

oder Chlorbenzol [bei (2) dest. Tetramethylensulfon] und kocht die Mischung solange unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (7 bis 18 Std.). Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 b]

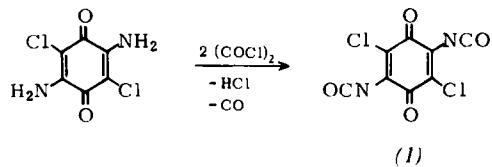
[1] Y. Kodama u. T. Sekiba, J. Soc. Org. Syn. Chem., Japan 21, 888 (1963).

Chinonylisocyanate

Von Ulrich von Gifycki^[*]

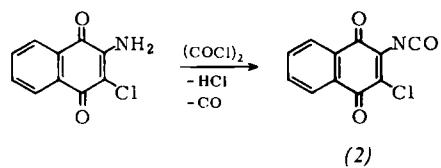
Chinone, die am chinoiden Ring eine Isocyanatfunktion tragen, sind bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über die Synthese von zwei Vertretern dieser neuen Verbindungsklasse.

Kocht man eine Mischung von fein pulverisiertem 2,5-Diamino-3,6-dichlor-p-benzochinon (100 g), Oxalylchlorid (400 g), wasserfreiem n-Butylacetat (200 ml) und wasserfreiem Chlorbenzol (550 ml) solange unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 36 Std.), so scheiden sich beim Abkühlen etwa 50 g rote Nadeln des 3,6-Dichlor-2,5-diisocyanato-p-benzochinons (1) aus.



Fp von (1): 259 bis 260 °C. IR: NCO bei 2205 cm⁻¹, CO bei 1665 und 1675 cm⁻¹. Bisäthylurethan: Orangefarbene Nadeln, Fp = 220 bis 221 °C.

Analog wird in wasserfreiem o-Dichlorbenzol aus 2-Amino-3-chlor-1,4-naphthochinon (50 g) und Oxalylchlorid (200 g) das gelbe Naphthochinonylisocyanat (2) erhalten (Ausbeute 75%).



Das Isocyanat (2) kristallisiert nach dem Filtern und Einengen der Lösung auf 1/3 des Volumens aus.

Fp von (2): 140 bis 142 °C. NCO bei 2200 cm⁻¹, CO bei 1670 cm⁻¹. Äthylurethan: gelbe Nadeln, Fp = 135 bis 136 °C.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 c]

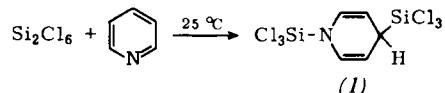
[*] Dr. U. v. Gifycki
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

1,4-Bis(trichlorsilyl)-1,4-dihydropyridin aus Si₂Cl₆ und Pyridin^[**]

Von D. Kummer und H. Köster^[*]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktionen von organischen Stickstoffbasen mit Si—Si-Verbindungen^[1, 2] gelang uns die Darstellung eines stabilen Dihydropyridinderivates, des 1,4-Bis(trichlorsilyl)-1,4-dihydropyridins (1).

Die Verbindung bildet sich, wenn Si₂Cl₆ und Pyridin in Benzol im Molverhältnis 1:1 umgesetzt werden.



¹H-NMR-Untersuchungen des Reaktionsverlaufs zeigen, daß das 1,2-Isomer auch intermediär nicht auftritt. Die Verbindung (1) kann aus der Reaktionslösung durch Destillation in reiner Form abgetrennt werden. Sie ist eine farblose, bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit stabile Flüssigkeit. Zusammensetzung und Aufbau sind durch die analytischen Befunde gesichert: Kp = 69 °C/0.17 Torr; ¹H-NMR(AA'LL'X-Typ): H₂₍₆₎ τ = 3.77; H₃₍₅₎ τ = 5.24; H₄ τ = 6.98; J_{2,3} = J_{5,6} = 8.2 Hz, J_{2,4} = J_{6,4} = 0.8 Hz, J_{4,3} = J_{4,5} = 4.4 Hz (in CCl₄); Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 344.808.

Diese Reaktion bietet einen neuen Zugang zu den noch wenig bekannten stabilen 1,4-Bis(silyl)-1,4-dihydropyridinen^[3]. NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß auch andere Halogendisilane wie Si₂F₆ oder Cl₂(CH₃)Si—Si(CH₃)Cl₂ mit Pyridin unter Bildung der Dihydropyridinderivate reagieren.

