

Tabelle 12. Molare Leitfähigkeit von Thorium(IV)-halogenid- und Uran(IV)-halogenidkomplexen in Nitromethan bei $c \approx 10^{-3}$ mol/l.

Komplex	Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Lit.	Komplex	Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Lit.
$\text{ThCl}_4(\text{HMPT})_2$	9.8	[112]	$\text{UCl}_4(\text{HMPT})_2$	10.1	[112]
$\text{ThBr}_4(\text{HMPT})_2$	48.5	[112]	$\text{UBr}_4(\text{HMPT})_2$	11.3	[112]
$\text{ThBr}_4(\text{HMPT})_3$	87.0	[112]			
$\text{ThCl}_4(\text{DMSO})_5$	19.5	[112]	$\text{UCl}_4(\text{DMSO})_3$	22.7	[112]
$\text{ThBr}_4(\text{DMSO})_6$	99.0	[112]			
$\text{ThCl}_4(\text{DMA})_4$	17.7	[113]	$\text{UCl}_4(\text{DMA})_5$	36.6	[115]
$\text{ThJ}_4(\text{DMA})_6$	162.0	[114]	$\text{UJ}_4(\text{DMA})_4$	275.0	[114]
$\text{Th}(\text{NCS})_4(\text{DMA})_4$	13.0	[113]	$\text{U}(\text{NCS})_4(\text{DMA})_4$	22.6	[116]

8. Schlußbetrachtung

Das elektrostatische Modell der Dissoziation ermöglicht eine weitgehende Beschreibung des Verhaltens von Ionenverbindungen in Lösung. Für den Lösungsvorgang wird die Solvatationsenthalpie verwendet, und das Ausmaß der Dissoziation in Lösung richtet sich im wesentlichen nach der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Hingegen ist zur Beschreibung der Ionisation kovalenter Verbindungen eine koordinationschemische Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel oder einem hinzugefügten Komplexbildner erforderlich, wobei der Komplexbildner entweder Donor- oder Acceptorfunktion übernimmt. Das Ausmaß der Ionisation wird im wesentlichen bestimmt durch die koordinativ bedingte Ionisation sowie durch die von der Dielektrizitätskon-

stante des Mediums abhängende Dissoziation der Ionenassoziate.

Aus den wenigen, willkürlich gewählten Beispielen ergibt sich die Bedeutung der koordinativ bedingten Ionisation kovalenter Verbindungen für zahlreiche wichtige Reaktionstypen auf allen Gebieten der Chemie und der Elektrochemie in wäßrigen und in nichtwäßrigen Lösungen. Die Donizität ist eine mehr als qualitative, vielleicht sogar halbquantitative Kenngröße von Elektronenpaardonoren und erleichtert die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels zur Ionisation oder zur Ausführung bestimmter Reaktionen.

Aufgrund der dargelegten Zusammenhänge können einige Widersprüche oder Unklarheiten in der Literatur beseitigt und zahlreiche Einzeltatsachen unter den allgemeingültigen Gesichtspunkten sinnvoll eingeordnet werden. Außerdem ergeben sich hieraus Anregungen zu weiteren systematischen, vor allem quantitativen Untersuchungen, z.B. in reaktionskinetischer, thermochemischer und struktureller Hinsicht. Schließlich möge durch die vorliegenden Ausführungen die Heranziehung starker Donoren oder Acceptoren sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktionspartner und damit die Chemie in nichtwäßrigen Medien gefördert werden.

Eingegangen am 28. November 1969 [A 792]

ZUSCHRIFTEN

Valerianin, ein tertiäres Monoterpen-Alkaloid aus Baldrian^[1]

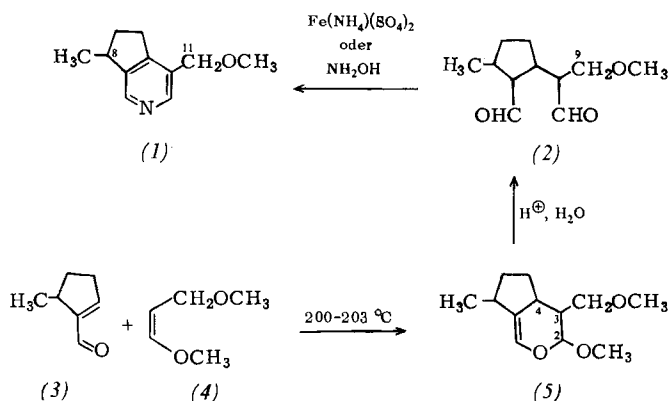
Von Burchard Franck, Uwe Petersen und Fritz Hüper^[*]

Herrn Professor Kurt Mothes zum 70. Geburtstag gewidmet

Obwohl seit langem bekannt ist, daß der wegen seiner sedativen Wirkungen pharmakologisch verwendete Baldrian (*Valeriana officinalis* L.) Alkaloide enthält^[2], gelang es erst kürzlich, zwei quartäre Pyridinbasen daraus zu isolieren und deren Struktur aufzuklären^[3].

