

butylanilin (6) liefern ähnliche Kurven. Die Frequenzen, bei denen man Anomalien der Drehung beobachtet, stimmen mit IR-Absorptionsbanden der *Wirtsmoleküle* – (5) oder (6) – überein, Schwingungen der *Gastmoleküle* – (1) bis (4) – hingegen zeigen sich nicht in Anomalien der Dispersionskurve (vgl. Abb. 1).

Wir vermuten, daß die sterische Form der chiralen Moleküle die Ganghöhe der cholesterischen Phase bestimmt. Anomalien der Rotationsdispersion sind dabei zu erwarten, wenn die effektive Wellenlänge in der cholesterischen Phase λ_{eff} (Vakuum-Wellenlänge λ_{opt} dividiert durch Brechungsindex n) gleich deren Ganghöhe ist. Das Auftreten mehrerer Anomalien in der IRD-Kurve läßt sich dadurch erklären, daß $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{opt}}/n$ für verschiedene λ_{opt} gleich der Ganghöhe ist, da n sich in Absorptionsbanden stark ändert.

Es wird geprüft, wie weit durch diesen neuen Effekt Vorzeichen und Grad der Helicität von Molekülen bestimmt werden kann.

Eingegangen am 29. November 1971 [Z 562]

- [1] L. Rosenfeld, Z. Physik 52, 161 (1928); W. Kuhn u. K. Freudenberg: Drehung der Polarisationsebene des Lichts. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932; E. U. Condon, Rev. Mod. Phys. 9, 432 (1937).
[2] T. M. Lowry u. C. P. Snow, Proc. Roy. Soc. (London) A 127, 271 (1930); H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 19, 438 (1951); L. R. Ingersoll, Phys. Rev. 9, 257 (1917); H. J. Hediger u. Hs. H. Günthard, Helv. Chim. Acta 37, 1125 (1954); H. R. Wyss u. Hs. H. Günthard, J. Opt. Soc. 56, 888 (1966).
[3] E. H. Korte u. B. Schrader, noch unveröffentlicht.
[4] R. Kuhn u. P. Goldfinger, Liebigs Ann. Chem. 470, 183 (1929).
[5] G. Friedel, Ann. Phys. (Paris) 18, 273 (1922); A. D. Buckingham, G. P. Caesar u. M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. 3, 540 (1969); H. Stegemeyer u. K. J. Mainusch, ibid. 6, 5 (1970); H. Stegemeyer, K. J. Mainusch u. E. Steigner, ibid. 8, 425 (1971).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie

Die Universitäten Aarhus, Hamburg, Kiel, Kopenhagen und Odense veranstalteten am 4. und 5. September 1971 in Odense (Dänemark) ein Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie.

Aus den Vorträgen:

Strukturchemische Untersuchungen von Inhaltsstoffen aus Umbelliferen^[*]

Von Bent Eichstedt Nielsen^[†]

Cumarine, Alkine sowie Mono- und Sesquiterpenoide sind Beispiele für sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe, die häufig in Umbelliferen vorkommen.

Unter den Umbelliferen-Cumarinen befinden sich zahlreiche optisch aktive Verbindungen. Die Chiralitätszentren treten meistens in den isoprenoiden Seitenketten auf, die entweder direkt oder über Ätherbindungen mit dem aromatischen Gerüst verknüpft sind. Außerdem können isoprenoide C₅-Seitenketten in ein kondensiertes heterocyclisches Ringsystem eingebaut sein wie z.B. in den Dihydrofuro- und den Dihydropyranocumarinen. Solche Seitenketten und Ringsysteme findet man auch bei einer Reihe anderer natürlich vorkommender Verbindungen, z.B. Chromonen, Isoflavonen und Chinolin-Alkaloiden. Die Kenntnis der Stereochemie der optisch aktiven Cumarine ist u.a. für das Studium ihrer Biosynthese von Interesse.

Für die stereochemischen Untersuchungen an Cumarinen sind chemische Korrelationen herangezogen worden. Entweder wurden optisch aktive Abbauprodukte isoliert,

deren Konfiguration durch Synthese und Vergleich mit Verbindungen bekannter Konfiguration bestimmt wurde, oder es wurden stereospezifische Synthesen durchgeführt.

