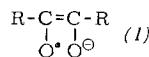


Aliphatische Semidione; Anwendung der Elektronenspinresonanz auf Konformationsprobleme

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).

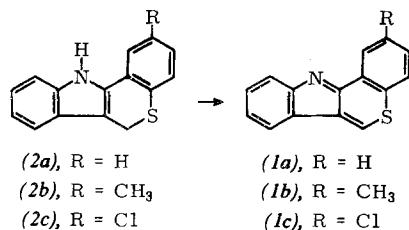
Das Ausmaß der reversiblen Konformationsänderung bei 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexan-1,2-semidion wurde zwischen -50 und +80 °C anhand der Linienverbreiterung untersucht (E_A = 3,3 ± 0,5 kcal/mol, ΔS[#] = 5,9 ± 3 cal/grad·mol). [VB 18]

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

RUNDSCHEAUF

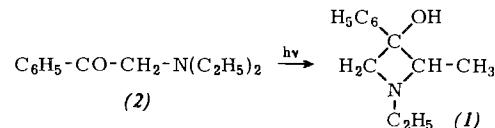
Zur einfachen Bestimmung der D₂O-Konzentration in Wasser nutzten J. Cabicar und F. Einhorn die unterschiedliche Löslichkeit von Kupfersulfat in D₂O und H₂O aus. Man stellt mit einem Überschuß an wasserfreiem Kupfersulfat gesättigte Lösungen in H₂O und dem H₂O/D₂O-Gemisch her, die man differentiell spektralphotometrisch 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 Azulenon) synthetisierten N. P. Buu-Hot, A. Croisy, A. Ricci, P. Jaquignon und F. Périm. 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.



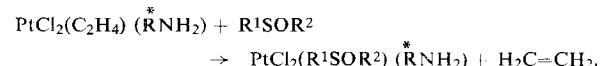
Die Konstitution der neuen Verbindungen ist durch NMR-Spektren gesichert. Die Verbindungen (*1*) sind außerdem Strukturanalogen carcinogener Benz[c]acridine. / Chem. Commun. 1966, 269 / -Ma. [Rd 526]

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, Kp = 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]