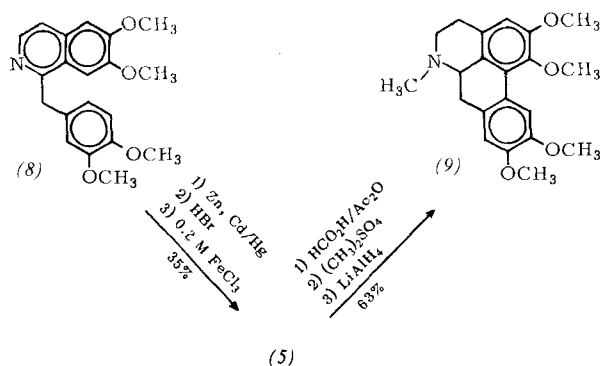


bar. Dagegen trat bei Oxidation von (2) mit derselben Menge FeCl_3 in sehr verdünnter Lösung (0,015 M), oder mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3] keine ausreichende Komplexbildung ein, und es entstand über die *o*-Chinon-Zwischenstufe (6) mit mehr als 70% Ausbeute das Chlorid von (1), $\text{Fp} = 305^\circ\text{C}$ [3].

Das Hydrochlorid von (4), $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ ($\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$), zeigt in Methanol das typische UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 281$ ($\epsilon = 13800$) und 306 ($\epsilon = 13970$) nm der Aporphin-Alkaloide vom Glaucintyp (9). Sein NMR-Spektrum enthält drei 1-Protonen-Singulets bei $\delta = 6,23, 6,44$ und $7,66$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$, $\text{DSS}^{[**]} = 0$). Im Massenspektrum tritt das charakteristische Hauptfragment tertiärer Aporphine ($\text{M} - \text{CH}_2 = \text{N} - \text{CH}_3$) bei $m/e = 256$ auf [9]. Analog ließ sich das Hydrochlorid von (5), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$, $\text{Fp} = 280^\circ\text{C}$, identifizieren. Außerdem wurde daraus durch *N*-Formylierung, Methylierung und Reduktion der Formylgruppe das weit verbreitete Alkaloid Glaucin (9) erhalten. Somit ermöglicht (5), das nun in drei Schritten aus Papaverin (8) zugänglich ist, die bisher einfachste Glaucinsynthese.



Eingegangen am 5. Juni 1967 [Z 524]

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. L.-F. Tietze
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Neue Universität

[1] 8. Mitteilung über Biogeneseähnliche Alkaloidsynthesen durch oxidative Kondensation. — 7. Mitteilung: [7].

[2] R. Robinson: The Structural Relations of Natural Products. Clarendon Press, Oxford 1955; E. E. van Tamelen, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 19, 242 (1961).

[3] C. Schöpf u. K. Thierfelder, Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932).

[4] R. Robinson u. S. Sugawara, J. chem. Soc. (London) 1932, 789.

[5] J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1953, 1465.

[6] B. Franck u. G. Schlingloff, Liebigs Ann. Chem. 659, 123 (1962); B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Angew. Chem. 75, 957 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 192 (1964).

[7] B. Franck u. G. Blaschke, Liebigs Ann. Chem. 695, 144 (1966).

[8] S. M. Albonico, A. M. Kuck u. V. Deulofeu, Liebigs Ann. Chem. 685, 200 (1965); A. H. Jackson u. J. A. Martin, J. chem. Soc. (London) 1966, 2061.

[9] M. Ohashi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, M. Shamma, W. A. Slusarchyk u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 85, 2807 (1963).

[**] DSS bedeutet Natrium-2,2-dimethyl-2-silapentan-5-sulfonat.

Struktur der tert.-Butylate der Alkalimetalle

Von E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühr [1]

Die tert.-Butylate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind nach röntgenographischen Untersuchungen der Kristallpulver tetramer. Es liegen kubische Gitter vor mit jeweils einer tetrameren Einheit in der Elementarzelle [Raumgruppe $\text{P } \bar{4}3\text{m}$, $a_0 = 8,475 \text{ Å}$ (K); $8,610$ (Rb); $8,902$ (Cs)]. Die tetrameren Struktureinheiten besitzen T_d -Symmetrie, wobei die Metall- und O-Atome alternierend die Ecken eines nur wenig verzerrten Würfels besetzen, der von den vier tert.-Butyl-

gruppen in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen umgeben ist (Abb. 1).

