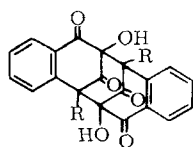


Farblose, dimere Hydroxy-ortho-chinone. Konstitution und Bildungsweise

H.-J. Teuber (Vortr.) und G. Steinmetz, Frankfurt/M.

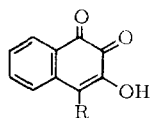
Das bei der Oxydation von 2,3-Dihydroxy-naphthalin mit Kaliumnitrosodisulfonat gebildete, farblose 3-Hydroxy-1,2-naphthochinon [133] ist ein Dimeres der Konstitution (1).



(1): R = H

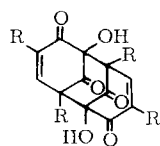
(4): R = CH₃

(5): R = CH₂-C₆H₅



(2): R = CH₃

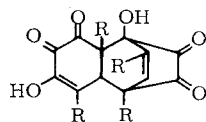
(3): R = CH₂-C₆H₅



(6): R = H

(7): R = C₂H₅

(8): R = tert.-C₄H₉



(9): R = H

(10): R = C₂H₅

(11): R = tert.-C₄H₉

Oxydation von 1-Methyl- und 1-Benzyl-2,3-dihydroxy-naphthalin liefert die roten monomeren Chinone (2) bzw. (3), die in schwach alkalischer Lösung (Dinatriumhydrogenphosphat) nach Art einer Aldolreaktion in die farblosen Dimeren (4) bzw. (5) übergehen. Beim Erwärmen in polaren Lösungsmitteln bilden die Dimeren die monomeren Chinone zurück (Retraldolreaktion), ebenso bei der Umsetzung mit o-Phenylendiamin. Das dimere, farblose 3-Hydroxy-1,2-benzochinon [134] und sein 4,6-Diäthyl- sowie 4,6-Di-tert.butyl-Derivat sind als (6)–(8) statt bisher als (9)–(11) [135] zu formulieren. Die Dimerisation von o-Benzochinonen nach Art einer Diels-Alder-Reaktion [136] ist somit auf die Stammsubstanzen und deren Alkyl-Derivate beschränkt. Hydroxy-o-chinone verhalten sich mehr ketonähnlich und dimerisieren nach dem Aldol-Typ (ähnlich wie Diacetyl).

Untersuchungen an Di- und Tri-benzocycloheptatrienon-Derivaten [137]

W. Tochtermann (Vortr.), K. Oppenländer und U. Walter, Heidelberg

Die HBr-Abspaltung aus 4-Brom-2,3;6,7-dibenzocycloheptatrienon mit Kalium-tert.-butanolat verläuft über 4,5-Dehydro-2,3;6,7-dibenzocycloheptatrienon [(1), X = C=O] [138]. Die Geschwindigkeit der Bromwasserstoff-Eliminierung hängt stark von der kationischen Lockerung des Wasserstoffs in der 5-Stellung ab, wie durch Vergleich mit anderen Siebenringssystemen [X = C(OCH₃)₂; X = SO₂] gezeigt werden konnte.

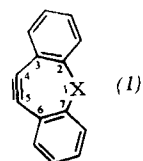
Die Zwischenstufen (1) lassen sich mit Dienen und nucleophilen Reaktionspartnern (tert.-Butanol, Piperidin und Na-

[133] H.-J. Teuber u. N. Götz, Chem. Ber. 87, 1236 (1954).

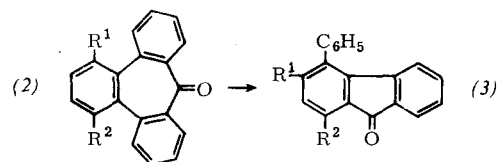
[134] A. G. Perkin u. A. B. Steven, J. chem. Soc. (London) 89, 802 (1906); A. G. Perkin, Proc. chem. Soc. (London) 29, 354 (1913).

[135] J.-Ch. Salfeld, Chem. Ber. 93, 737 (1960).

