

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über die orientierte Aufwachsung (Epitaxie) von Polyacrylnitril auf den Spaltflächen von KCl und NaCl

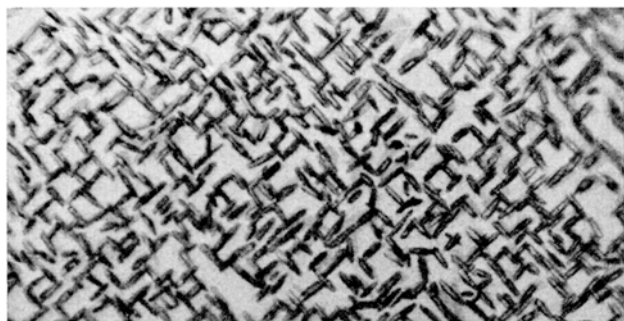
In früheren Mitteilungen wurde über die orientierte Aufwachsung von Polyäthylen auf NaCl¹ und von Nylon 6 (Polyamid der ϵ -Aminocapronsäure) auf KCl² berichtet. Die erste Aufwachsung wurde auf lichtmikroskopischem Wege gefunden und von FISCHER mit Hilfe des Elektronenmikroskops aufgeklärt³. Der Nachweis der letzteren, deren elektronenmikroskopische Untersuchung vor dem Abschluss steht, gelang nach einem neu entwickelten «Abdruckverfahren», bei dem eine Kristallgitterfläche als Matrize für einen Abdruckfilm aus dem hochmolekularen Stoff wirkt. Die Filmoberfläche wird dann mit geeigneten Gastsustanzen auf Orientierung untersucht.

Während es sich bei Polyäthylen und Nylon 6 um gut kristallisierende hochmolekulare Stoffe handelt, zeigt das Röntgendiagramm von Polyacrylnitril nur zwei diffuse Sichein auf dem Äquator und keine auf dem Meridian. Über die Identitätsperiode längs der Molekülachse ist daher noch nichts bekannt.

Die Prüfung des Polyacrylnitrils auf Orientierungsvormögen an Kristallflächen erschien daher von besonderem Interesse.

Nach dem oben erwähnten Abdruckverfahren gelang es ohne weiteres durch Aufbringen einer Lösung von Polyacrylnitril in Dimethylformamid auf (100) von KCl und NaCl bei 125–135°C einen Film zu erhalten, auf dessen Oberfläche nach dem Ablösen des Trägerkristalls mit Wasser die nadelförmigen Kriställchen von aufgedampftem Pentachlorphenol in orientierter Anordnung erschienen, und zwar vorzugsweise mit der Nadellängsachse parallel den Flächendiagonalen (Fig.); stellenweise wurde auch zusätzlich eine Orientierung parallel den Flächenkanten beobachtet.

Die elektronenmikroskopische Aufklärung dieser Orientierung ist in Angriff genommen.



Orientierte Aufwachsung von Pentachlorphenol auf einem Abdruckfilm aus Polyacrylnitril. Abdruck von (100) NaCl.

J. WILLEMS

Krefeld (Deutschland), Tiergartenstrasse 21, 31. August 1960.

Summary

Oriented overgrowth of pentachlorophenol was obtained on a film of polyacrylonitril produced in contact with (100) of KCl and NaCl.

¹ J. WILLEMS und I. WILLEMS, Exper. 13, 465 (1957). – J. WILLEMS, Disc. Faraday Soc. Discussions 1958, No. 25, 111.

² J. WILLEMS, Exper. 15, 175 (1959).

³ E. W. FISCHER, Kolloid-Z. 159, 108 (1958).

Zur Umsetzung von 3 α -Hydroxy-5 β -Steroiden mit Blei(IV)-acetat

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Alkohole gegenüber der Einwirkung von Blei(IV)-acetat¹ wurden in der vorliegenden Arbeit 3 α -Hydroxy-5 β -Steroide mit diesem Reagens umgesetzt. Nach der Behandlung von 3 α -Hydroxy-11-keto-20,20-äthylendioxy-5 β -pregnan (**2**, C₂₃H₃₆O₄)² mit Blei(IV)-acetat in Benzol liess sich aus dem anfallenden Reaktionsgemisch in 71prozentiger Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung C₂₃H₃₄O₄ isolieren, deren Struktur **3** durch Entketalisierung zum bekannten Diketo-äther **4**³ bewiesen wurde⁴. 3 α -Hydroxy-20,20-äthylendioxy-11 β ,11 β -5 β -pregnen (**8**, C₂₃H₃₆O₃), hergestellt durch partielle Acetylierung der Dihydroxy-Verbindung **5**⁵ zum Hydroxyacetat **6**, darauffolgende Wasserabspaltung zum ungesättigten Acetat **7** und Verseifung desselben, lieferte unter gleichen Reaktionsbedingungen eine Verbindung C₂₅H₃₈O₅ in 18prozentiger Ausbeute. Die Struktur **9** dieses Produktes folgt aus dessen Überführung mit Lithiumaluminiumhydrid in den Alkohol **10**, der auch aus dem Keto-äther **3** durch Behandlung mit Natriumborhydrid erhältlich ist. Der sterisch einheitliche Verlauf der letzteren Reduktion,

