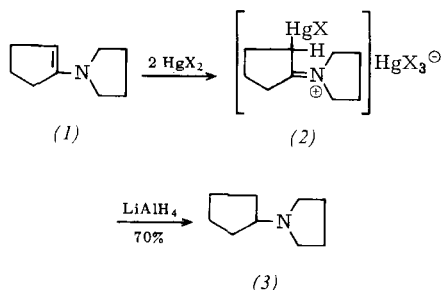
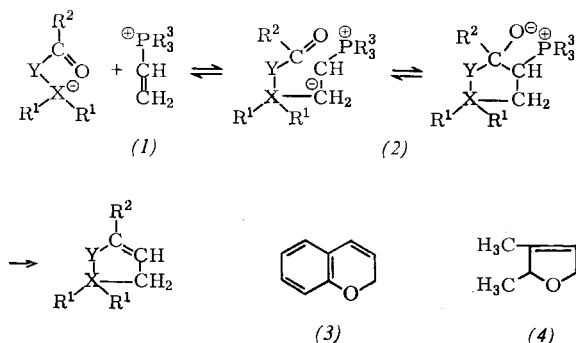


Die C-Mercurierung eines Enamins beobachteten erstmals *K. Brodersen, G. Opitz und D. Breiting*. Das tertiäre Enamin 1-(N-Pyrrolidiny)-cyclopenten (1), das nach früheren Beobachtungen der Autoren als besonders reaktionsfähig anzusehen war, gab mit HgX_2 in Äther einen amorphen Niederschlag $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{nHgX}_2$ mit $n = 1,9$ ($\text{X} = \text{Cl}$) und $n = 2,0$ ($\text{X} = \text{Br}$).



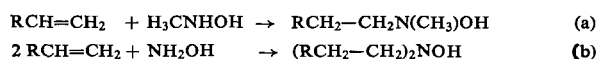
Die hypsochrome Verschiebung der IR-Doppelbindungsabsorption von 1630 cm^{-1} im Enamin nach 1657 cm^{-1} in den Addukten spricht für die Formulierung (2), ebenso die Reduktion zu (3). Cyclopentanon, das beim Abbau einer N-mercurierten Verbindung zu erwarten war, ließ sich hierbei nicht nachweisen. / *Chem. Ber.* 97, 2046 (1964) / -Gn. [Rd 163]

Eine neue allgemeine Synthese heterocyclischer und carbocyclischer Ringe beschreibt *E. E. Schweizer*. Anionen von ROH, R_2NH , RSH, $-\text{CH}$ und $-\text{PH}$ addieren sich an Vinyl-triphenylphosphoniumbromid (1) zu Phosphor-yliden (2), die ihrerseits funktionelle Gruppen angreifen. Beispiele: (1) reagiert in Salicylaldehyd mit dessen Na-Salz bei 110°C zu 3,4-Chromen (3), $\text{Kp} = 91\text{--}93^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$, Ausbeute 62 % (in Acetonitril als Solvens 71 %), daneben Triphenylphosphinoxid.



Acetoin und NaH geben in Äther mit (1) unter anschließendem Zusatz von Dimethylformamid bei Raumtemperatur in 48 Std. 2,5-Dihydro-2,3-dimethylfuran (4), $\text{Kp} = 104^\circ\text{C}$, Ausbeute 39 %, neben 49 % Triphenylphosphinoxid. Y ist eine aliphatische oder aromatische Gruppe, X kann O, N oder C sein; R^1 ist eine aliphatische, aromatische oder elektronenanziehende Gruppe, oder entfällt; R^2 ist eine aliphatische oder aromatische Gruppe oder Wasserstoff, R^3 ist C_6H_5 . / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2744 (1964) / -Ma. [Rd 131]

