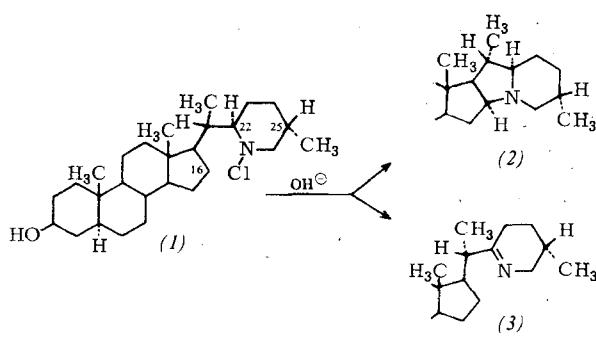


## Über die ungewöhnliche Cyclisierung eines N-Chlor-steroidamins [1]

Von Dr. G. Adam und Dr. habil. K. Schreiber

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Beim Versuch, aus  $(22R.25S)$ -N-Chlor-22,26-imino-5 $\alpha$ -cholest-3 $\beta$ -ol (1) [2] durch Erhitzen (75 min) mit 5-proz. methanolischer Kalilauge unter HCl-Abspaltung das cyclische Azomethin (3) darzustellen, erhielten wir in 57-proz. Ausbeute das *Solanum*-Steroidalkaloid Demissidin (2),  $F_p = 218$  b.s.  $220^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +26,9^\circ$ . Durch sorgfältige Chromatographie des Reaktionsproduktes an  $Al_2O_3$  ließen sich neben



(2) und 24 % entchloriertem Ausgangsmaterial 3,5 % der gewünschten  $\Delta^{22}(N)$ -ungesättigten Verbindung (3),  $F_p = 190$  bis  $193^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{19} = -40,6^\circ$ , IR-Bande bei  $1661\text{ cm}^{-1}$ , gewonnen. Im Gegensatz dazu liefert das  $(22S.25R)$ -Stereoisomere von (1) unter den gleichen Bedingungen 60 % des erwarteten (25R)-Azomethins, jedoch kein Solanidan [3].

Für die Bildung von (2) aus (1) muß eine direkte HCl-Abspaltung unter Beteiligung der nicht aktivierten CH-Bindung an C-16 angenommen werden. Die Ursache für diesen anomalen Octahydropyrrocolin-Ringschluß dürfte in einer besonders günstigen sterischen Anordnung der an der Reaktion beteiligten Zentren und in der Stabilität des gebildeten  $(22R.25S)$ -Solanidan-Gerüstes zu suchen sein.

Eingegangen am 9. März 1964 [Z 692]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] *Solanum*-Alkaloide, 42. Mitteilung. – 41. Mitteilung: K. Schreiber u. G. Adam, Chem. Ber., im Druck.

[2] G. Adam u. K. Schreiber, Tetrahedron, im Druck.

[3] K. Schreiber u. G. Adam, Tetrahedron, im Druck.

## Strahlenchemische Hydroxylierung phenolischer Verbindungen

Von Dr. F. Merger und Dipl.-Chem. D. Gräßlin

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Wir fanden, daß Gallussäure und andere Phenolcarbonsäuren bei Raumtemperatur in Wasser unter Einwirkung von  $^{60}Co$ - $\gamma$ -Strahlen mit guten Ausbeuten (präparative Anwendung) hydroxyliert werden. Die Hydroxylierung erfolgt mit überraschender Selektivität in o-Stellung zu vorhandenen Hydroxylgruppen und verläuft in Gegenwart von  $O_2$  rascher als bei Sauerstoff-Ausschluß. m-Dihydroxybenzoësäuren werden besonders leicht zwischen den beiden Hydroxylgruppen hydroxyliert.

Wir gewannen z. B. durch Bestrahlung einer 1-proz., mit Sauerstoff gesättigten wäßrigen Lösung von Gallussäure (Dosisleistung der  $^{60}Co$ - $\gamma$ -Quelle  $4,06 \cdot 10^5$  r/h, Bestrahlungszeit

300 h) Tetrahydroxybenzoësäure mit 52,8 % Ausbeute und  $G = 0,22$  [\*]. (Abtrennung von der restlichen Gallussäure durch fraktionierte Kristallisation und präparative Chromatographie.) Die G-Werte für andere Phenolcarbonsäuren liegen z. T. beträchtlich höher.