¹ G. CAINELLI, M. L. MIHAILOVIĆ, D. ARIGONI und O. JEGER, Helv. chim. Acta 42, 1124 (1959). – Vgl. ferner K. HEUSLER, J. KALVODA, CH. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER, A. WETTSTEIN, G. CAINELLI, D. ARIGONI und O. JEGER, Exper. 16, 21 (1960). – L. VELLUZ, G. MULLER, R. BARDONESCHI und A. POITTEVIN, C. R. Acad. Sci. 250, 725 (1960). – A. BOWERS, L. C. IBÁÑEZ, M. ELENA CABEZAS und H. J. RINGOLD, Chem. & Ind. 1960, 1299.

² G. ROSENKRANZ, J. PATAKI und C. DJERASSI, J. org. Chem. 17, 290 (1952).

³ V. R. MATTOX, R. B. TURNER, W. F. MCGUCKIN, E. J. H. CHU und E. C. KENDALL, J. Amer. chem. Soc. 74, 5818 (1952).

⁴ Nach Abschluss dieser Arbeit haben wir in einer Privatmitteilung von Dr. A. BOWERS (vgl. auch A. BOWERS und E. DENOT, J. Amer. chem. Soc. 82, 4956 (1960)) von Umsetzungen von (20R)-3 α ,20-Dihydroxy-11-keto-5 β -pregnan und von (20R)-3 α ,11 β ,20-Trihydroxy-5 β -pregnan mit Blei(IV)-acetat erfahren, die in 5-, bzw. 2,7proz. Ausbeute die Isolierung von (20R)-3 α ,9 α -Oxido-11-keto-20-hydroxy-5 β -pregnan ermöglichten. Im letzteren Fall geht der 3 α ,9 α -Ätherring-Bildung wohl die Oxydation der 11 β -Hydroxy- zur 11-Keto-Gruppe voraus.

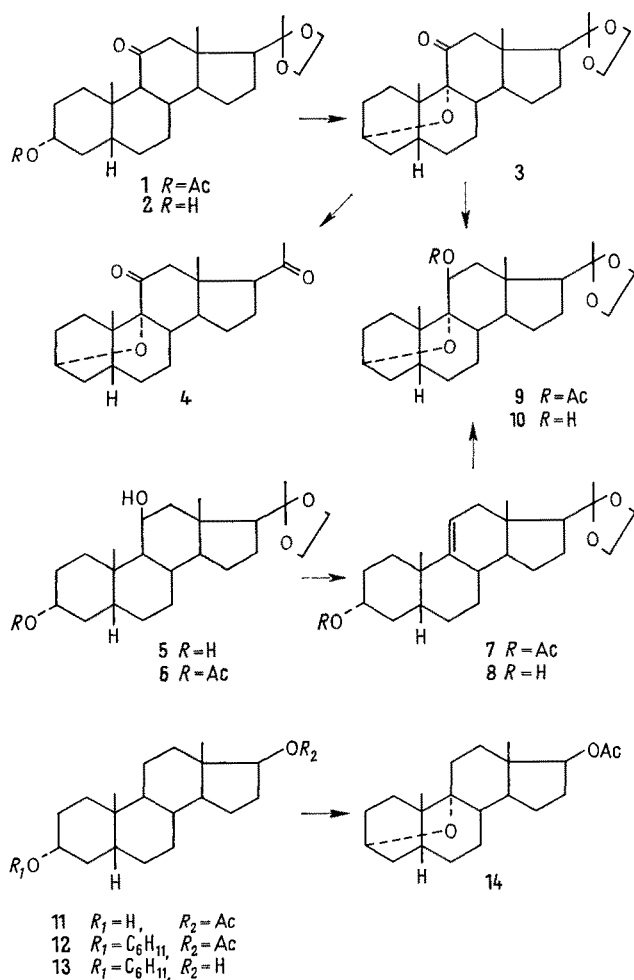
⁵ E. P. OLIVETO, T. CLAYTON und E. B. HERSHBERG, J. Amer. chem. Soc. 75, 486 (1953).

