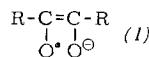


Aliphatische Semidione; Anwendung der Elektronenspinresonanz auf Konformationsprobleme

G. A. Russell, Ames, Iowa (USA)

GDCh-Ortsverband Marburg, am 10. Juni 1966

Aliphatische Semidione (1) können leicht durch basenkatalysierte Oxidation von cyclischen^[1], offenkettigen^[2] und bicyclischen Ketonen^[3], z.B. mit Sauerstoff, dargestellt werden.



Die acyclischen Semidione (1) mit R = CH₃ oder C₂H₅ treten in *cis*- und *trans*-Formen auf. Für (1) mit R = CH₃ beträgt das *cis-trans*-Verhältnis in Dimethylsulfoxid bei einem quartären Ammonium-Kation 5:95 bei 25 °C und 12:88 bei 90 °C^[4]. Bei Verwendung von Lithium als Kation liegt das

- [1] G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 86, 744 (1964).
- [2] E. T. Strom, G. A. Russell u. R. D. Stephens, J. physic. Chem. 69, 2131 (1965).
- [3] G. A. Russell u. E. R. Talaty, Science (Washington) 148, 1217 (1965); G. A. Russell u. K.-Y. Chang, J. Amer. chem. Soc. 87, 438 (1965).
- [4] G. A. Russell u. R. D. Stephens, J. physic. Chem. 70, 1320 (1966).

Semidion ausschließlich in der *cis*-Form vor; man erhält ein ESR-Spektrum mit Hyperfeinstruktur. Mit Kalium als Kation überwiegt in Dimethylsulfoxid die *trans*-Form, während in Dimethoxyäthan nur die *cis*-Form nachzuweisen ist. Die Bildungsweise von Semidionen aus substituierten Cyclohexanonen und Dekalonen kann Aussagen über die Konformationen der entstehenden Produkte liefern. Außerdem kann man bei 3-Oxosteroiden und 3-Dekalonen aus der Häufigkeit des Angriffs an C-2 und/oder C-4 auf die Konformation des Ausgangsstoffs schließen. Wir fanden, daß beim 2-Oxo-9-methyl-*cis*-dekalin und beim 2-Oxo-10-methyl-*cis*-dekalin – im Gegensatz zu den normalen Steroiden mit *cis*-verknüpften Ringen A und B – die Methylgruppe axial zum sauerstofftragenden Ring steht.

Durch Oxidation von Cyclohexanonen, die in 4-Stellung substituiert sind, entstehen 4-substituierte Cyclohexan-1,2-semidione, die bei 25 °C in Halbsessel-Konformation vorliegen^[5]. Dabei bilden sich die Konformeren mit den Substituenten in axialer und äquatorialer Stellung in unterschiedlichem Ausmaß. Bei 25 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante für 4-Methylcyclohexan-1,2-semidion etwa 5 (zugunsten der Form mit äquatorialem Substituenten).

Das Ausmaß der reversiblen Konformationsänderung bei 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexan-1,2-semidion wurde zwischen –50 und +80 °C anhand der Linienverbreiterung untersucht (E_A = 3,3 ± 0,5 kcal/mol, ΔS[‡] = 5,9 ± 3 cal/grad·mol).

[VB 18]

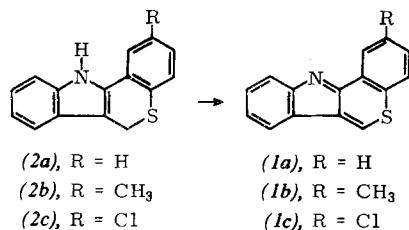
- [5] E. R. Talaty u. G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 87, 4867 (1965).

RUNDSCHEAUF

Zur einfachen Bestimmung der D₂O-Konzentration in Wasser nutzten J. Cabicar und F. Einhorn die unterschiedliche Löslichkeit von Kupfersulfat in D₂O und H₂O aus. Man stellt mit einem Überschuß an wasserfreiem Kupfersulfat gesättigte Lösungen in H₂O und dem H₂O/D₂O-Gemisch her, die man differentiell spektralphotometrisch vergleicht. Bei 650 mμ ist die Extinktionsdifferenz der gesättigten H₂O- bzw. H₂O/D₂O-Lösungen am größten (ΔE = 0,7). Es besteht eine einigermaßen lineare Beziehung zwischen ΔE und der D₂O-Konzentration, so daß Gehaltsbestimmungen mit einer Genauigkeit von über 0,5% in allen Konzentrationsbereichen durchgeführt werden können. / Z. Naturforsch. 21a, 504 (1966) / –Bu.