Erheblich schneller als Phenolcarbonsäuren werden Nitrophenole hydroxyliert. p-Nitrophenol liefert 4-Nitrobrenzcatechin, und 5-Nitropyrogallol ergibt (ebenso wie 4-Nitropyrogallol) das bislang nicht bekannte Tetrahydroxynitrobenzol ( $G = 1,41$ ).

Eingegangen am 20. Juli 1964 [Z 789]

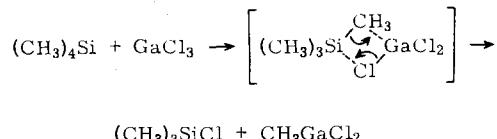
[\*]  $G = \text{Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV.}$

## Ein einfacher Weg zu Organogalliumverbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Findeiss

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Marburg/Lahn

Tetramethylsilan reagiert schon wenig oberhalb Raumtemperatur mit wasserfreiem Galliumtrichlorid zu Trimethylchlorosilan und Methylgalliumdichlorid:



Einfache Reaktionsführung und hohe Ausbeuten (>90 %) machen diese Umsetzung zur besten Methode zur Darstellung von Organogalliumdihalogeniden. In gleicher Weise entstehen aus Tetraäthylsilan und  $GaCl_3$  Triäthylchlorsilan und Äthylgalliumdichlorid.



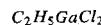
$F_p = 75$ – $76^\circ C$  [2,3].

Sublimationstemperatur:  $70^\circ C/1$  Torr.

Molgewicht: 314 (ber. für Dimer: 311,34).

NMR:  $\delta = -48,0$  Hz [4].

IR [5]:  $2881\text{ cm}^{-1}$ (m),  $2870\text{ cm}^{-1}$  (Sch) [ $\nu CH$ ];  
 $1263\text{ cm}^{-1}$ (m),  $1210\text{ cm}^{-1}$  (sw) [ $\delta_s CH_3$ ];  
 $837\text{ cm}^{-1}$  (Sch),  $813\text{ cm}^{-1}$  (Sch),  $751\text{ cm}^{-1}$  (sst) [ $\rho CH_3$ ].



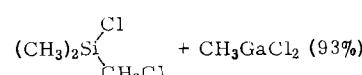
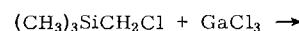
$F_p = 44^\circ C$ ,  $K_p = 64^\circ C/1$  Torr.

Molgewicht: 346 (ber. für Dimer: 339,39).

NMR:  $A_3B_2$ -Multiplett mit  $\delta_{CH_3} = -79,0$  Hz,  $\delta_{CH_2} = -82,3$  Hz und  $J_{HCCl}$  ca. 8,0 Hz [4].

IR [5]:  $2959\text{ cm}^{-1}$ (sst),  $2915\text{ cm}^{-1}$ (Sch),  $2874\text{ cm}^{-1}$ (st) [ $\nu CH$ ];  
 $1462\text{ cm}^{-1}$ (st),  $1418\text{ cm}^{-1}$ (m),  $1383\text{ cm}^{-1}$ (m) [ $\delta CH_3$ ,  $CH_2$ ];  
 $1205\text{ cm}^{-1}$ (m),  $1012\text{ cm}^{-1}$ (sst),  $966\text{ cm}^{-1}$ (m),  $952\text{ cm}^{-1}$ (m)  
[ $\nu C-C, \rho CH_3$ ];  
 $752\text{ cm}^{-1}$ (sw),  $669\text{ cm}^{-1}$ (sst) [ $\rho CH_2$ ].

Bei Gegenwart negativierender Substituenten am Kohlenstoff wechseln die unsubstituierten Alkylreste bevorzugt ihre Stellung:



Entsprechend wird Galliumtrichlorid von Tetramethylgerman bei noch milder Bedingungen (<  $20^\circ C$ ) vollständig in Methylgalliumdichlorid übergeführt (Ausbeute: 91 %):