Ver- bindung Nr.	Smp. ^a	Bruttoformel	Zusammensetzung ^b		IR-Absorption ^c (cm ⁻¹)	[α] _D ^c
			% C	% H		
3	135–136°	C ₂₃ H ₃₄ O ₄	73,77 (73,76)	9,11 (9,15)	1710	+ 92° (c = 1,34)
6	169–170°	C ₂₅ H ₄₀ O ₅	71,44 (71,39)	9,53 (9,59)	3650, 1730, 1250	+ 63° (c = 1,10)
7	149–151°	C ₂₅ H ₃₈ O ₄	74,49 (74,59)	9,57 (9,52)	1730, 1250	+ 54° (c = 1,21)
8	175–176°	C ₂₃ H ₃₆ O ₃	76,46 (76,62)	10,06 (10,07)	3650	+ 35° (c = 1,42)
9	165–166°	C ₂₅ H ₃₈ O ₅	71,80 (71,74)	9,20 (9,15)	1725, 1260	+ 61° (c = 0,61)
10	135–136°	C ₂₃ H ₃₆ O ₄	73,26 (73,36)	9,50 (9,64)	3620	+ 59° (c = 1,43)
13	115–117°	C ₂₅ H ₄₂ O ₂	80,65 (80,15)	11,37 (11,30)	3600	+ 24° (c = 0,60)
14	120–121°	C ₂₁ H ₃₂ O ₃	75,32 (75,86)	9,58 (9,70)	1730, 1250	+ 34° (c = 0,95)

^a Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. ^b Berechnete Werte in Klammern. ^c In Chloroform.

sowie die Beständigkeit der Acetoxy-Gruppe von **9** beim Versuch einer energischen alkalischen Hydrolyse, sprechen zugunsten einer axialen Stellung der Sauerstoff-Funktion an C-11.

Diese beiden intramolekular verlaufenden Ringschluss-Reaktionen **2** → **3** und **8** → **9** dürften in ihrem Verlauf



den wohlbekannten intermolekularen Umsetzungen von Blei(IV)-acetat mit Carbonylverbindungen zu α-Acetoxy-Carbonylderivaten, bzw. mit ungesättigten Verbindungen zu 1,2-Diacetoxyderivaten entsprechen⁶). Es darf dabei angenommen werden, dass die intermediär auftretende 3α-Bleialkoxylat-Gruppierung⁷ bezüglich des Substitutions- bzw. Additionsvorgangs an C-9 in chemischer Hinsicht dem Blei(IV)-acetat ebenbürtig ist, diesem gegenüber aber zusätzlich den Vorteil einer günstigen räumlichen Fixierung besitzt. Dies ist aus der Tatsache ersichtlich, dass bei den 3α-Acetoxy-Verbindungen **1**⁸ und **7** unter gleichen Bedingungen keine Reaktion mit Blei(IV)-acetat eintritt.

Die massgebende Rolle, welche die 11-Ketogruppe bezüglich des Substitutionsvorgangs an C-9 ausübt, geht daraus klar hervor, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen bei 3α-Hydroxy-17β-acetoxy-5β-androstan (**11**, C₂₁H₃₄O₃)⁹ keine nennenswerte Bildung eines cyclischen Äthers erzwungen werden kann. Erst beim Arbeiten in Cyclohexanlösung und durch Zugabe katalytischer Mengen Benzoylperoxyd liess sich aus der Umsetzung von **11** mit Blei(IV)-acetat in 4prozentiger Ausbeute eine kristalline Verbindung C₂₁H₃₂O₃ isolieren, für welche auf Grund von IR- und NMR-spektroskopischen Daten die Struktur **14** wahrscheinlich ist. In ungefähr gleicher Ausbeute kann man ferner aus dem Reaktionsgemisch den Cyclohexyl-äther **12** gewinnen. Die vergleichbaren Ausbeuten, in welchen bei dieser Umsetzung Produkte von intra- und intermolekularen Substitutionsreaktionen anfallen, sprechen dafür, dass die Bildung eines sechsgliedrigen Ätherings aus dem Bleialkoxylat-Zwischenprodukt die Überwindung einer relativ grossen Energiebarriere erfordert. Eine derart hohe Energiebarriere scheint dagegen bei Fällen, die zur Bildung eines fünfgliedrigen Ätherings führen können, nicht zu bestehen¹⁰.

⁶ R. CRIEGEE, Angew. Chemie 70, 173 (1958).