Gleichzeitig ist die Reaktion ein neuer Typ der basekatalysierten Umsetzungen von Si—Si-Verbindungen mit organischen Stickstoffbasen. Bei den bisher bekannten Umsetzungen tritt eine Disproportionierung des Disilans in Monosilan und Oligosilane ein, die anschließend in vielen Fällen mit der Base Addukte bilden^[4]. Diese Disproportionierung tritt als Nebenreaktion auch bei der 1:1 Umsetzung auf. Sie macht sich durch die Bildung des weißen unlöslichen Adduktes SiCl₄·2 pyr bemerkbar und läßt sich auch bei vorsichtigem Arbeiten nicht völlig zugunsten der Bildung von (1) unterdrücken. Die Ausbeute an (1) ist daher von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1.90 g Si₂Cl₆ (7.1 mmol) in 30 ml Benzol wird unter Rühren bei 25 °C eine Lösung von 0.55 g Pyridin (7.0 mmol) in 30 ml Benzol getropft. Unter Gelbfärbung fällt wenig weißer Niederschlag aus (SiCl₄·2 pyr). Nach einer Stunde wird abfiltriert, das Benzol von der

[*] Prof. Dr. D. Kummer und Dipl.-Chem. H. Köster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Englerstr. 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] 3. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. – 2. Mitteilung: D. Kummer u. H. Köster, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

[2] D. Kummer, H. Köster u. M. Speck, Angew. Chem. 81, 574 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969).

[3] R. A. Sulzbach, J. Organometal. Chem. 24, 307 (1970).

[4] U. Wannagat, K. Hensen u. F. Vielberg, Monatsh. Chem. 99, 431 (1968).

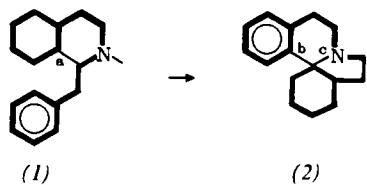
Lösung abkondensiert und der Rückstand unter verminderter Druck fraktioniert. Ausbeute: 0.96 g (1). Alle Operationen müssen unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 392]

Modellreaktionen zur Biosynthese der Erythrina-Alkaloide^[1]

Von Burchard Franck und Volker Teetz^[*]

Kürzlich gelang Barton et al.^[2, 3] durch Verfütterung radioaktiv markierter Vorstufen der Beweis, daß das Grundgerüst der curareähnlich wirkenden Erythrina-Alkaloide (2) ebenso wie das des Morphins und weiterer Alkaloide in der Pflanzenzelle aus einem Benzyl-tetrahydroisochinolin-



lin (1) hervorgeht. Die Umwandlung (1) → (2) muß formal in drei Schritten erfolgen:

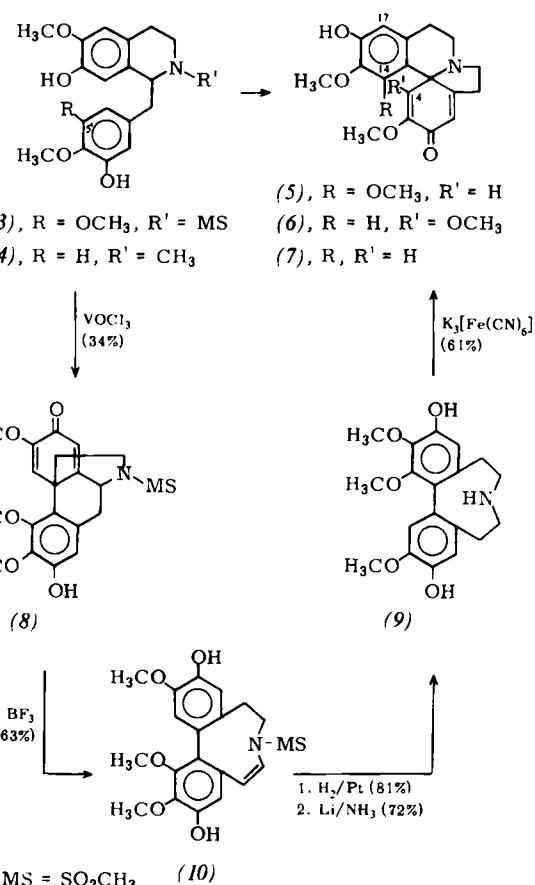
1. Ringöffnung „a“ von (1),
2. Ringschluß „b“ von (2),
3. Ringschluß „c“ von (2).

Der dritte dieser Schritte konnte bereits aufgeklärt werden^[3, 4].

