

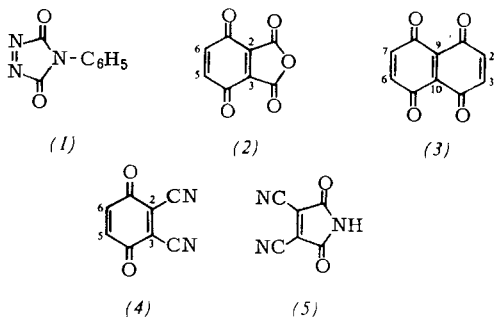
1,3-Diketone erhalten. Aus (1) entsteht 2-(o-Nitrophenylacetyl)-cyclohexanon. Mit Ausnahme des Diketons aus (2) kristallisieren die Produkte gut. Alle Produkte geben die FeCl_3 -Reaktion auf enolisierbare Verbindungen und zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische, stark ins langwellige verschobene Bande einer chelatisierten Carbonylgruppe. Bei der Reduktion mit SnCl_2 in Äther bilden sich in der Hauptsache Indole, nachgewiesen durch Analyse, Zimtaldehydreaktion und UV-Spektrum. Durch Kondensation der durch Reduktion der Nitrogruppe entstehenden aromatischen Aminogruppe mit der δ -ständigen Carbonylgruppe können sich als Nebenprodukte die isomeren Benzazepine bilden, die sich quantitativ und präparativ an Kieselsäulen (Chloroform/Essigester) trennen lassen. Die Azepine enthalten eine vinylloge, zum aromatischen Ring konjugierte Säureamidstruktur, wodurch ihr UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ m}\mu$) erklärlich wird. Die Reduktion von 2-(2-Oxocyclohexyl)-indol mit NaBH_4 oder Raney-Nickel ergibt Alkohole mit wechselndem cis-trans-Verhältnis. Durch Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak oder Methylamin erhält man die entsprechenden prim. bzw. sek. Amine. Umsetzung von 2-(2-Aminocyclohexyl)-indol mit Benzaldehyd führt in glatter Reaktion zum 3,4-Tetramethylen-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-5H-pyrido [4,3-b] indol. Aus 2-(2-Methylaminocyclohexyl)-indol und Bromessigester erhält man 2-(N-Äthoxycarbonylmethyl-N-methyl-2-aminocyclohexyl)-indol, das zur Säure verseift werden kann. Die Cyclisierung bei 110°C mit Polyphosphorsäure liefert eine basische Verbindung, deren UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ m}\mu$) dem des Indol-3-aldehyds und des 3-Acetylindols entspricht. Möglicherweise bildet sich also unter Wasseraustritt und Kondensation mit der 3-Stellung des Indols ein neuer siebengliedriger Ring, womit ein Teilgerüst der Iboga-Alkaloide totalsynthetisch aufgebaut worden wäre.

48

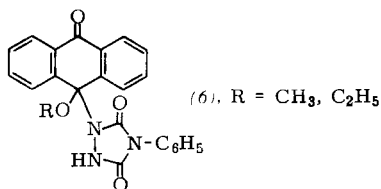
Reaktionsfähigkeit von Dienophilen und Fähigkeit zur Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

J. Sauer und B. Schröder, München

In präparativen und kinetischen Versuchen wurden die Dienophile (1)–(5) studiert. (1) übertrifft bei der Addition an trans,trans-1,4-Diphenylbutadien, 2-Chlorbutadien und Hexachlorbutadien das Tetracyanäthylen in der Reaktions-



geschwindigkeit (RG) um einen Faktor von 10^2 – 10^4 in den RG-Konstanten (20°C , Dioxan). Die Diels-Alder-Addukte von (1) an 9,10-Dialkoxyanthracene zerfallen bei 20°C in 10^{-3} M Lösung teilweise in die Komponenten. In Gegenwart von Säurespuren gehen sie in guten Ausbeuten in Anthronderivate (6) über. (2) und (4) nehmen Isopren, 2,3-Dimethyl-



butadien und Cyclopentadien an der stärker aktivierten 2,3-Doppelbindung auf, (3) lagert die Diene an der zentralen 9,10-Doppelbindung an. Mit Butadien reagiert (2) ebenfalls an der 2,3-Bindung, dagegen erhält man mit (3) ein 1:1-Addukt (Anlagerung an die 9,10-Bindung) neben einem 2:1-Addukt (Anlagerung an die 2,3- und 6,7-Bindung).