Eine Anzahl von Dihydrofuro- und Dihydropyranocumarinen enthalten im Grundgerüst zwei chirale Zentren. Das eine Zentrum ist ein Benzylkohlenstoffatom, das andere ist ein Kohlenstoffatom, das entweder eine Hydroxy- oder eine Acyloxygruppe trägt. Nach Entfernung der substituierten Benzylgruppe durch Hydrogenolyse läßt sich das Produkt mit entsprechenden Verbindungen vergleichen, die nur ein Chiralitätszentrum enthalten (dessen Konfiguration durch Abbaureaktionen bestimmt worden ist). Danach ist bei den Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren nur noch eine Bestimmung der relativen Konfiguration erforderlich. Diese gelingt z.B. durch spektroskopische Untersuchungen an synthetischen Epimeren oder durch Beobachtung der Thermostabilität und der Reaktivität gegenüber Mineralsäuren.

Aus unseren Arbeiten mit Acetylenverbindungen und Terpenoiden seien die Konfigurationsbestimmung des natürlich vorkommenden Alkins Falcarinol sowie die Isolierung und Strukturaufklärung einiger Monoterpenester mit Cyclohexadienskelett erwähnt.

Katalyse durch Phthalocyanin-Komplexe

Von Heinz Kropf^[†]

Die Phthalocyanin-(Pc-)Komplexe von Cu, Zn, Pd, Pt, Ag, Hg, Ni, Fe, Co, Mn katalysieren den Initialschritt der Autoxidation von Benzolkohlenwasserstoffen, d.h. den Kettenstart in Abwesenheit von Hydroperoxid, durch Reaktion eines Metall-Pc—O₂-Komplexes mit dem Koh-

[*] Lektor Dr. B. Eichstedt Nielsen
Organisk-kemisk laboratorium Danmarks farmaceutiske Højskole
Universitetsparken 2
DK-2100 København Ø (Dänemark)

[**] Die experimentelle Arbeit wurde von E. Lemmich, J. Lemmich, P. K. Larsen, B. E. Nielsen und P. A. Pedersen ausgeführt.

[†] Prof. Dr. H. Kropf

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

lenwasserstoff. Sobald Hydroperoxid entstanden ist, werden andere Mechanismen der Katalyse beobachtet:

- Bei der Autoxidation von Phenylalkanen und Phenylcycloalkanen in Gegenwart der Pc-Komplexe von Cu, Zn, Pd, Pt, Ag, Hg reagiert der Metall-Pc—O₂-Komplex mit dimerem Hydroperoxid zu Alkylperoxy-Radikalen; bei höheren Temperaturen reagiert der Pc-Komplex selbst mit dimerem Hydroperoxid. Bei der Autoxidation von Diphenylcycloalkanen läßt sich der bimolekulare Stoß des dimeren Hydroperoxids an der Katalysatoroberfläche nachweisen. – Die relativen Reaktivitäten der Phenyl- und Diphenylcycloalkane können durch eine erweiterte I-strain-Theorie erklärt werden.
- Die Pc-Komplexe von Fe, Co, Mn werden durch monomeres Hydroperoxid durch Bildung eines Pc-Hydroperoxid-Additionsproduktes deaktiviert. Nebenbei findet die bekannte Sekundärkatalyse statt.
- Ni-Pc wird durch Produkte, die über eine spezielle Kettenabbruchreaktion entstehen, chemisorptiv vergiftet.

Demgegenüber katalysiert VO-Pc die Autoxidation durchweg durch Zerfall des dimeren Hydroperoxids an der Katalysatoroberfläche. In Gegenwart von Alkalimetall-Pc findet nach einem Metall-Wasserstoff-Austausch mit Hydroperoxid eine basenkatalysierte Autoxidation statt.

Bei der Zersetzung von Cumyl-hydroperoxid in Gegenwart von Pc-Komplexen lassen sich drei Gruppen von Pc-Komplexen unterscheiden:

- Fe-, Co-, Mn-Pc: bei der rasch ablaufenden Reaktion werden die Pc-Komplexe angegriffen.
- Ni-, Cu-, Zn-, Mg-, Al(OH)-Pc: die Reaktion verläuft wesentlich langsamer und die Pc-Komplexe bleiben unverändert.
- VO-Pc: die Zersetzung verläuft autokatalytisch.

Schließlich erwiesen sich Pc-Komplexe (Ni > Fe > Co > Cu) als Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Hydrogenolyse-Katalysatoren im System Allylalkohol/n-Propanol/Propionaldehyd/Acrolein, wobei als Hydrogenolyseprodukte in Abhängigkeit vom Pc-Komplex Propan, Propen und Allen oder Propin entstehen. Bei Verwendung von Cu-Pc treten bei 280–290°C Aktivitätssprünge auf, die durch Phasenumwandlungen zu deuten sind.