⁷ R. CRIEGEE, L. KRAFT und B. RANK, Liebigs Ann. 507, 159 (1933).

⁸ K. HEUSLER *et al.* (s. unter ¹).

⁹ E. ELISBERG, H. VANDERHAEGHE, T. F. GALLAGHER, J. Amer. chem. Soc. 74, 2814 (1952).

¹⁰ Vgl. ¹ sowie unveröffentlichte Versuche mit verschiedenartigen aliphatischen und alicyclischen Alkoholen.

¹¹ Gegenwärtige Adresse: Chemische Institut der wissenschaftlichen Fakultät, Universität Belgrad.

Die Eigenschaften, der in dieser Arbeit neu beschriebenen Produkte sind in der Tabelle zusammengestellt. Über weitere Einzelheiten wird an einer andern Stelle ausführlich berichtet.

H. IMMER, M. L. J. MIHAILOVIĆ¹¹,
K. SCHAFFNER, D. ARIGONI und O. JEGER

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, 24. Oktober 1960.

Summary

On treatment of 3 α -hydroxy-5 β -steroids with lead tetraacetate formation of 3 α ,9 α -oxides is observed. The yields of this ring closure reaction decrease significantly in the order 11-keto, $\Delta^{9,11}$ -ene and ring-C saturated compounds.

Alkaloid Studies XXV¹.

The Structures of the Aspidosperma Alkaloids Cylindrocarpine and Cylindrocarpidine

In connection with our investigations on alkaloids from Brazilian *Aspidosperma* species, there has been recorded in preliminary form² the isolation of four new alkaloids, cylindrocarpine, pyrifolidine, pyrifoline and refractine. We would now like to report the structure elucidation of cylindrocarpine, as well as the isolation and constitution of a fifth alkaloid of this series, cylindrocarpidine.

Cylindrocarpine (II). The earlier investigations² showed that cylindrocarpine corresponded to $C_{29-30}H_{32-34}N_2O_4$ and that the four oxygen atoms formed part of a carbomethoxy group and a N-cinnamoyl-7-methoxydihydroindole moiety. Considerable clarification was provided by nuclear magnetic resonance (NMR) studies³. First, the NMR spectra of a variety of indole and dihydroindole alkaloids were measured, among them aspidospermine (I)⁴, eburnamonine⁵, ibogamine⁶, diaboline⁷, coronaridine⁸, and akuammicine⁹, and these measurements showed clearly that such NMR spectra can often be used for purposes of 'finger printing'. The NMR spectrum (Fig. 1) of aspidospermine (I) – in addition to the characteristic peaks for the aromatic methoxyl function ($\delta = 3.89$), the N-acetyl group ($\delta = 2.20$), the C-5 ethyl substituent ($\delta = 0.67$ for strong line at CH_3 group) and the lone hydrogen atom attached to C-13 which is not split ($\delta = 2.20$) by any neighboring proton—shows a series of peaks from $\delta = 2.90$ to 3.31 which appear to be quite characteristic of the aspidospermine skeleton. A multiplet consisting of four lines centered around $\delta = 4.50$ is assigned to the proton on C-2, which couples its spin to the two protons on C-3. These same features are also found in the NMR spectrum (Fig. 2) of cylindrocarpine (II), thus suggesting that the same type of skeleton is also present in this alkaloid. In addition to the expected differences associated with the N-acyl substituent (absence of strong $\delta = 2.20$ peak due to the acetyl group in I and appearance of lines at 397, 413, 455, and 471 cps—relative to tetramethylsilane at 60 mc—associated with the *trans*-cinnamoyl system), the most significant conclusion is the absence of a C-ethyl group. A peak at $\delta = 2.48$ due to the hydrogen atom at C-13 is still present and is not split by any neighboring hydrogen; therefore, C-5 must also be substituted and this represents the most logical site for the carbomethoxy bearing fragment known² to be present in cylindrocarpine. The proximity of the carbonyl group to C-5 accounts for the shift of the C-13 proton peak from $\delta = 2.20$ in I to 2.48 in II. Another very important piece of infor-

mation came from the NMR proton count¹⁰ by electronic integration, which demonstrated quite clearly the presence of 34 protons and thus automatically established the empirical formula as $C_{30}H_{34}N_2O_4$ instead of the equally acceptable $C_{29}H_{32}N_2O_4$.