Wir berichten nun über ein neues, sedativ wirksames, tertiäres Monoterpen-Alkaloid (8) aus *Valeriana officinalis* sowie über seine Totalsynthese, die zugleich einen einfachen Zugang zu einer Gruppe verwandter Alkaloide aus Actinidiaceen und Bignoniaceen^[4] bietet.

Chromatographische Auftrennung (alkalisiertes Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, 10:1) der Tertiärbasen-Fraktion eines Methanolextraktes aus frischen *Valeriana*-Wurzeln ergab

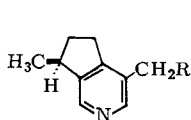


ein als Hydrochlorid kristallisiertes Alkaloid *Valerianin* ($F_p = 134^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -10.5^\circ$, $c = 0.370$ in CH_3OH). Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$, IR-Bande (1585 cm^{-1} in KBr), UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 261, 269 \text{ nm}$ in CH_3OH) und ein

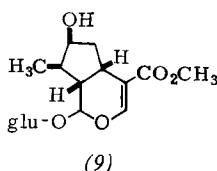
NMR-Multiplett bei $\delta = 8.37$ ppm (CDCl_3 , TMS = 0, $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{}$) zeigen ein in den α -Positionen unsubstituiertes Pyridin-Derivat an. Da nach dem NMR-Spektrum weiterhin die Gruppierungen $\text{CH}_3-\text{CH} < (1.32 \text{ ppm})$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C} < (3.40, 4.46 \text{ ppm})$ vorliegen, war für Valerianin die Struktur (1) mit Ausnahme der zunächst nur biogenetisch begründeten Position der Methylgruppe an C-8 anzunehmen. Sie wurde durch Synthese bewiesen.

Für die Synthese ist 9-Methoxyiridodial (2), das sich wie Glutardialdehyd^[5] einem Pyridinringschluß unterwerfen lassen sollte, eine Schlüsselverbindung. Dien-Kondensation des aus 4-Methylbrenzcatechin leicht erhältlichen Methylcyclopentenaldehyds (3)^[6] mit 1,3-Dimethoxypropen (4)^[7] bei 200 bis 203 °C lieferte mit 47% Ausbeute den aus drei Diastereomeren bestehenden Dihydropyranyläther (5). Da dessen Chiralitätszentren an den C-Atomen 2, 3 und 4 bei der Überführung in einen Pyridinring aufgehoben werden, erübrigen sich Trennungen der *cis/trans*-Isomeren von (4) vor und der Diastereomeren von (5) nach der Dien-Kondensation. Der Äther (5) hydrolysiert in saurer Lösung zum gesuchten 9-Methoxyiridodial (2), das ohne Isolierung mit $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ ^[5a] oder mit NH_2OH ^[5b] zu (1) kondensiert wurde (Ausbeuten 19 bzw. 20%).

Das racemische Hydrochlorid von (1), $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NOCl}$, $\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$, ist nach R_F -Wert, IR-, NMR- und Massenspektren mit Valerianin-hydrochlorid identisch.



- (6), $R = \text{H}$
 (7), $R = \text{OH}$
 (8), $R = \text{OCH}_3$



Der nach Racematspaltung mit Dibenzoylweinsäure erhaltene (–)-Antipode stimmt auch in der optischen Rotation ($[\alpha]_D^{20} = -11.6^\circ$, $c = 1.13$ in CH_3OH) gut mit dem Alkaloid überein. Da Valerianin (1) mit seinem chiralen Chromophor und in der optischen Rotation dem Actinidin (6) ($[\alpha]_D^{20} = -7.2^\circ$, $c = 17.54$ in CHCl_3)^[8] und dem Tecostidin (7) ($[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$, $c = 1.221$ in CHCl_3)^[9] entspricht, dürfte ihm wie diesen beiden Alkaloiden die *S*-Konfiguration und damit die vollständige Strukturformel (8) zukommen. Es ist somit nicht unwahrscheinlich, daß das Monoterpen Loganin (9) ebenso wie für zahlreiche Monoterpen-, Isochinolin- und Indol-Alkaloide auch Biosynthesestufe des Valerianins (8) ist^[10].

Mit der Synthese des (–)-Valerianins (8) wurde erstmalig ein Derivat des (–)-Tecostidins (7) dargestellt^[11]. Auch Actinidin (6) läßt sich auf diesem Wege einfach gewinnen^[13].