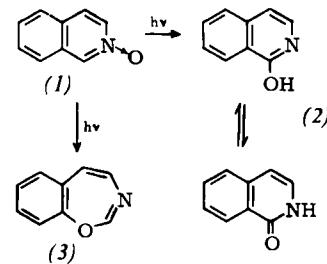
Die Photochemie von Oxiden aromatischer Amine

Von Christian Lohse^{1*}

Die Photoisomerisierung von Isochinolin-N-oxiden wie (1)^[1] zu Isocarbostyriilen (2) in polaren Lösungsmitteln und zu Benz[f]-[1,3]oxazepinen (3) in unpolaren Lösungsmitteln verläuft über angeregte Singulettzustände.

Früher wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Art des entstehenden Produktes durch ein Oxaziridin als mögliche Zwischenstufe bei diesen Umlagerungen erklärt. Diese Verbindung konnte aber nicht nachgewiesen werden. Durch Laser-Experimente ließ sich dagegen zeigen, daß sich das Isocarbostyryl während der Dauer eines Laser-Impulses (20 ns) bildet^[2].

Bei den Isochinolin-N-oxiden wurde ein angeregter Tripletzustand beobachtet, der für die Desoxygenierung der



N-Oxide zu den Aminen verantwortlich ist. Der dabei freiwerdende Sauerstoff oxidiert angeregte organische Verbindungen, und zwar zu anderen Produkten, als sie bei der Oxidation der Verbindungen im Grundzustand entstehen.

[1] G. G. Spence, E. C. Taylor u. O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970).

[2] C. Lohse, J. Chem. Soc., im Druck.

Umlagerungen von Spirolactamen am Beispiel synthetischer cis- und trans-Erythrinane

Von Albert Mondon^{1*}

Die Wolff-Kishner-Reduktion des Brom-keto-lactams (1) liefert außer Produkten mit Erythrinangerüst^[1] auch solche mit umgelagerten Ringsystemen wie (2) und (5). Die Struktur von (2) geht aus dem UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.28$) hervor, das dem des 6-Phenyl- α -pyridons ähnlich ist und mit dem des synthetischen Strukturisomeren (3)^[2] übereinstimmt; eine unabhängige Synthese von (2) gelang kürzlich^[3], so daß die Struktur des Umlagerungsproduktes jetzt völlig gesichert ist.

In engem Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von (5) stehen umfassende Arbeiten über ein Phänomen, das zuerst am Dihydroxylactam (4) und seinem Diacetat (6) beobachtet wurde^[4]. Obwohl die Acetylierung und Verseifung triviale Reaktionsschritte sind, schließen sie jeweils eine Gerüstumlagerung ein, die sich nur durch die NMR-Spektren zu erkennen gibt. Während (4) als typischer Vertreter der trans-Erythrinane zwei weit auseinanderliegende Singulets für die beiden aromatischen Protonen aufweist^[5], zeigt (6) nur ein Singulett für zwei Protonen bei relativ hoher Feldstärke.

Da das NMR-Spektrum von (5) sowie dessen Acetat mit dem von (6) im Bereich der aromatischen Protonen übereinstimmt, sollten beide das gleiche Grundgerüst haben. Die gegenseitige Umwandlung ist bisher nicht gelungen, doch wird das neue Ringsystem für (6) durch Abbaureaktionen und für (5) durch unabhängige Synthese der hydroxygruppen-freien Verbindung gesichert.

Über den Abbau des dem Diacetat (6) entsprechenden Mesylatacetats (7) zur Carbonsäure (9) wurde schon kurz berichtet^[4]. Die thermische Decarboxylierung führt zum gesättigten Lactam (10) und zum ungesättigten Lactam (11), das sich durch Öffnung der C—N-Bindung und Wasserstoffverschiebung bildet. Interessanter ist die tiefgreifende Umlagerung von (9) durch verdünnte Schwefelsäure, die bei gelindem Erwärmen das vorzüglich kristallisierende gelbe Chelat (12) entstehen läßt. Das aus Homoveratrylamin und 2,2-Äthylendioxy-1-cyclohexan-

[*] Dr. C. Lohse
Odense Universitet
DK-5000 Odense (Dänemark)

[*] Prof. Dr. A. Mondon
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40/60