Kinetisch übertreffen (2) und (5) bei der Diels-Alder-Addition an 2,3-Dimethylbutadien, Anthracen und 2-Methylbutadien das Tetracyanäthylen teilweise beträchtlich, während (4) dem Tetracyanäthylen unterlegen ist.

Zwischen der Reaktionsfähigkeit der Dienophile (2), (4), (5) und Tetracyanäthylen und der Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen dieser Verbindungen mit Hexamethylbenzol, Durol, Pyren, Naphthalin und Anisol ist kein klarer Zusammenhang zu erkennen.

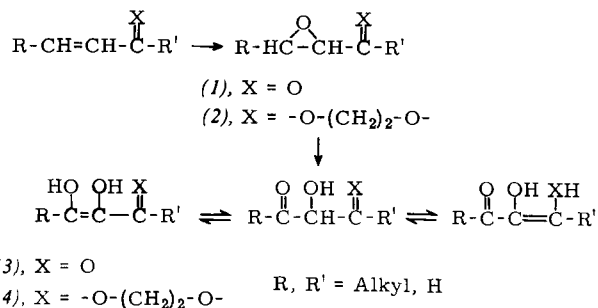
49

Eine neue, allgemeine Synthese für Reduktone und ihre „Ketale“

K. Schank und D. Wessling, Saarbrücken

Ac-Reduktone [1] wurden bisher durch Reduktion von 1,2,3-Triketonen oder durch Austausch von Halogen, Acyloxy- oder Diazogruppen in α -monosubstituierten β -Dicarbonyl-Verbindungen oder β -monosubstituierten α -Dicarbonyl-Verbindungen gegen die Hydroxygruppe gewonnen. Wir fanden jetzt eine oxydative Reduktions-synthese. Es gelang uns, die Acyloxirane (1) oder ihre Ketale (2), die leicht aus α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen bzw. ihren Ketalen durch Epoxydation zugänglich sind, zur Reduktionstufe (3) zu oxydieren.

Als Oxydationsmittel benutzten wir Dimethylsulfoxyd/Bortrifluorid [2] und konnten die freien Reduktone (3) und ihre „Ketale“ (4) in Ausbeuten von 21 bzw. 15–25% erhalten. Die Verbindungen (4) sind in reinem Zustand – sogar in wässriger Lösung – bei Abwesenheit von Säure längere Zeit stabil.



[1] H. von Euler u. B. Eistert: Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate. Enke, Stuttgart 1957.

[2] Th. Cohen u. T. Tsuji, J. org. Chemistry 26, 1681 (1961).

50

Stereoselektive Wittig-Reaktionen

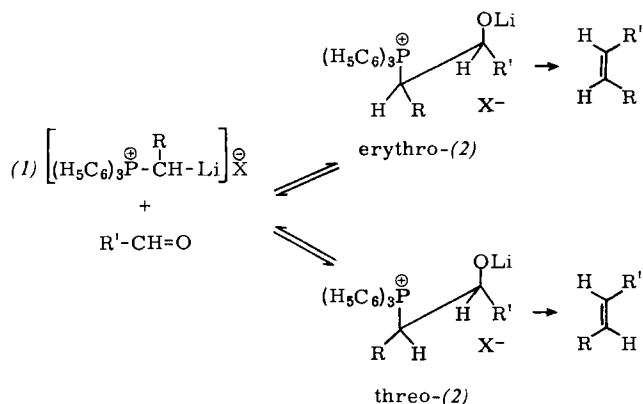
M. Schlosser und K. F. Christmann, Heidelberg

Cis-selektive Wittig-Reaktionen kommen durch kinetische Kontrolle zustande: Das Phosphorylid-LiX-Addukt (1) reagiert häufig mit einem Aldehyd überwiegend zum erythro-Betain-LiX-Addukt (2); dieses muß rasch und ohne vorher zu threo-(2) zu isomerisieren in das cis-Olefin umgewandelt werden [1]. Unter thermodynamischer Kontrolle verlaufen die Olefinierungen trans-selektiv: Wenn sich das Gleichgewicht zwischen erythro-(2) und threo-(2) schnell einstellt, die Olefine aber nur langsam entstehen, bildet sich bevorzugt das stabilere trans-Olefin [2].

