

Über den Mechanismus der Jacobsen-Reaktion

F. Bohlmann und J. Riemann, Berlin

Um die Wanderungen von Methylgruppen bei der Jacobsen-Umlagerung verfolgen zu können, wurden ^{14}C -markierte Verbindungen eingesetzt. Durch Abbau wurde festgestellt, daß sich die Aktivität im Molekül stark verteilt hatte. Gezielte Wanderungen der Substituenten konnten nicht stattgefunden haben.

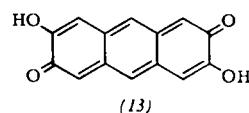
Daneben konnte mit Schwefelsäure- ^{35}S gezeigt werden, daß die Sulfonsäuregruppen am umgelagerten Molekül unter den Bedingungen der Jacobsen-Reaktion mit der Schwefelsäure im Gleichgewicht standen.

Die zeitliche Verfolgung des Ablaufs der Jacobsen-Reaktion erbrachte Kurven, an denen deutlich eine Induktionsperiode erkennbar war. Die Induktionsperiode konnte durch Natriumperoxydisulfat als Radikalbildner in schwefelsaurer Lösung abgekürzt werden. Diese Tatsachen sprechen für den Ablauf der Jacobsen-Reaktion nach einem Radikalkettenmechanismus.

Neue Hydroxyanthrachinone

P. Boldt, Göttingen

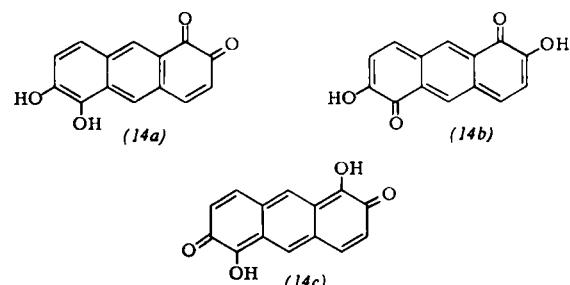
Dehydrierung des 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthracens (12) mit 2.3-Dicyan-5.6-dichlor-benzochinon oder Bleidioxyd in Dioxan führt zu einer schwach gelb gefärbten, instabilen Verbindung, die ihrer Herstellung und ihren Reaktionen nach das 3.7-Dihydroxy-Derivat des unbekannten Anthrachinons-(2.6) (13) ist.



(Eine Formulierung als 6.7-Dihydroxy-anthrachinon-(2.3) ist aus Analogiegründen ausgeschlossen.)

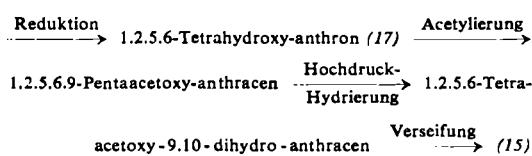
Das bisher nicht beschriebene (12) konnte aus 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthrachinon-(9.10) durch Reduktion mit Natriumborhydrid in n Na_2CO_3 hergestellt werden.

Zu einem stabilen, blauschwarz gefärbtem Dihydroxy-anthrachinon (14) gelangte man durch Umsatz des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracens (15) mit zwei Molen Tetra-brom-o-benzochinon. Für (14) kann man drei tautomere, chinoide Strukturen (14a)–(14c) formulieren.

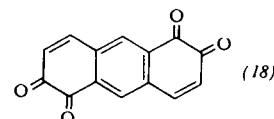


Einige Befunde (pK -Wert, IR-Spektrum, Darstellung eines Methyläthers mit Salzsäure-Methanol) sprechen für (14b) oder (14c), andere (Diacetat, Redox-Normalpotential) für (14a). Eine Entscheidung zwischen diesen Formen wird von der näheren Untersuchung des Methyläthers erwartet.