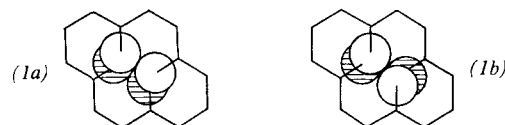
N,N-Dialkylhydroxylamine entstehen durch Michael-Addition von Hydroxylaminen an aktivierte CC-Doppelbindungen. Gemäß den Reaktionen (a) und (b) ergänzten *A. A. R. Sayigh, H. Ulrich und M. Green* die bisher unbefriedigenden Synthesemethoden für N,N-Dialkylhydroxylamine. Die Hydroxylamin-hydrochloride ($+\text{Na}_2\text{CO}_3$) werden bei Normal-



temperatur, gelöst in H_2O oder CH_3OH , in 30 min mit der zutropfenden Lösung der Vinylkomponente umgesetzt. Bei-

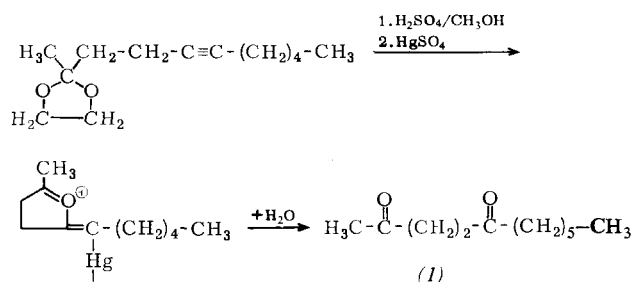
spielen: (a): $\text{R} = 2\text{-Pyridyl}$ (Ausb. 79 %), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (49 %); (b): $\text{R} = 2\text{-Pyridyl}$ (61,5 %), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (88,5 %). Nach (a) und (b) lassen sich mit Divinylsulfon Bis-(2-N-methylhydroxylaminoäthyl)-sulfon, $(\text{H}_3\text{C}-\text{NOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$, $\text{Fp} = 166\text{--}167^\circ\text{C}$ (Ausb. 74 %), bzw. 4-Hydroxytetrahydro-1,4-thiazin-1,1-dioxyd, $\text{HON}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$, $\text{Fp} = 192$ bis 193°C (85,5 %), gewinnen. / *J. org. Chemistry* 29, 2042 (1964) / -Jg. [Rd 116]

[14]-Annulen tritt in zwei Konformationsisomeren auf, (1a) und (1b). So schließen *Y. Gaonis und F. Sondheimer* aus zwei scharfen NMR-Signalen bei $\tau = 4,42$ (1a) bzw. 3,92 ppm (1b). Die Isomeren lassen sich sogar an AgNO_3 -überzogenem



Kieselgel dünn-schichtchromatographisch trennen und zeigen auch etwas intensitätsverschiedene UV-Spektren (Maxima bzw. Schultern bei 317 sowie $378\text{--}380 \text{ m}\mu$). Das Gleichgewicht (1a) \rightleftharpoons (1b) ist temperaturabhängig: 5,6:1 (30°C); 4,6:1 (80°C). In Kristallen findet man röntgenographisch bei 20°C nur eine Molekülform, wohl die zentrosymmetrische (1a). In frischen Lösungen kann man die Gleichgewichtseinstellung z. B. UV-spektroskopisch verfolgen. / *Proc. chem. Soc. (London)* 1964, 299 / -Jg. [Rd 161]

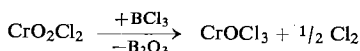
1,4- und 1,5-Diketone können aus unsymmetrisch substituierten Acetylenen synthetisiert werden, die in γ - oder δ -Stellung eine Carbonylgruppe tragen, wie *G. Stork und R. Borch* berichten. Die durch HgSO_4 katalysierte Wasseranlagerung an die Dreifachbindung wird durch den Nachbargruppeneffekt der Carbonylgruppe so gelenkt, daß quantitativ 1,4- bzw. 1,5-Diketone entstehen. Undecan-2,5-dion (1) wurde in



einer Gesamtausbeute von 40 % synthetisiert. Die Hydratation des Undec-6-en-2-yn-1-ons verläuft über einen Quasi-Sechsering und liefert ausschließlich Undecan-2,6-dion. Die Bildung der 1,5-Diketone verläuft wesentlich langsamer als die Bildung der 1,4-Diketone. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 935 (1964) / -Re. [Rd 90]

