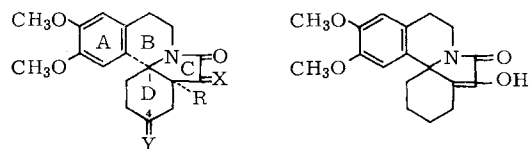


Eine neue Spaltung des Erythrin-Rings

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

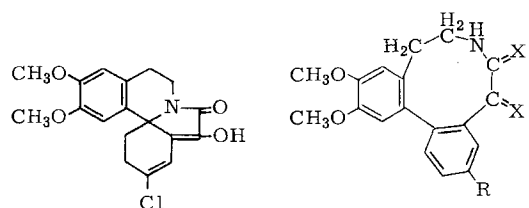
α -Bromketone lassen sich nach Holysz durch Erwärmen mit LiCl in Dimethylformamid in α,β -ungesättigte Ketone überführen [74]. Die Übertragung der Reaktion auf das α -Bromketo-lactam (1) erfordert höhere Temperatur und führt durch reduktive Entfernung des Halogens vorwiegend zum Keto-lactam (3). Daneben 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 Erythrin-Ring zwischen C-1 und dem Stickstoff gespalten und zum Diphenyl-derivat dehydriert wird. Da diese Spaltung auch mit Lithiumtosylat 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 Dihydro-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.

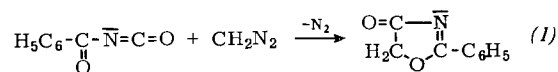
[74] R. P. Holysz, J. Amer. chem. Soc. 75, 4432 (1953).

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

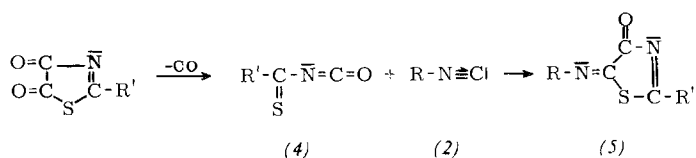
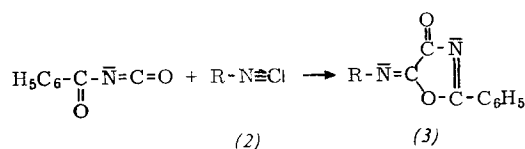
Cycloadditionen mit Isocyanaten als 1.4- und 1.2-Dipole

R. Neidlein, Marburg

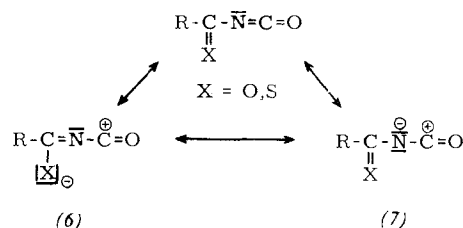
Äquimolare Mengen Benzoylisocyanat [76] und Diazomethan setzen sich bei Raumtemperatur in wasserfreiem Äther unter Abspalten von Stickstoff zum 2-Phenyl-oxazolin-4-on um (1).



Als geeignetste 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 Xylol CO abspalten; das Thioacyl-isocyanat reagiert in statu nascendi mit dem Isonitril in derselben Xylol-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-Diazetid-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).