Eingegangen am 24. August 1970 [Z 271a]

[*] Prof. Dr. B. Franck
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orleans-Ring 23
 Dr. U. Petersen, jetzige Anschrift:
 Farbenfabriken Bayer AG
 509 Leverkusen
 Dr. F. Hüper, jetzige Anschrift:
 Farbenfabriken Bayer AG
 56 Wuppertal-Elberfeld

- [1] 6. Mitteilung über Pyridin-Alkaloide. — 5. Mitteilung: B. Franck u. M. Schiebel, *Naturwissenschaften* 48, 717 (1961).
 [2] O. Gefner: *Die Gift- und Arzneipflanzen von Mitteleuropa*. C. Winter Universitätsverlag, Heidelberg 1953, S. 472.
 [3] K. Torssell u. K. Wahlberg, *Acta chem. scand.* 21, 53 (1967).
 [4] W. C. Wildman, J. Le Men u. K. Wiesner in *Taylor-Battersby: Cyclopentanoid Terpene Derivatives*. Marcel Dekker, New York 1969, S. 239.
 [5] a) Brit. Pat. 726378 (1955), BASF; Chem. Abstr. 50, 4237d (1956); b) W. Reppe, H. Pasedach u. M. Seefelder, DBP 944250 (1956), BASF; Chem. Zbl. 1957, 1297.

[6] F. Korte, J. Falbe u. A. Zschocke, *Tetrahedron* 6, 201 (1959).

[7] 1,3-Dimethoxypropen (4) wurde aus dem Tosylat von 1,3-Dimethoxypropan-2-ol mit $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{DMSO}$ gewonnen (Ausbeute 71%, *cis/trans* = 2.1 : 1).

[8] T. Sakan, A. Fujino, F. Murai, Y. Butsugan u. A. Suzui, *Bull. chem. Soc. Japan* 32, 315 (1959); Chem. Abstr. 54, 3484g (1960).

[9] Y. Hammouda u. J. Le Men, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2901; Chem. Abstr. 60, 8073c (1964).

[10] K. Mothes u. H. R. Schütte: *Biosynthese der Alkaloide*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S. 602, 480.

[11] Nur der rechtsdrehende, unnatürliche Antipode des Tecostidins wurde bisher in einer vielstufigen Partialsynthese aus (+)-Pulegon dargestellt [12], nachdem Versuche, Actinidin (6) an C-11 zu hydroxylieren, nicht zum Ziel geführt hatten [8, 12].

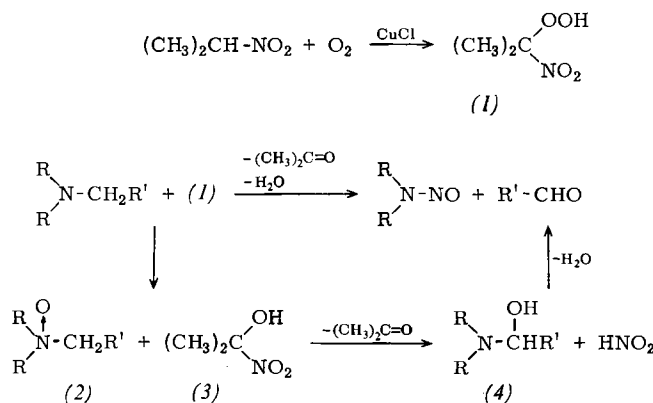
[12] C. W. K. Cavill u. A. Zeitlin, *Austr. J. Chem.* 20, 349 (1967).

[13] Indem man z. B. die nach Umsetzung von (5) mit $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ erhaltene Reaktionslösung mit NaOH alkalisch macht und einer Wasserdampfdestillation unterwirft. Dabei wird das Valerianin (8) vollständig zu Actinidin (6) reduziert, das mit den Wasserdämpfen übergeht.

Ein neuer Aminabbau

Von Burchard Franck, Jens Conrad und Peter Misbach^[*]

Wir fanden ein einfaches Verfahren zur Überführung tertiärer Amine in sekundäre, das in einer Kombination der Abbaureaktionen mit Peroxiden^[1,2] und salpetriger Säure^[1,3] besteht und unter besonders milden Bedingungen gute Ausbeuten liefert.



2-Nitropropan-2-hydroperoxid (1), das bei der Autoxidation von 2-Nitropropan intermediär entsteht^[4] und als Addukt einer hypothetischen „Persalpetrigrsäure“ an Aceton aufgefaßt werden kann, reagiert mit tertiären, aliphatischen Aminen unter Abspaltung eines Alkylrestes als Aldehyd und Bildung von Nitrosamin. Zur Durchführung der Reaktion braucht das tertiäre Amin nur in Pyridin mit 2-Nitropropan und CuCl unter O_2 geschüttelt zu werden.

$\text{R}-\text{N}-\text{R} \rightarrow \text{R}-\text{N}-\text{NO}$					Ausb. (%)
R	R	R	R	R	
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	50
CH_3	CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	59
			CH_3	CH_3	17
CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	7
			$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	60
C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	21
			$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	65
CH_3	CH_3	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	60
C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	15
			$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	59
CH_3	$-(\text{CH}_2)_5-$		$-(\text{CH}_2)_5-$		58