[136] H.-J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 (1955); H.-J. Teuber, Angew. Chem. 68, 420 (1956); L. Horner u. K. Sturm, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 (1955); L. Horner u. W. Dürckheimer, Chem. Ber. 91, 2532 (1958); A. A. Patchett u. B. Witkop, J. org. Chemistry 22, 1477 (1957); E. Adler, Angew. Chem. 69, 272 (1957).



triazid) in guten Ausbeuten abfangen. Die Umlagerung der über [(1), X = C=O] erhaltenen Ketone (2) [139] in Polyphosphorsäure führt zu Fluoren-Derivaten der allgemeinen



Struktur (3). Aus Tribenzocycloheptatrienon [(2), R¹ = R² = H] resultierte dabei 4-Phenyl-fluoren [3], R¹ = R² = H], während die Struktur der Isomerisierungsprodukte bei den untersuchten Methyl-Derivaten (R¹ = CH₃, R² = H und R¹ = R² = CH₃) auf Grund spektroskopischer Daten wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Verfahren zur Elementaranalyse organischer Stoffe mit kleinsten Substanzmengen

G. Tölg, Mainz

Für Gehaltsbestimmungen von C [140], H und N in schwerflüchtigen organischen Verbindungen genügen 10–30 µg Substanz, für die Bestimmung von S, F, P [141], Cl [142], Br und J [143] zwischen 1 und 10 µg Substanz. Die relativen Standardabweichungen der ausgearbeiteten Ultramikroverfahren betragen 0,5–1,8 %. Die kleinen Substanzmengen werden wegen ungenügender Empfindlichkeit der käuflichen Ultramikrowaagen durch Lösungsteilung abgemessen [140]. Die Bestimmung von S, P, F, Br und J gelingt nach der einfachen Verbrennungstechnik in der Sauerstoffflasche.

C und Cl müssen, um die Blindwerte niedrig zu halten, in einer abgeschlossenen Apparatur bestimmt werden. Die Substanz wird ins Innere einer elektrisch heizbaren Pt–Rh-Spirale gebracht und im O₂-Strom gezündet. Die Verbrennungsprodukte werden in 0,01 N Ba(OH)₂-Lösung bzw. Eisessig mit Hilfe eines hochtourigen Glockenrührers quantitativ absorbiert. Der C-Gehalt ergibt sich nach photometrischer Rücktitration der Absorptionslösung mit ÄDTA-Lösung und Phthaleinpurpur in piperidinhaltiger 60-proz. Dioxanlösung. Der Endpunkt der argentometrischen Chloridtitration in Eisessig wird durch differentielle elektrolytische Potentiometrie [144] erhalten.

Für die Wasserstoffbestimmung verbrennt man die Substanz mit CuO im He-Strom zu Wasser, das mit CS₂ an einem α-Al₂O₃-Kontakt bei 500 °C quantitativ H₂S liefert [145]. Der Schwefelwasserstoff wird jodometrisch mit biamperometrischer Endpunktsanzeige titriert. Der N-Bestimmung in NH₂-, NO-, NO₂-haltigen Substanzen sowie in Heterocyclen liegt ein Hydrierungsverfahren [146] zugrunde. Nach Pyrolyse am Pt-

[137] Erscheint demnächst zum Teil in Chem. Ber.

[138] W. Tochtermann, Angew. Chem. 74, 432 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 403 (1962).

[139] W. Tochtermann, Angew. Chem. 75, 418 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 265 (1963).

[140] K.-H. Ballschmiter u. G. Tölg, Z. analyt. Chem., im Druck.

[141] G. Tölg, Z. analyt. Chem. 194, 20 (1963).

[142] G. Schwab u. G. Tölg, Z. analyt. Chem., im Druck.

[143] B. Morsches u. G. Tölg, Z. analyt. Chem. 200, 20 (1964).

[144] E. Bishop u. R. G. Dhaneshwar, Analyst 87, 845 (1962).

[145] S. Mlinkó, Mikrochim. Acta (Wien) 1962, 638.

[146] N. E. Gelman u. M. O. Korhun, J. analyt. Chem. (russ.) 12, 123 (1957).