[Rd 541]

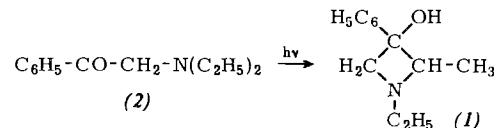
[1]Benzothiopyrano[4,3-b]indole, eine neue Gruppe von Pseudoazulenonen (heterocyclische iso-π-elektronische Analoge zu Azulenonen) synthetisierten N. P. Buu-Hot, A. Croisy, A. Ricci, P. Jaquignon und F. Pépin. Bei Dehydrierung von Verbindungen des Typs (2) mit Pikrinsäure in siedendem Alkohol entstehen leicht [1]Benzothiopyrano[4,3-b]indole (1). (1a) ist ein Iso-π-elektronen-Analoge von 2,3;7,8-Dibenzazulen.



Die Konstitution der neuen Verbindungen ist durch NMR-Spektren gesichert. Die Verbindungen (1) sind außerdem Strukturanalogen carcinogener Benz[c]acridine. / Chem. Commun. 1966, 269 / –Ma.

[Rd 526]

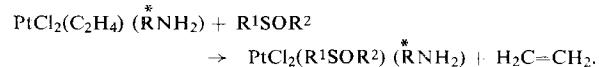
Über die Synthese von Azetidin-3-olen berichten R. A. Clasen und S. Searles jr. Azetidin-3-ole (1) lassen sich leicht durch UV-Bestrahlung von β-Dialkylamino-ketonen erhalten. So liefert die Photocyclisierung von N,N-Diethyl-phenacylamin (2) 1-Äthyl-2-methyl-3-phenylazetidin-3-ol, K_p = 72–73 °C/0,05 Torr. Analog geben N,N-Dimethyl- und N,N-Diisopropyl-phenacylamin 1-Methyl-3-phenylazetidin-3-ol bzw. 2,2-Dimethyl-1-isopropyl-3-phenylazetidin-3-ol (Ausb.: 26 bzw. 9 bzw. 22%). In jedem Fall entstehen als Nebenprodukte Acetophenon und das Trimere des zu erwartenden Imins. Die Reaktion ist das erste Beispiel für Azetidin-Synthesen durch C–C-Ringschluß.



/ Chem. Commun. 1966, 289 / –Ma.

[Rd 522]

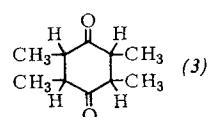
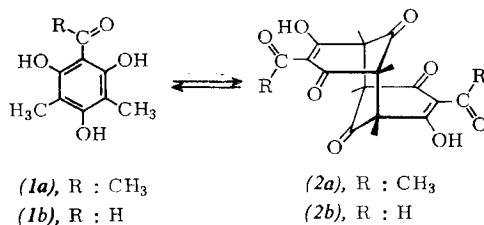
Über die Spaltung von Äthyl-p-tolylsulfoxid in optische Antipoden berichten A. C. Cope und E. A. Caress. Die Reaktion von (+)- oder (–)-*trans*-(Äthylen)(α-methylbenzylamin)-platin(II)-dichlorid mit Äthyl-p-tolylsulfoxid in CH₂Cl₂ gibt jeweils zwei diastereoisomere *trans*-(Äthyl-p-tolylsulfoxid)(α-methylbenzylamin)-platin(II)-dichloride. Diese Komplexe werden fraktioniert aus CH₂Cl₂/Benzol/Pentan gefällt. Die Zersetzung mit wäßrigem NaCN liefert (–)-Äthyl-p-tolylsulfoxid, [α]_D²⁵ = –203,6°, und die (+)-Verbindung, [α]_D²⁵ = +203,2°.



/ J. Amer. chem. Soc. 88, 1711 (1966) / –Ma.