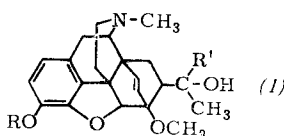
Die emissionspektrometrische Analyse mit Laser-Anregung im Pulsbetrieb studierten *E. F. Runge, R. W. Minck und F. R. Bryan*. An Stelle der sonst verwendeten Funken oder Flammen bewirkt der Laserstrahl die Verdampfung und Anregung des zu analysierenden Materials. Bei den einzelnen Laser-Impulsen werden Energien von 50–75 MJoule in 15–20 nanosec frei. Die Lichtstromdichte in der Nähe einer optischen Abbildung liegt über $10^{13} \text{ Watt/cm}^2$. Ein wesentlicher Fortschritt besteht darin, daß auch Nichtleiter analysiert werden können; ferner kann sich das Analysenmaterial zum Beispiel im Vakuum oder in inerte Atmosphäre befinden. Die Genauigkeit quantitativer Analysen liegt bisher bei etwa 5 %. / *Spectrochim. Acta* 20, 733 (1964) / -Hz. [Rd 58]

Eine einfache Darstellungsmethode für Chromoxydtrichlorid fanden R. B. Johannesen und H.-L. Krauß. CrOCl_3 entsteht nach



in siedendem BCl_3 (+13 °C) bei gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff. Aus dem Reaktionsgemisch werden BCl_3 und restliches CrO_2Cl_2 durch Hochvakuumdestillation abgetrennt, anschließend sublimiert man CrOCl_3 an einen Kühlfinger (-30 °C). So konnte eine homöopolare Cr(V)-Verbindung erstmals in guter Ausbeute (2 g = 50 %) gewonnen werden. / Chem. Ber. 97, 2094 (1964) / -Gn. [Rd 165]

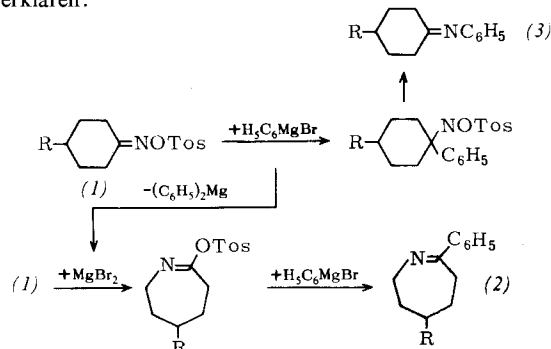
Alkoholische Derivate von Tetrahydro-6,14-endoätheno-thebain mit überragender analgetischer Wirkung hat R. E. Lister untersucht. Während das Opiumalkaloid Thebain selbst keine therapeutische Aktivität besitzt, zeigen einige Tetrahydro-6,14-endo-ätheno-Derivate Wirkungen, welche die des Morphins weit überragen. Die Derivate von (1) haben die beste analgetische Wirkung (Morphin = 1): 2060 (1a), 5330



- (1a), R = H, R' = n-Propyl
 (1b), R = COCH₃, R' = n-Propyl
 (1c), R = H, R' = CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃

(1b) und 7800 (1c), während die Toxizität (an Ratten) nur um das 10,8-, 16,7- bzw. 27,5-fache gestiegen ist. Die Verbindungen weisen also einen wesentlich günstigeren therapeutischen Index auf. / J. Pharmacy Pharmacol. 16, 364 (1964) / -De. [Rd 68]

Die Reaktion von Oxim-tosylaten mit Phenylmagnesiumbromid untersuchten R. E. Lyle und St. S. Palosi. Da die Tosylgruppe im Gegensatz zum Oxim-Wasserstoff gegen das Grignardreagens stabil ist, werden Nebenreaktionen vermieden; unter Umlagerung entstehen Schiffsche Basen in Ausbeuten von etwa 80 %. - Die Bildung von 5-tert. Butyl-2-phenyl-1-azacyclohepten (2) (60 %) und 4-tert. Butylcyclohexanonanil (3) (20 %) aus 4-tert. Butylcyclohexanonoxim-tosylat (1) und Phenylmagnesiumbromid ist folgendermaßen zu erklären:



Daß die Lewis-Base MgBr_2 die Umlagerung des Oxims katalysiert, konnte durch Umlagerung des Benzophenonoxim-tosylats mit MgBr_2 in Äther bewiesen werden. / Chem. Engng. News 42, Nr. 16, S. 45 (1964) / -Re. [Rd 91]

LITERATUR

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Band XXI. Herausgeg. v. L. Zechmeister. Springer-Verlag, Wien 1963. 1. Aufl., VII, 362 S., 14 Abb., geb. DM 76.-.