Rh-Kontakt wird der Stickstoff am Fe-Kontakt bei 400 °C quantitativ in NH₃ überführt, das in 0,001 N KH(IO₃)₂-Lösung absorbiert wird. Durch jodometrische Rücktitration mit biamperometrischer Endpunktsanzeige wird der N-Gehalt festgestellt.

Vorversuche zu Peptid-Synthesen mit Isonitrilen [147, 148]

I. Ugi (Vortr.), K. Offermann und H. Herlinger, Leverkusen

L-(-)-α-Phenyläthylamin (1), Isobutyraldehyd (2), Benzoesäure (4) und tert.-Butylisocyanid (8) vereinigen sich nahezu quantitativ zum L-Valin-Derivat (12t) [147] vom Fp = 116 bis 116,5 °C ([α]_D²⁰ = +36°, Methanol c = 5) und D-Valin-Derivat (12e) vom Fp = 136–136,5 °C ([α]_D²⁰ = -200°). Das von den Reaktionsbedingungen abhängige Mengenverhältnis (12t):(12e) = Q läßt sich aus dem Drehwert von (ohne Diastereomeren-Trennung) gereinigtem (12t) + (12e) genauer ermitteln [± 1% (12t)] als aus dem Drehwert des durch saure, entalkylierende Hydrolyse aus (12t) + (12e) erhaltenen Valins [148].

Versetzt man methanolische Lösungen äquivalenter Mengen (1) + (2) + (4) oder (7) + (4) der Konzentration c₀ bei 0 °C mit (8), so folgt der sterische Ablauf der Reaktion innerhalb

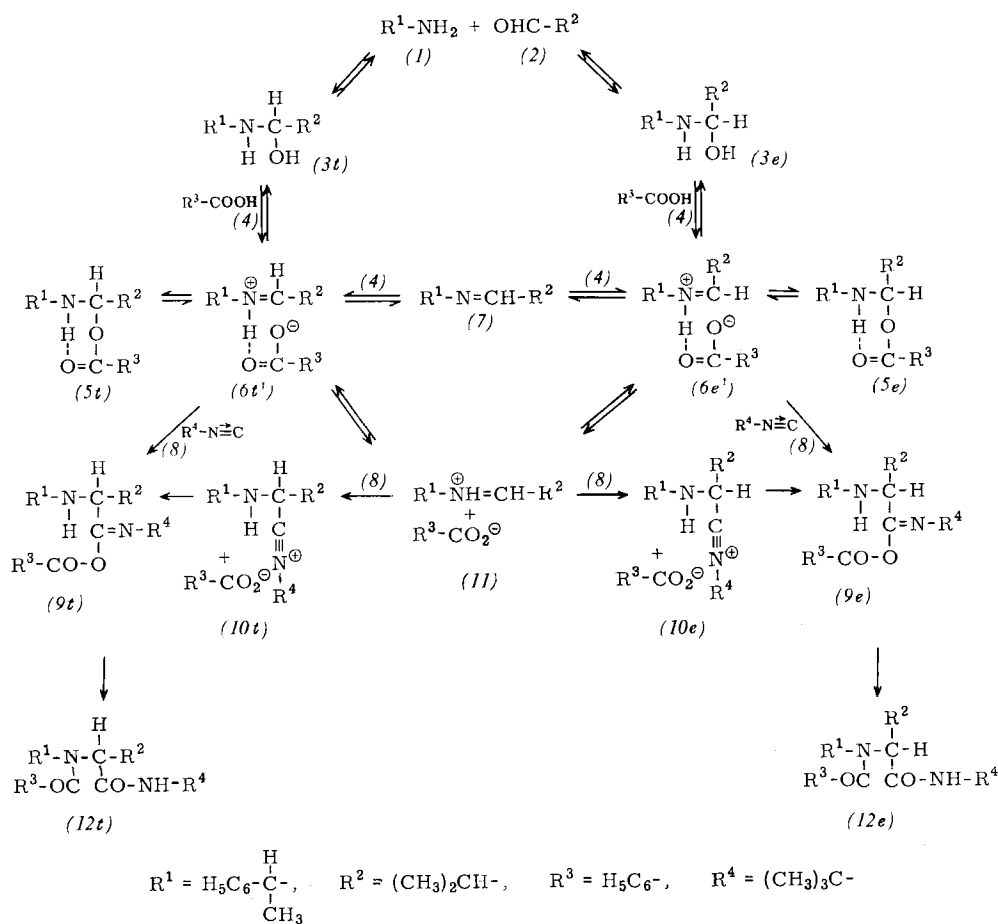
Dieser Reaktionsablauf läßt sich durch das vereinfachte Modell



