch gleich (z.B. $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ und $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$). Die Reaktion nach Gl. (1) und (2) erfolgt durch Erwärmen der zunächst durch eine Schicht festen Äthers getrennten, gefrorenen Komponenten-Lösungen auf die entsprechende Temperatur. Tropft man dagegen unmittelbar bei 20°C eine ätherische Niob(V)-chlorid-Lösung zu einer ätherischen Lithiummalanatlösung (im Überschuss), entsteht $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$ (braun) nach Gleichung (3):



Die Reaktion von Tantal(V)-chlorid mit Lithiummalanat verläuft nach Gleichung (4):

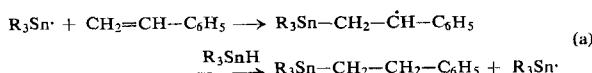


($m \leq 1, n \leq 3$). Da m und n mit steigender Temperatur (von -120°C bis 20°C) zunehmen und erst bei 20°C die Grenzwerte 1 bzw. 3 erreichen, entsteht als einzige definierte Verbindung $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ (rot). Alle beschriebenen Verbindungen enthalten den gesamten Wasserstoff als elektronegative Hydrid-Wasserstoff, der bei Zersetzung mit einem protonaktiven Agens frei wird.

Neues über radikalische Reaktionen mit Azoverbindungen und Peroxyden

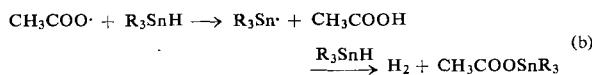
W. P. Neumann (Vortr.), R. Sommer und H. Lind, Gießen

Die Hydrostannierung von Olefinen und Acetylen-Verbindungen verläuft in allen bisher untersuchten Fällen radikalisch und kann durch leicht zerfallende Azoverbindungen und andere Radikalbildner katalysiert werden. Die Hydrostannierung sei am Beispiel des Styrols erläutert (a):

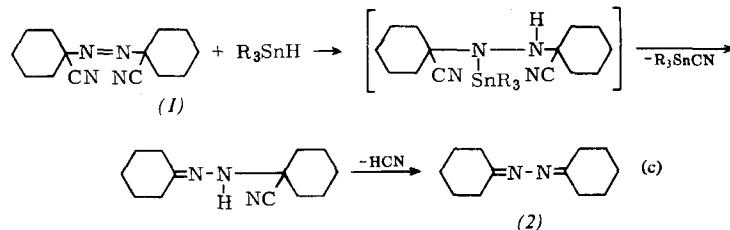


Das aus der C=C-Gruppe entstehende Radikal löst selbst bei Styrol-Überschuss bei 100°C keine Polymerisation oder Telomerisation aus, sondern wird quantitativ vom Organozinnhydrid abgefangen. Dieses erwies sich somit als sehr starker Radikalfänger, auch für die Katalysator-Radikale; das dabei entstehende $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ leitet die Kettenreaktion ein.

Der Zerfall von Diacylperoxyden wird durch Organozinnhydride, z.B. Triäthylzinnhydrid, außerordentlich stark induziert. Durch Angriff von $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ auf Diacetylperoxyd entsteht schon bei 40°C rasch R_3Sn -Acetat und ein Acetoxy-Radikal, das entweder abgefangen wird (b), oder in CO_2 und $\text{CH}_3\cdot$ zerfällt



$\text{CH}_3\cdot$ wird ganz überwiegend durch Reaktion mit weiterem R_3SnH als CH_4 stabilisiert. Das Benzoyloxy-Radikal (aus Benzoylperoxyd) reagiert fast ausschließlich nach (b). Radikale aus Azoverbindungen werden ebenfalls von Organozinnhydriden abgefangen. So entsteht z.B. aus Azo-cyclohexylcarbonsäurenitril (1) nicht, wie üblich, 1,1'-Dicyanocyclohexyl, sondern neben N_2 das Cyclohexyl-carbonsäurenitril (mit einem H aus R_3SnH) und ein weiterer Stoff, der sofort R_3SnCN und ein polymeres Harz bildet. Daneben addiert sich aber R_3SnH an die Azogruppe, z.B. bei 100°C zu 50%, worauf über zwei β -Eliminierungen (die erste verläuft sehr schnell) Cyclohexanon-azin (2) entsteht (c) ($R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$).



Die Azogruppe von Phenylazo-isobuttersäurenitril wird bei 100°C rasch radikalisch hydrostanniert [80, 81] (der bisher bekannte Zerfall unter N_2 -Entwicklung [82] ist bei 100°C äußerst langsam). Das Primärprodukt zerfällt jedoch sehr rasch (langsamer bei 40°C ; bei dieser Temperatur wurde es nachgewiesen) zu den bekannten Endprodukten R_3SnCN und Aceton-phenylhydrazen.

Zur Biosynthese von Lignanoliden

H. Nimz, Heidelberg

Bei der enzymatischen Dehydrierung eines Gemisches von Coniferylkohol und Ferulasäure isolierten Freudenberg und Geiger [83] als Nebenprodukt eine amorphe Verbindung, der sie Struktur (1) zuschrieben.

(1) ist ein Zwischenprodukt der Ligninbildung. Für die Richtigkeit der Formel (1) haben wir weitere Hinweise gefunden. (1) kristallisiert aus Benzol; die Kristalle halten es jedoch sehr fest gebunden und schmelzen unscharf zwischen 114 und

[80] Die intermediären Radikale können andere Reaktionen starten.

[81] Hydrostannierung der Azogruppe beobachteten unabhängig voneinander E. Heymann (Diplomarbeit, Universität Gießen, Febr. 1963) und G. J. M. van der Kerk (Vortrag während des Symposiums „Organozinnverbindungen“, am 28. November 1963 in Frankfurt/M.; vgl. Zinn u. seine Verwend. 61, 5 (1964); J. G. Notes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 515 (1964)).

[82] Zuerst genau untersucht von K. Meyer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1951.

[83] K. Freudenberg u. H. Geiger, Chem. Ber. 96, 1265 (1963).