Wir berichten hier über die präparative Verwirklichung dieses Biogeneseschemas durch die Synthese des Erythrinans (5) aus dem Benzyl-tetrahydroisochinolin (3).

Oxidation des N-Mesyl-5'-methoxynorreticulins (3) mit VOCl_3 ^[5] in CH_2Cl_2 ergab mit der für einen oxidativen Morphinan-Ringschluß sehr hohen Ausbeute von 34%^[6] das Morphinandienon (8) [$\text{Fp} = 235$ bis 238 °C, IR-Banden in KBr: 1665, 1640, 1615 cm^{-1} (Dienon^[7])] (Ringschluß b). Unter sehr milder Katalyse mit BF_3 -Äther bei 20 °C, die eine Apomorphin-Umlagerung ausschließt, ließ sich (8) in das isomere Biphenyl-Derivat (10) umlagern (Ringöffnung a)^[8]. Diese Verbindung nimmt mit Pt/Kohle in Methanol 1 mol H_2 auf und zeigt im NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS = 10) drei aromatische ($\tau = 3.60, 3.45, 3.14$) sowie zwei cis-olefinische Protonen ($\tau = 4.63, 3.76; J = 10.5 \text{ Hz}$). Aus (10) entsteht durch katalytische Hydrierung und Entmesylierung mit Lithium in flüssigem NH_3 das sekundäre Amin (9), das mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 5-proz. KHCO_3 oxidativ zum 14-Methoxyerysodienon (5) kondensiert werden konnte (Ringschluß c). Die Struktur von (5) ist durch die folgenden spektroskopischen Befunde gesichert: IR-Spektrum in KBr: 1680, 1655, 1620 cm^{-1} (Dienon^[2, 4]); NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS = 10): $\tau = 4.28, 3.79, 3.77$ (H an C-4, C-1 und C-17^[2]); UV-Spektrum in Methanol: $\lambda_{\text{max}} = 216, 238, 280 \text{ nm}$. Mit diesen NMR- und UV-Daten entfällt die Struktur des isomeren 4-Methoxyerysodienons (6), das aus (9) durch Kondensation des Stickstoffs mit dem höher substituierten Phenolteil entstanden sein könnte.

[*] Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. V. Teetz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23



Entscheidend für diese neue Erythrinan-Synthese mit durchschnittlich 60% Ausbeute pro Reaktionsstufe ist die leichte Verfügbarkeit (siehe unten) des Morphinandienons (8). Nach diesen Ergebnissen käme für die vom Erysodienon (7) abgeleiteten Erythrina-Alkaloide das Norreticulin (4), $\text{R}' = \text{H}$, als Biosynthese-Vorstufe in Betracht. Es würde zunächst zum entsprechenden Morphinandienon kondensieren, dessen *N*-Methylderivat, das Isosalutaridin^[7], auch in der Natur gefunden wurde^[10]. Anschließend müßte Umlagerung analog zu (8) → (10) stattfinden.

Morphinandienon (8):

2.54 g (3) in 2.5 Liter wasserfreiem CH_2Cl_2 wurden bei -78 °C mit 2.4 g VOCl_3 ^[5] in 120 ml CH_2Cl_2 versetzt und 2 Std. bei dieser Temperatur belassen. Anschließend erwärmt man auf 20 °C, rührte 2 Std., wusch die CH_2Cl_2 -Lösung mit 200 ml einer gesättigten wäßrigen Lösung von Titriplex III (E. Merck), Na_2SO_4 und KHCO_3 , dampfte die getrocknete organische Phase ein und nahm den Rückstand mit 20 ml warmem Essigester auf, worauf die Hauptmenge des Morphinandienons (8) auskristallisierte. Aus der Mutterlauge ließen sich nach Filtration über eine kurze Al_2O_3 -Säule (Aktivitätsstufe III) und Elution der voranlaufenden Zone weitere Anteile von (8) gewinnen. Gesamtausbeute nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Essigester 860 mg (34%).

Eingegangen am 12. März 1971 [Z 393]

[1] 12. Mitteilung über biogeneseähnliche Alkaloidsynthesen. – 11. Mitteilung: B. Franck u. H. J. Lubs, Liebigs Ann. Chem. 720, 131 (1968).

[2] D. H. R. Barton, R. James, G. W. Kirby, D. W. Turner u. D. A. Widdowson, J. Chem. Soc. C 1968, 1529.

[3] D. H. R. Barton, R. B. Boar u. D. A. Widdowson, J. Chem. Soc. C 1970, 1208, 1213.