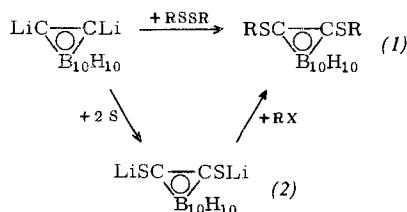
[Rd 521]

Einen neuen Typ von Phenol-Dehydrogenierung beobachteten *H. Davies, H. Erdman und M. Nilsson* beim (2,4,6-Trihydroxy-3,5-dimethylphenyl)-methylketon (*1a*), das bei der Oxidation mit FeCl_3 in Alkohol das Dimerisationsprodukt (*2a*), $\text{Fp} = 270\text{--}273^\circ\text{C}$, Ausb. 85 %, liefert. (*2a*) bildet bei katalytischer Hydrierung oder mit $\text{Zn}/\text{Essigsäure}$ die Ausgangsverbindung (*1a*) zurück; eine Oxidation mit H_2O_2 liefert Tetrahydroduroochinon (*3*) (Ausb. 18 %). Die Oxidation von 2,4,6-Trihydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd mit FeCl_3



führt zum Dimerisationsprodukt (*2b*), $\text{Fp} = 278\text{--}282^\circ\text{C}$ (Zers.) (Ausb. ca. 70 %), der mit $\text{Zn}/\text{Essigsäure}$ wieder den Aldehyd (*1b*) gibt. Nach den Spektren sind (*2a*) und (*2b*) dimere enolisierte β -Tricarbonylverbindungen. / Tetrahedron Letters 1966, 2491 / -Ma. [Rd 525]

Carboran-bis(thioäther) (*1*), die ersten Verbindungen mit Carboran-Schwefel-Bindungen, synthetisierten *H. D. Smith jr., C. O. Obenland und S. Papetti* aus Dilithium-*o*- oder *m*-carboran und organischen Disulfiden sowie aus dem gleichen Ausgangsmaterial mit Schwefel über das Zwischenprodukt (*2*), das anschließend mit Halogenalkanen den Thioäther (*1*) ergibt.

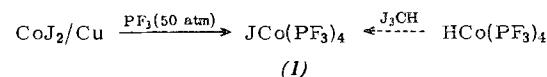


Durch Hydrolyse von (*2*) entsteht das Dithiol. Es lassen sich auch bor-substituierte Mono-, Di- und Tribromcarborane einsetzen. Beispiele: *o*-Carboran-1,2-bis(methylthioäther), $\text{Fp} = 101\text{--}102^\circ\text{C}$; 1,2-Bis(mercaptopo)-o-carboran, $\text{Fp} = 265\text{--}267^\circ\text{C}$; *m*-Carboran-1,7-bis(äthylthioäther), $\text{Kp} = 114^\circ\text{C}/0,1$ Torr. Im Gegensatz zu der leichten Metallierung von Dialkyl- oder Aryl-alkyl-sulfiden wird bei der Reaktion von *o*-Carboran-1,2-bis(methylthioäther) mit Lithiumbutyl die Carboran-S-Bindung gespalten. Man erhält Dilithiumcarboran und Butyl-methylsulfid. Die Thioäther bilden keine Additionsverbindungen mit Chlor oder Brom. / Inorg. Chem. 5, 1013 (1966) / -Kr. [Rd 539]

N-Acetyl-L-histidin, die erste natürlich vorkommende acetylierte basische Aminosäure, isolierten *Y. Kuroda und T. Ikoma* aus Froschherzen. Die Autoren reinigten die Verbindung durch Chromatographie an Dowex-50-X8 mit Pyridin/Acetat-Puffer ($\text{pH} = 3,1$) und präparative Papierchromatographie. Aus 300 Herzen des Ochsenfrosches (*Rana catesbeiana*) wurden 30 mg einer kristallinen Substanz erhalten, die durch ihr chromatographisches und spektroskopisches Verhalten und Vergleiche mit authentischem Material als *N*-Acetyl-L-histidin identifiziert wurde. Es ist die dritte natürlich vorkommende *N*-acetylierte Aminosäure. / Science (Washington) 152, 1241 (1966) / -De. [Rd 559]