The empirical formula, the nuclear magnetic resonance data suggesting an aspidospermine (I) skeleton and the earlier adduced chemical information² are most plausibly combined in expression II and this was proved as follows. Reduction of cylindrocarpine (II) with lithium aluminum hydride afforded a separable mixture of the N- γ -phenylpropyl derivative VI (m. p. 49°C, no amide absorption in infrared)¹¹ and the non-crystalline dihydrocylindrocarpol VII ($\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 6.10 μ)¹¹. Oxidation of the latter with chromium trioxide in acetic acid solution provided the aldehyde, dihydrocylindrocarpal (VIII) ($\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 5.85 and 6.10 μ), which was purified by chromatography and reduced by the Wolff-Kishner procedure to the known deacetylaspidospermine (IX)¹².

Cylindrocarpidine (IV). This new alkaloid was isolated from the cylindrocarpine (II) mother liquors² and exhibited the following properties after recrystallization from aqueous ethanol: m. p. 118–118.5°C, $[\alpha]_D^{25} - 122^\circ$ (c, 0.72 in chloroform), λ_{max}^{EtOH} 218 (log ϵ 4.58), 255 (4.09) and inflection at 286–290 m μ (3.61–3.55), λ_{min}^{EtOH} 234 m μ (log ϵ 3.67); *Anal.* Calc. for $C_{23}H_{30}N_2O_4$: C, 69.32; H, 7.59; N, 7.03; O, 16.06; 2 OCH_3 , 15.55. Found: C, 69.22; H, 7.53; N, 6.98; O, 16.32; OCH_3 , 15.41. The NMR proton count confirmed the analysis (found: 30.2 ± 0.5), while the NMR spectrum (Fig. 3) was very similar to that

¹ Paper XXIV, T. NAKANO, C. DJERASSI, R. A. CORRAL, and O. O. ORAZI, *J. org. Chem.*, in press.

² B. GILBERT, L. D. ANTONACCIO, A. A. P. G. ARCHER, and C. DJERASSI, *Exper.* 16, 61 (1960).

³ For details on measurement and recording of NMR results see C. DJERASSI, T. NAKANO, A. N. JAMES, L. H. ZALKOW, E. J. EISENBRAUN, and J. N. SHOOLERY, *J. org. Chem.*, in press. For reasons pointed out in that paper, dimensionless chemical shift units are used, $\delta_{int}/SiMe_4 = cps/60 \times 10^6$ ppm (for a 60 megacycle instrument). For conversion to the Tiers τ scale [G. V. D. TIERS, *J. phys. Chem.* 62, 1151 (1958)] the following simple relationship may be used: $\tau = 10 - \delta_{int}/SiMe_4$.

⁴ J. F. D. MILLS and S. C. NYBURG, *Tetrahedron Letters*, No. 11, 1 (1959); *J. chem. Soc.* 1960, 1458. For confirmatory chemical evidence see H. CONROY, P. R. BROOK, and Y. AMIEL, *Tetrahedron Letters*, No. 11, 4 (1959). – G. F. SMITH and J. T. WROBEL, *J. chem. Soc.* 1960, 1463.

⁵ M. F. BARTLETT and W. I. TAYLOR, *Tetrahedron Letters*, No. 20, 20 (1959).

⁶ M. F. BARTLETT, D. F. DICKEL, and W. I. TAYLOR, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 126 (1958).

⁷ A. R. BATTERSBY and H. F. HODSON, *Proc. chem. Soc.* 1959, 126.

⁸ M. GORMAN, N. NEUSS, N. J. CONE, and J. A. DEYRUP, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1142 (1960).

⁹ K. AGHORAMURTHY and R. ROBINSON, *Tetrahedron* 1, 172 (1957). – G. F. SMITH and J. T. WROBEL, *J. chem. Soc.* 1960, 792. – K. BERNAUER, W. ARNOLD, C. WEISSMANN, H. SCHMID, and P. KARRER, *Helv. chim. Acta* 43, 717 (1960). – P. N. EDWARDS and G. F. SMITH, *Proc. chem. Soc.* 1960, 215.

¹⁰ Specifically, the proton count was performed by integrating the 10 aromatic and olefinic protons, the proton on C-2 and the 6 protons of the methoxyl groups as a group of 17 protons, thus giving 408.4 ± 4 (arbitrary units) as an average of 5 runs. This is corrected for the residual $CHCl_3$ in the $CDCl_3$. The total integral for 5 runs was 839.4 ± 6 but a blank run of the solvent showed that 25 units of integral came from solvent contamination. Thus, the total integral is 814.4. This gives the total number of protons as $814.4 \pm 6 / 408.4 \pm 4 \times 17 = 33.9 \pm 0.5$ protons.

¹¹ All substances gave satisfactory elementary analyses.

¹² See B. WITKOP and J. B. PATRICK, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5603 (1954).