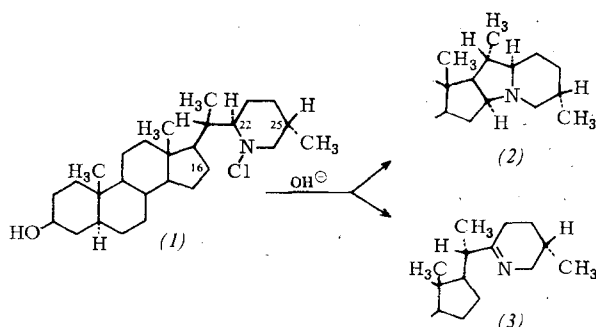


## Über die ungewöhnliche Cyclisierung eines N-Chlor-steroidamins [1]

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

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Beim Versuch, aus (22*R*,25*S*)-N-Chlor-22.26-imino-5 $\alpha$ -cholestan-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), Fp = 218 bis 220 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +26,9^\circ$ . Durch sorgfältige Chromatographie des Reaktionsproduktes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ließen sich neben



(2) und 24 % entchlortem Ausgangsmaterial 3,5 % der gewünschten  $\Delta^{22(N)}$ -ungesättigten Verbindung (3), Fp = 190 bis 193 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -40,6^\circ$ , IR-Bande bei 1661 cm<sup>-1</sup>, gewinnen. Im Gegensatz dazu liefert das (22*S*,25*R*)-Stereoisomere von (1) unter den gleichen Bedingungen 60 % des erwarteten (25*R*)-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 (22*R*,25*S*)-Solanidan-Gerüsts 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 <sup>60</sup>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<sub>2</sub> rascher als bei Sauerstoff-Ausschluß. m-Dihydroxybenzoesäuren werden besonders leicht zwischen den beiden Hydroxylgruppen hydroxyliert.

Wir gewannen z. B. durch Bestrahlen einer 1-proz., mit Sauerstoff gesättigten wäßrigen Lösung von Gallussäure (Dosisleistung der <sup>60</sup>Co- $\gamma$ -Quelle 4,06·10<sup>5</sup> r/h, Bestrahlungszeit

300 h) Tetrahydroxybenzoesäure 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]

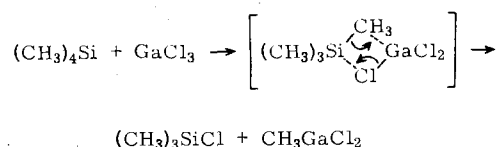
[\*] G = Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV.

## 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<sub>3</sub> Triäthylchlorosilan und Äthylgalliumdichlorid.

*CH<sub>3</sub>GaCl<sub>2</sub>*

Fp = 75–76 °C [2,3].

Sublimationstemperatur: 70 °C/1 Torr.

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

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

IR [5]: 2881 cm<sup>-1</sup>(m), 2870 cm<sup>-1</sup>(Sch) [ $\nu$ CH];  
1263 cm<sup>-1</sup>(m), 1210 cm<sup>-1</sup>(sw) [ $\delta$ CH<sub>3</sub>];  
837 cm<sup>-1</sup>(Sch), 813 cm<sup>-1</sup>(Sch), 751 cm<sup>-1</sup>(sst) [ $\rho$ CH<sub>3</sub>].

*C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>GaCl<sub>2</sub>*

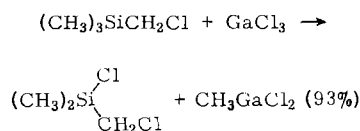
Fp = 44 °C, Kp = 64 °C/1 Torr.

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

NMR: A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Multiplett mit  $\delta_{\text{CH}_3} = -79,0$  Hz,  $\delta_{\text{CH}_2} = -82,3$  Hz und  $J_{\text{HCCH}}$  ca. 8,0 Hz [4].

IR [5]: 2959 cm<sup>-1</sup>(sst), 2915 cm<sup>-1</sup>(Sch), 2874 cm<sup>-1</sup>(st) [ $\nu$ CH];  
1462 cm<sup>-1</sup>(st), 1418 cm<sup>-1</sup>(m), 1383 cm<sup>-1</sup>(m) [ $\delta$ CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>];  
1205 cm<sup>-1</sup>(m), 1012 cm<sup>-1</sup>(sst), 966 cm<sup>-1</sup>(m), 952 cm<sup>-1</sup>(m) [ $\nu$ C—C, $\rho$ CH<sub>3</sub>];  
752 cm<sup>-1</sup>(sw), 669 (sst) [ $\rho$ CH<sub>2</sub>].

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



Entsprechend wird Galliumtrichlorid von Tetramethylgerman bei noch milderen Bedingungen (< 20 °C) vollständig in Methylgalliumdichlorid übergeführt (Ausbeute: 91 %):