Das hohe Niveau der früheren Beiträge wird auch in diesem Band [1] gewahrt. W. Oroschnik und A. D. Mebane behandeln die Chemie der „Polyene Antifungal Antibiotics“. Da alle diese Verbindungen Makrolide sind und sich auch biogenetisch nicht von diesen unterscheiden, wäre es besser, sie Polyen-Makrolide zu nennen, wodurch auch eine Verwechslung mit den Acetylen-Antibiotika wie Mycomycin vermieden würde. Die Konstitutionsaufklärung und die chemischen Eigenschaften der Tetracycline besprechen H. Muxfeldt und R. Bangert in einer ausführlichen Übersicht. Die nur kurz erwähnten Syntheseveruche sollen in einem späteren Beitrag eingehend behandelt werden. Als Anthracyclinone werden nach H. Brockmann, der den ersten zusammenfassenden Bericht über diese antibiotisch wirksamen Naturfarbstoffe gibt, Derivate des 7,8,9,10-Tetrahydro-5,12-tetracenchinons bezeichnet. Über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Rotenoide, besonders auch über die Klärung der absoluten Stereochemie dieser Verbindungen, referiert L. Crombie.

Die Kapitel von J. Bonner über die Biosynthese des Kautschuks und von L. Jaenicke und C. Kurtzbach über Folsäure und Folatenzyme gehen über den bisherigen Rahmen dieser Serie hinaus, denn hier werden hauptsächlich die enzymatischen Reaktionen behandelt. Obwohl das Interesse der Naturstoffchemiker an der Biochemie ständig wächst, möchte der Referent bezweifeln, ob eine Ausweitung des Stoffes in dieser Richtung für die zukünftigen Bände vorteilhaft ist.

Das Studium des 21. Bandes wird auch dem der Naturstoffchemie Fernerstehenden großen Gewinn bringen. Es wäre

[1] Vgl. Angew. Chem. 75, 179 (1963).

schön, wenn sich der Verlag entschließen könnte, die Formeln mit arabischen Ziffern zu bezeichnen.

H. Grisebach [NB 246]

Methods in Carbohydrate Chemistry. Herausgeg. v. R. L. Whistler, R. J. Smith, J. N. BeMiller und M. L. Wolfrom. Vol. IV: Starch. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XVI, 335 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 13.50.

Die Chemie der Stärke wird durch die Unterschiede je nach Herkunft, durch die Zusammensetzung aus zwei Polysacchariden und durch die zahlreichen Begleitsubstanzen kompliziert. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß in den „Methoden der Kohlenhydrat-Chemie“ [1] ein Band über die Stärke herausgegeben wurde. 61 Autoren behandeln das Gebiet in 6 Kapiteln: 1. Herstellung der Stärke und ihrer Fraktionen; 2. Chemische Analysen; 3. Physikalische Analysen; 4. Mikroskopie; 5. Abbaureaktionen; 6. Derivate und Modifikationen (Oxydationsprodukte).

Ein großer Vorteil des Buches besteht darin, daß die einzelnen Abschnitte von Sachkennern geschrieben wurden, und daß die Vorschriften ohne weitere Literatur nachgearbeitet werden können. Die Teilung in sehr kleine Beiträge hat aber auch Nachteile, die nicht zu übersehen sind: Es entsteht zwangsläufig ein Mangel an Objektivität, da - verständlicherweise - jeder Autor seine Methode in den Vordergrund stellt. Dies führt z. B. dazu, daß ebenso wie im Band über Cellulose deutsche Autoren kaum zitiert werden, auch wenn es sachlich notwendig wäre. Der zahlreichen Autoren wegen leidet auch die Einheitlichkeit. So wird in manchen Fällen nur Stärke besprochen, in anderen nur Amylose oder Amylopek-

[1] Zur Besprechung von Bd. II siehe Angew. Chem. 75, 1142 (1963).