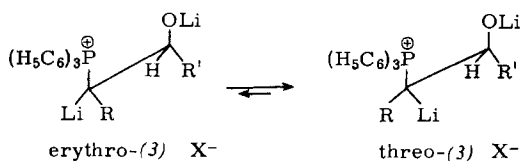
[1] L. D. Bergelson u. M. M. Shemyakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 250 (1964).

[2] H. O. House u. G. R. Rasmusson, J. org. Chemistry 24, 4278 (1961).

Beide Prinzipien lassen sich allerdings nur gelegentlich mit Erfolg anwenden. Wir fanden, daß trans-Olefine in hohen Aus-



beuten entstehen, wenn man die Betain-LiX-Addukte (2) noch einmal mit Phenyllithium behandelt. Die resultierenden Derivate (3), die zugleich P-O-Betain- und P-C-Ylid-Charakter haben, gehen äußerst rasch ineinander über, und das Gleichgewicht liegt überwiegend auf der Seite der threo-Form.



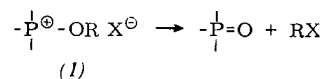
Durch $Li^+ \rightarrow H^+$ -Austausch entsteht aus threo-(3) threo-(2) und daraus das trans-Olefin. Das trans/cis-Verhältnis im Produkt ist meist größer als 95:5.

51

Die Alkylierung von Phosphinchalkogeniden und Phosphinylamiden

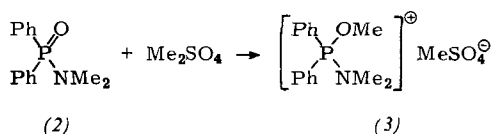
A. Schmidpeter, Barbara Wolf und Krista Düll, München

Verbindungen mit Alkoxyphosphonium-Struktur (1) treten bei einigen Reaktionen (Michaelis-Arbusow-Reaktion, Pistchimuka-Reaktion, Phosphinoxydation mit Dialkylperoxyden u.a.) als instabile Zwischenstufen auf. Sie zerfallen unter kationischer Übertragung des Alkylrestes und Bildung des Phosphinoxyds.

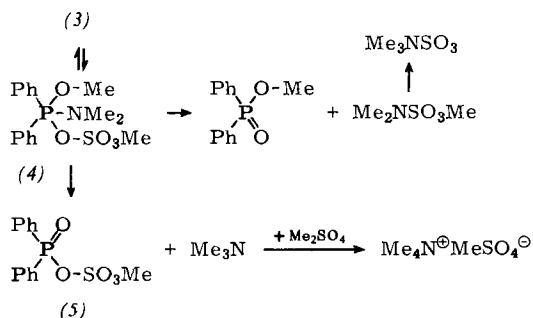


In Umkehrung der Zerfallsreaktion konnten stabile Vertreter der Verbindungsklasse (1) durch Alkylieren von Phosphinoxyden erhalten werden. Aus Triphenylphosphinoxyd entstehen mit Dimethylsulfat und PF_6^- oder $SbCl_6^-$ oder direkt mit Trialkyloxoniumsalzen Triphenyl-alkoxy-phosphoniumsalze. Ihre Stabilität hängt vom Anion, aber auch vom Alkylrest ab. Triphenylphosphinsulfid reagiert analog und liefert die sehr beständigen Triphenyl-alkylthio-phosphoniumsalze $Ph_3PSR^+ X^-$.

Bei der Umsetzung von Diphenylphosphinyldimethylamid (2) mit Dimethylsulfat entsteht (nach Auskunft der 1H -NMR-Spektren) zunächst unter Methylierung des Sauerstoffs das Diphenyl-dimethylamino-methoxyphosphonium-methylsulfat (3).