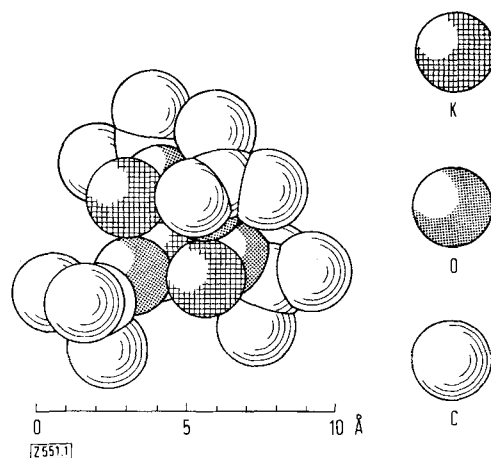


Abb. 1. Struktur von Kalium-tert.-butylat

Für die K-Verbindung ergaben sich folgende Atomabstände: $\text{K}-\text{O}$: $2,56$; $\text{C}-\text{O}$: $1,39$; $\text{C}-\text{CH}_3$: $1,56 \text{ Å}$ und als Bindungswinkel $\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$: $112,1^\circ$; in den Rb- und Cs-Verbindungen ließen sich die Nichtmetallatome nicht genau lokalisieren. Na-tert.-butylat kristallisiert in einem niedrigsymmetrischen Gitter mit noch unbekannter Struktur.

Aus den ^1H -NMR-Spektren (Breitlinienresonanz) der K-Verbindung sind folgende Informationen über innere Rotationen zu entnehmen: das 2. Moment (S_2) [1] ist zwischen $+20$ und -20°C nahezu konstant ($2,4 \pm 0,3 \text{ G}^2$), steigt zwischen -20 und -50°C rasch an und erreicht bei -80°C den Wert $8,0 \pm 0,5 \text{ G}^2$, was wir durch Einfrieren der Rotation aller tert.-Butylgruppen um ihre dreizähligen Achsen im Temperaturbereich von -20 bis -50°C deuten. Bei weiter fallender Temperatur werden auch die Rotationen der einzelnen Methylgruppen immer mehr behindert, was durch den weiteren Anstieg von S_2 , besonders im Gebiet von -130 bis -160°C , angezeigt wird. Bei -190°C findet man einen Endwert von etwa 40 G^2 .

Eingegangen am 11. Juli 1967 [Z 551]

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. H. Alsdorf und
Dipl.-Chem. H. Kühr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] Das 2. Moment ist definiert als

$$S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\text{H}) \Delta \text{H}^2 d\text{H} / \int_{-\infty}^{+\infty} f(\text{H}) d\text{H} [\text{G}]^2. \text{ Die Maßeinheit G bedeutet Gauß.}$$

Organoborhalogenide aus Halogenalkanen und Organoborhydriden

Von R. Köster und W. Fenzl [1]

In Vinyl- oder Allylstellung chlorierte oder bromierte Alkane und Cycloalkene lassen sich mit Borhydriden vollständig enthalogenieren. Während Vinylmonochloride [1-4] und Vinylidenchloride bereits bei Raumtemperatur reagieren, tauschen Trichloräthylen oder Tetrachloräthylen sowie analoge Verbindungen (z.B. Perchlorpropylen) erst oberhalb 150°C einigermassen rasch Chlor gegen Wasserstoff aus.

Mit hoher Ausbeute erhält man Organoborchloride auch aus perchlorierten Cycloalkanen (z.B. Perchlorcyclopentadien) oder Dienen (Perchlorbutadien) und Organoborhydriden.

Wie Organoborhydride (z.B. Tetraalkyldiborane, die stets im Gleichgewicht mit Dialkylborhydrid stehen) reagiert auch Natriumborant in Gegenwart von Trialkylboranen. Für die Reaktion