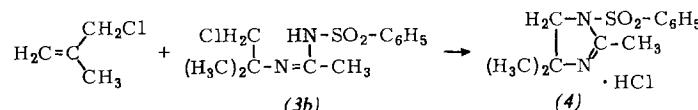
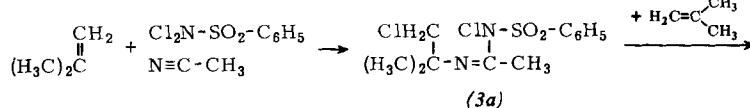


die durch Hydrolyse in Amide (2) übergeführt werden können. Die Addition in Gegenwart von Wasser verläuft glatter und mit besseren Ausbeuten.

Verwendet man an Stelle von Olefinen α,β -ungesättigte Säuren ($R' = CO_2H$), so erhält man mit Chlor in wäßrigem

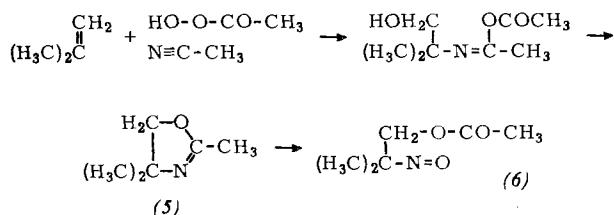


Acetonitril und folgender Hydrolyse β -Amino- α -hydroxy-carbonsäuren in Ausbeuten bis zu 70% (z. B. Isoserin, Isothreonin, Isoallothreonin, Isohydroxyvalin).

Eine gekoppelte Addition tritt auch mit N,N -Dichlor-benzolsulfonamid an Stelle von HOCl oder Cl_2 ein. Die auf diese Weise entstehenden Amidine (3b) gehen zum Teil spontan, z.T. durch Erhitzen in Lösungsmitteln, z.T. mit Basen in Imidazolin-hydrochloride (4) über (Ausbeuten: 30 bis 90%).

Olefins und Nitril kann man in weiten Grenzen variieren, an Stelle von N,N -Dichlor-benzolsulfonamid auch seine ring-substituierten Analoga oder N,N -Dichlor-methansulfonamid verwenden. Auch N,N' -Dichlor-carbonsäureamide lassen sich, soweit sie beständig sind, anwenden. Nur ein Chloratom beteiligt sich an der Additionsreaktion, das zweite wird für eine Chlorierung des Olefins in Allylstellung verbraucht. Aus dieser Beobachtung lässt sich eine Methode zur Chlorierung von Olefinen in Allylstellung entwickeln.

Olefine vom Typ des Isobutens lassen sich auch mit Nitrilen und Peressigsäure umsetzen, wobei über Oxazoline, z. B. (5), hinweg aliphatische tertiäre Nitrosoverbindungen, z.B. (6), entstehen.



Da auch diese Nitrosoverbindungen von Peressigsäure weiteroxidiert werden, müssen definierte Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Der Reaktionsverlauf ist durch eingehende Versuche bewiesen.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen, am 21. September 1966, und Colloquium der Chemischen Werke Hüls, Marl, am 23. September 1966] [VB 27]

Sesquiterpenoide mit zehngliedrigem Ring

Von F. Šorm^[*]

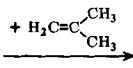
Die derzeitigen Untersuchungen der Sesquiterpenoide zeigen, daß diese Gruppe in struktureller Hinsicht sehr reichhaltig und mannigfaltig ist. Beachtenswert ist vor allem, daß einige Sesquiterpene wie Caryophylen und Humulen mittelgroße Kohlenstoffringe aufweisen, deren Vorkommen in der Natur früher für unwahrscheinlich gehalten wurde. Die größte dieser Gruppen umfaßt Sesquiterpenoide mit zehngliedrigem

[*] Prof. Dr. F. Šorm

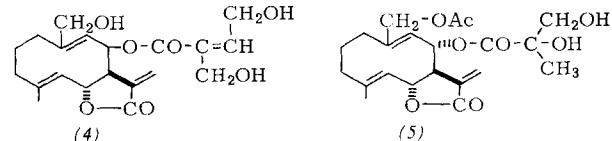
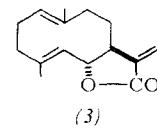
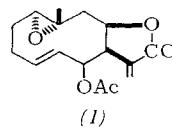
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Prag 6/CSSR
Flemingovo náměstí 2

Ring, die vom 1,7-Dimethyl-4-isopropylcyclodecan (Germacran) abgeleitet werden.