darstellen, in dem (5t), (5e), (6t') und (6e') als Teilsystem B, (4) + (1) + (2) oder (4) + (3t) + (3e) oder (4) + (7) als C und (11) als D zusammengefaßt sind. Produkt A, das aus den „threo-“ und „erythro-orientierten“, nicht durch Lösungsmittelmoleküle getrennten Ionenpaaren (6t') und (6e') [den reaktiven Formen von (5t) und (5e), die mit H-Brückenaddukten von (4) + (7) protomer sein können] durch „Einschiebung“ von (8) gebildet wird, entspricht (12t) + (12e) im Verhältnis Q_A, während E für ein Gemisch von (12t) + (12e) im Verhältnis Q_E steht, das [über die Zwischenstufen (10t) und (10e)] dem solvatisierten, unorientierten Ionenpaar (11) entstammt. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionen B ⇌ C ⇌ D und (6t') ⇌ (6e') rascher ablaufen als B → A und D → E, und der zusätzlichen Bedingung c_B ≪ c₀ kann mit Hilfe dieser Modellvorstellung die Gl. (a) abgeleitet werden;

$$\frac{Q - Q_E}{Q - Q_A} = -f \cdot c_0 \quad (a), \quad \text{mit } Q_A = \frac{k_{6t' \rightarrow 9t} \cdot K_{6e' \rightleftharpoons 6t'}}{k_{6e' \rightarrow 9e}} \quad (b), \quad Q_E = \frac{k_{11 \rightarrow 10t}}{k_{11 \rightarrow 10e}} \quad (c) \quad \text{und}$$

$$f = \frac{(1+Q_E)(k_{6t' \rightarrow 9t} \cdot K_{6e' \rightleftharpoons 6t'} + k_{6e' \rightarrow 9e})K_{4+7} \rightleftharpoons 6t'+6e'}{2(1+Q_A)(1+K_{6e' \rightleftharpoons 6t'})(k_{11 \rightarrow 9t} + k_{11 \rightarrow 9e})(1 + \sqrt{K_{4+7} \rightleftharpoons 11}) / \sqrt{K_{4+7} \rightleftharpoons 11}} \quad (d),$$



t = threo-Formen; e = erythro-Formen

der analytischen Fehlergrenze der Gl. (a) mit Q_E = 3,72, Q_A = 0,15 und f = 2,20 (vgl. Gl. (b) bis (d) und Tabelle).

c ₀ [Mol/kg]	0,010	0,050	0,105	0,256	0,522	1,075	1,59	2,41
Q _{gef.}	3,52	3,28	2,97	2,36	1,78	1,23	0,96	0,72
Q _{ber.} nach Gl. (a)	3,65	3,34	3,05	2,43	1,81	1,21	1,00	0,71

[147] Vgl. I. Ugi u. K. Offermann, Angew. Chem. 75, 917 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 624 (1963); K. Offermann, Dissertation Universität München, 1964.

wobei k Reaktionsgeschwindigkeits- und K Gleichgewichtskonstanten der durch die Indices bezeichneten Reaktionen bedeuten.

Die Konformationsspannungs-Differenz der diastereomeren Übergangszustände beträgt für den ausschließlich kinetisch kontrollierten Reaktionszweig [vgl. (c)] $\Delta ZF_{11 \rightarrow 10e} - \Delta ZF_{11 \rightarrow 10t} = 0,71$ (kcal/Mol), für den gleichgewichtsabhängigen Weg [vgl. (b)] laut Curtin-Hammett-Prinzip $\Delta ZF_{6t' \rightarrow 9t} - \Delta ZF_{6e' \rightarrow 9e} = 1,02$ (kcal/Mol).

[148] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962); K. Sjöberg, Svensk kem. Tidskr. 75, 493 (1963).