Ein Enzym, das Thiol-Disulfid-Wechselwirkungen in Proteinen katalysiert, haben *F. de Lorenzo et al.* aus Rinderleber-Mikrosomen 960-fach angereichert. Das Enzym katalysiert entweder die Renaturierung eines Proteins, dessen Disulfidbrücken reduktiv gespalten waren, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, oder die Wiederherstellung der ursprünglichen Anordnung der Disulfidbrücken in einem statistisch verbrückten Protein. Als Testsubstrat dienten Ribonuclease und der Trypsin-Inhibitor aus Sojabohnen. Bei der Elektrophorese in Stärke- und Polyacrylamidgel erscheinen zwei enzymatisch aktive Banden, die sich nach Reduktion und Alkylierung vereinigen. Das Molekulargewicht wurde zu 42000 bestimmt; im Molekül sind drei Cysteinreste vorhanden. / J. biol. Chemistry 241, 1562 (1966) / -Hö. [Rd 553]

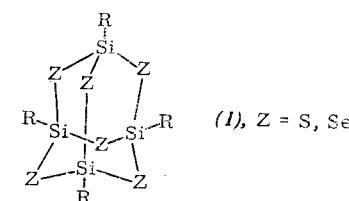
Jodo-tetrakis(trifluorophosphin)kobalt(I) (*1*) beschreiben *Th. Kruck und W. Lang*. Ein Gemenge von wasserfreiem Kobalt(II)-jodid und Kupferpulver bildet bereits bei niedrigen PF_3 -Drucken das kristalline, braune Jodo-tetrakis(trifluorophosphin)kobalt(I), das auch durch Jodierung von Tetrakis(trifluorophosphin)kobalt(I)-hydrid mit Jodoform zugänglich ist.



Die sehr flüchtige, luftrömpelndliche Verbindung (*1*) ist ein nur in unpolaren Solventien unzersetzt löslicher Nichtelektrolyt, der ab 7°C unter völliger PF_3 -Entbindung in eine hellbraune instabile und röntgenamorphe Substanz zerfällt, bei der es sich offensichtlich um das noch unbekannte Kobalt(I)-jodid handelt.

$\text{JCo}(\text{PF}_3)_4$ ist eine wichtige Ausgangssubstanz zur Darstellung weiterer Trifluorophosphin-Komplexe des Kobalts. Mit Triphenylphosphin liefert es das thermisch und chemisch weitaus beständigeres Disubstitutionsprodukt $\text{JCo}(\text{PF}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, das sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Äther unzerstetzt löst. Die Reduktion mit Kaliumamalgam führt zum luftstabilen Salz $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$, aus dem Säuren das flüchtige Hydrid $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ freisetzen. Dieses ist an Luft stabil und löst sich in polaren und unpolaren organischen Solventien, $\text{Fp} = 174\text{--}175^\circ\text{C}$; ab 193°C tritt Dunkelfärbung und Zersetzung ein. Eine Substitution mit Triphenylphosphin ist erst bei 135°C möglich. / Z. anorg. allg. Chem. 343, 181 (1966) / -Sch. [Rd 535]

Tetraalkyl-tetrasilicium-hexachalkogenide mit Adamantan-Struktur (*1*), eine neue Klasse von Verbindungen, stellten *J. A. Forstner und E. L. Muetterties* dar. Methylsilan liefert mit H_2S oder H_2Se bei 200°C bzw. 400°C $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{S}_6$ bzw. $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{Se}_6$. $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{S}_6$ ist in Pentan, Chloroform und Benzol gut, in Acetonitril und Alkohol mäßig löslich, schmilzt bei 272°C und zeigt im Protonenresonanz-Spektrum (in CDCl_3) nur ein Signal. $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{Se}_6$ lässt sich durch Sublimation reinigen; es schmilzt bei 283°C und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ebenfalls ein Signal.



Die Darstellung entsprechender Äthyl-Derivate gelingt nicht mit Äthylsilan, sondern nur mit Äthyltrichlorsilan, das in Gegenwart metallischen Aluminiums mit Thiolen oder Selenolen umgesetzt wird. Sämtliche Verbindungen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. / Inorg. Chem. 5, 552 (1966) / -Sch. [Rd 536]