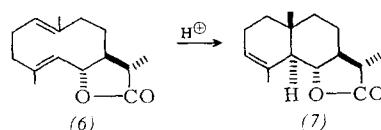
Die Verbindung, in der dieser Zehnring erstmals festgestellt wurde, war das Lacton Pyrethrosin (1)^[1], die erste Verbindung, an der ein vollkommener Strukturbeweis erbracht



wurde, das Keton Germacron (2)^[2]. Später wurden aus Pflanzen der Familie *Compositae* weitere Lactone dieser Gruppe isoliert und als Germacranolide bezeichnet^[3]. Neben den länger bekannten Santanoliden und den neu entdeckten Guajanoliden, Ambrosanoliden und Eremophylanoliden bilden sie eine weitere Gruppe von Sesquiterpenlactonen. Die natürlichen Germacranolide sind entweder einfache ungesättigte Lactone wie das Costunolid (3), oder sie enthalten zusätzlich eine freie (Balchanolid, Isobalchanolid) oder veresterte (Acetylbalchanolid, Eupatoriopicrin) Hydroxygruppe; auch Verbindungen mit zwei freien oder ganz oder teilweise veresterten Hydroxygruppen wurden festgestellt. Zu den letzteren genannten Verbindungen gehören die Bitterstoffe Arctiopicrin (4), Cnicin (5), Scabiolid und Salonitolid.



Die Strukturen und die Stereochemie aller genannten Germacranolide wurden voll geklärt und der Beweis erbracht, daß diese Verbindungen in enger Beziehung zu den Santanoliden und Guajanoliden stehen. Beachtenswert ist, daß die Germacranolide leicht unter stereospezifisch verlaufendem transanularem Ringschluß in Verbindungen der Santoninreihe übergehen. Das Dihydrocostunolid (6) beispielsweise geht in saurem Medium in das Santenolid (7) über.

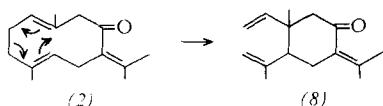


Das Cyclodecadiensystem natürlicher Germacranolide unterliegt auch anderen interessanten chemischen Umwandlungen: So wurde bei der Pyrolyse des Germacrons (2) das β -Elemenon (8) gebildet, wobei zum erstenmal die heute als Cope-Reaktion bekannte Reaktion beobachtet wurde.

[1] D. H. R. Barton u. P. de Mayo, J. chem. Soc. (London) 1957, 150; D. H. R. Barton, O. C. Böckmann u. P. de Mayo, ibid. 1960, 2263.

[2] J. Ognjanov, D. Ivanov, V. Herout, M. Horák, J. Pliva u. F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 2033 (1958); V. Herout u. M. Suchý, ibid. 23, 2169 (1958); M. Suchý u. F. Šorm, ibid. 23, 2175 (1958).

[3] F. Šorm u. L. Dolejs: Guajanolides and Germacranolides. Hermann, Paris 1965.



Es darf angenommen werden, daß analoge Umwandlungen auch in der Natur stattfinden und daß Verbindungen vom Germacrantyp Prekursore der Santanolide, Guajanolate und vielleicht auch des Elementaryps sein können. Der Elementaryp weist eine unregelmäßige Verkettung der Isoprenreste auf, deren Bildung anders schwer zu erklären ist.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 31. Oktober 1966]

[VB 30]

Für die sehr rasche Osazonbildung von (4) in wasserfreiem Medium ohne Zusatz von Phenylhydrazin wird daher folgender Ablauf angenommen: (5) → (6) und Reaktion von (6) mit dem bei der Reaktion (4) → (9) freigesetzten Phenylhydrazin.

α,β -Ungesättigte Azoverbindungen vom Typ (9) entstehen sehr wahrscheinlich intermediär auch bei der Osazonbildung von Aldosen. Mannosephenylhydrazone reagiert zumindest in Pyridin/Acetanhydrid ca. 10-mal rascher als Glucosphenylhydrazone zur Azoverbindung, wie mit markiertem Material festgestellt wurde. Dies kann den großen Unterschied in der Osazonbildung der epimeren Aldosen erklären.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 8. Juli 1966 in Tübingen]

[VB 11]

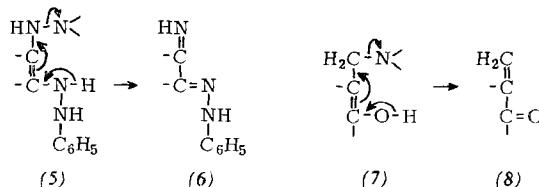
Neuere mechanistische Untersuchungen auf dem Gebiet der Kohlenhydrate

Von H. Simon^[*]

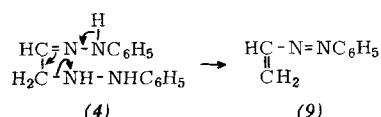
Im Zusammenhang mit der Amadori-Umlagerung^[1] und der Hydrolyse von N-Glykosiden^[2] wurde die Transglykosidierung durch Messung der Austauschgeschwindigkeit eines N-Glucosids mit freiem Amin untersucht. Das freie Amin war radioaktiv markiert und chemisch dem im Glucosid gebundenen gleich.