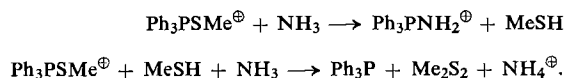


Daraus bilden sich dann Trimethylaminschwefeltrioxyd, Tetramethylammonium-methylsulfat, Methyl-diphenylphosphinat und wahrscheinlich Diphenylphosphinyl-methylsulfat (5). Es wird angenommen, daß die Bildung dieser Produkte über eine mit (3) im Gleichgewicht stehende pentakovalente Form (4) verläuft.



Alle Produkte wurden isoliert bis auf (5), das beim Aufarbeiten zu Diphenylphosphinsäure hydrolysierte.

Die Methylierung des Diphenylthiophosphinyl-dimethylamids bleibt auf der Stufe des Amino-methylthiophosphonium-Ions stehen. — Die Ammonolyse von Triphenylmethylthiophosphonium-Salzen verläuft nach



53

Mischkristallbildung von Lithiumindiumoxyd mit Magnesiumoxyd und ein Beitrag zur „Gadoliummecke“

H. Schwarz und D. Bommert, Karlsruhe

$LiInO_2$ kristallisiert durch die geordnete Verteilung der Li- und In-Ionen mit einer tetragonalen Überstruktur des NaCl-Gitters. Alle Versuche, $LiInO_2$ in einer kubischen Form mit statistischer Verteilung der Kationen zu erhalten, blieben erfolglos. $LiInO_2$ bildet jedoch kubische Mischkristalle mit MgO . Bei von 1000 °C abgeschreckten Proben erstreckt sich der kubische Mischkristallbereich, in dem sich die Gitterkonstanten längs einer Vegard-Geraden ändern, von 0 bis etwa 95 Mol-% $Li_{0,5}In_{0,5}O$. Daran schließt sich ein Zweiphasengebiet von 95 bis etwa 99 Mol-% an, in dem die kubische und tetragonale Phase koexistent sind. Schließlich folgt ein sehr schmaler Mischkristallbereich mit tetragonaler Struktur. Die Mischkristallbildung ist temperaturabhängig; mit fallenden Temperaturen verschiebt sich die Grenze zwischen dem Gebiet der kubischen Mischkristalle und dem Zweiphasengebiet, unter Verbreiterung des letzteren, auf die MgO -reichere Seite des Systems (750 °C: 78 Mol-%; 675 °C: 72 Mol-%; 600 °C: 53 Mol-% $Li_{0,5}In_{0,5}O$).

Die sogenannte „Gadoliummecke“, d.h. das Auftreten einer Unstetigkeit beim Gd in der Abhängigkeit gewisser Eigenschaften der 3-fach positiven Lanthanidionen (Ln^{3+}) von der Ordnungszahl (OZ), ist heute gut gesichert. Kristallographische Daten isostruktureller Verbindungsreihen zeigen diese Unstetigkeit jedoch häufig nicht. Zum Beispiel findet man für zahlreiche Verbindungen [Ln_2O_3 (C-Typ), $Ln_2Sn_2O_7$, $LnVO_4$, $LnCrO_4$, $LnOCl$, LnF_3 , $LnOF$, Ln_2O_2S] keine Unstetigkeit des Zellvolumens beim Gd. Dagegen ergibt sich bei einigen anderen Verbindungen [z.B. LnN , $LnAs$, $LnSb$, LnC_2], in denen die Ln-Ionen einen besonders hohen Anteil am gesamten Gittervolumen haben, ein mehr oder weniger deutlicher Effekt. Daß ein hoher Anteil der Ln-Ionen am Gittervolumen allein aber nicht entscheidend für das Auftreten der Gadoliniummecke ist, ergibt sich daraus, daß auch bei den Verbindungen $SrO \cdot Ln_2O_3$ und $BaO \cdot Ln_2O_3$ [1] (rhombischer $CaO \cdot Fe_2O_3$ -Typ) ein deutlicher Knickpunkt beim Gd auftritt, wenn die

[1] H. Schwarz u. D. Bommert, Z. Naturforsch. 19b, 955 (1964).