Die Reaktion von p-Nitranilin-, (1), p-Toluidin-, (2) und Piperidin-D-glucosid (3) mit den entsprechenden Aminen verläuft nach der 2. Ordnung. Die Geschwindigkeit zeigt die gleiche starke Abhängigkeit vom pH-Wert wie die Hydrolyse. Das Maximum liegt für (1) in stark saurem Gebiet, für (2) bei pH = 1,5 und für (3) bei pH = 5,0. Es lassen sich daher die für die Hydrolyse gezogenen mechanistischen Schlüsse folgerungen übernehmen^[2].

Am Glykolaldehyd und sechs Derivaten, insbesondere am Phenylhydrazino-acetaldehydphenylhydrazone (4), dem Typ eines bisher nicht untersuchten, aber postulierten Zwischenprodukts der Osazonbildung, wurden kinetische und Traceruntersuchungen angestellt. (4) läßt sich mit Jod, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Sauerstoff und Fe^{3+} -Ionen nicht zum Osazon dehydrieren. Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, daß Phenylhydrazin dies in einer intermolekularen Reaktion vermögt. Kinetische Versuche sprechen ebenfalls eindeutig dagegen. Das bei der Osazonbildung entstehende Amin spielt keine entscheidende Rolle bei dieser Reaktion. Es entsteht bei einer Azaallyl-Eliminierung (5) → (6), die ihre Parallelie in der leichten Aminabspaltung aus Derivaten von 3-Amino-1-propenol (7) → (8) hat^[3]. Eine entsprechende Anilinabspaltung erleidet Glykolaldehyd-phenylhydrazone, wenn es unter Osazonbildungsbedingungen umgesetzt wird.



(4) erleidet neben dem Zerfall (5) → (6) eine Eliminierung von Phenylhydrazin.



[*] Prof. Dr. H. Simon

Chemisches Institut der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Hochschule München
8050 Weihenstephan b. Freising

[1] D. Palm u. H. Simon, Z. Naturforsch. 18b, 419 (1963); 20b, 32 (1965).

[2] H. Simon u. D. Palm, Chem. Ber. 98, 433 (1965).

[3] H. Simon u. G. Heubach, Chem. Ber. 98, 3703 (1965).

Substituenten-Effekte in siliciumorganischen Verbindungen

Von G. Schott^[*]

Nach einem Überblick über die wichtigsten Kategorien von Substituenten-Konstanten (z.B. σ^H (Hammett), σ^* (Taft), σ' (Roberts), σ^0 (Taft)) und einer Diskussion deren gegenseitiger Beziehung, wird untersucht, ob sich diese σ -Parameter auch bei Anwendung auf Verbindungen bewähren, in denen ein durch eine reaktive Gruppe substituiertes Si-Atom Reaktionszentrum ist. Untersucht wurde diese Frage an Testreaktionen (z.B. a) bis c)), die teils nucleophilen, teils elektrophilen Charakter haben und von unterschiedlicher Reaktionsordnung sind, so daß die an ca. 80 siliciumorganischen Verbindungen gewonnenen Ergebnisse verallgemeinert werden dürfen.

- a) $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}' + \text{ROH} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{OR} + \text{R}'-\text{CO}-\text{OH}$
- b) $\text{R}_3\text{Si}-\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{Br} + \text{HBr}$
- c) $\text{R}_3\text{Si}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{OH} + \text{H}_2$

Als Gesamtergebnis ist festzustellen, daß sich

1. bei substituierten Alkyl-Si-Verbindungen die σ^* -Konstanten (Taft) gut bestätigen lassen; Abweichungen wurden festgestellt, wenn der Substituent über eine δ^{π} -Resonanz mit dem Si-Atom in Wechselwirkung treten kann,
2. bei substituierten Phenyl-Si-Verbindungen nicht die σ^H (Hammett)-Werte, sondern ausschließlich die σ^0 -Konstanten nach Taft bewähren.

Aus diesen Ergebnissen gezogene Folgerungen über den Bindungszustand am Si-Atom stimmen mit den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen überein.

[Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, am 11. November 1966]

[VB 37]

[*] Prof. Dr. G. Schott

Institut für Anorganische Chemie der Universität
X 25 Rostock
Buchbinderstraße 9

Säurekatalysierte Reaktionen aliphatischer Nitrosoverbindungen

Von W. Pritzkow^[*]

Monomere Nitrosoverbindungen könnten mit starken Säuren unter prototroper Umlagerung (Weg 1), unter nucleophiler 1,2-Umlagerung eines organischen Restes (Weg 2), oder unter Fragmentierung (Weg 3) reagieren.

- [*] Prof. Dr. W. Pritzkow
X 422 Leuna/Kreis Merseburg