Reduzierende Acetylierung von (14) gab 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthracen (16). (15) wurde durch folgende Reaktionsschritte aus 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrachinon-(9.10) hergestellt:



Anwendung von drei Molen Chinon beim Dehydrieren von (15) führte zum stabilen Anthradichinon-(1.2.5.6) (18), dem



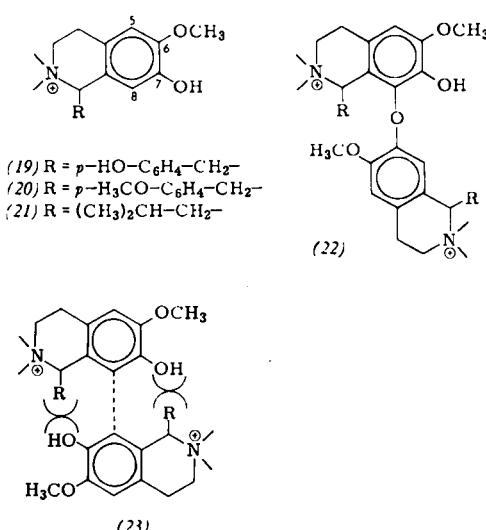
ersten Anthradichinon ohne Substituenten in *meso*-Stellung. Reduzierende Acetylierung von (18) führt zu (16), Kondensation mit o-Phenyldiamin zu einer Verbindung mit zwei Chinoxalin-Ringsystemen.

Analoge Dehydrierung des Anthrons (17) führte zu zwei stabilen Anthrachinonen, die sich von (14) und (18) durch eine Hydroxygruppe in 9-Stellung unterscheiden.

Neue biogeneseähnliche Alkaloidsynthesen

B. Franck, Göttingen

Hydroxylierte 1-Benzyl- und 1-Alkyl-tetrahydroisochinoline lassen sich in Anlehnung an die Biosynthese oxydativ zu Alkaloiden kondensieren, wenn deren Stickstoffatom durch Quaternarisierung geschützt ist. Auf diese Weise gelangen einfache Synthesen verschiedener Aporphine [1], Bis-benzyl-tetrahydroisochinolin-Alkaloiide vom Berbamin-Typ [2] sowie des Cactus-Alkaloides Pilocerein. Von den zahlreichen möglichen Kondensationen der intermedial gebildeten, mesomeren Radikale erfolgten dabei nur diejenigen, welche zu natürlichen Alkaloiden führen. So gaben quartäre Cochlaurin-(19), (20) und Lophocerin-Derivate (21) bei der Oxydation mit einem Äquivalent Eisen(III)-chlorid oder Kaliumcyanoferrat(III) dimere Kondensationsprodukte mit einer Diphenyläther-Bindung (22), obwohl bevorzugt C–C-Kondensation zu (23) eintreten sollte [3].



Diese ungewöhnliche Diphenyläther-Bildung bei (19)–(21) ließ sich darauf zurückführen, daß die bei der Oxydation entstehende sterisch gehinderte Radikalstelle an C-8 nur dann

[1] B. Franck u. G. Schlingloff, Liebigs Ann. Chem. 659, 123 (1962).

[2] B. Franck u. G. Blaschke, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] D. H. R. Barton u. T. Cohen, in „Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll“, Verlag Birkhäuser AG, Basel 1957, S. 122.

mit einem zweiten Isochinolin-Rest kondensiert, wenn dieser durch ein zwischenständiges Sauerstoffatom auf Abstand gehalten wird. Hierdurch erklärt es sich, daß auch in allen 62 bisher isolierten Bis-benzyltetrahydroisochinolin-Alkaloiden die Isochinolinreste durch Ätherbrücken mit der anderen Molekülhälfte verbunden sind.

Niedrige Koordinationszahlen in thermisch zersetzen Hydroxyden

F. Freund, Göttingen

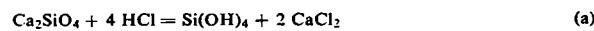
Hydroxyde lassen sich bei relativ niedriger Temperatur thermisch abbauen. Dabei entstehen oft feinkörnige röntgenamorphe Substanzen, deren chemische und physikalische Eigenschaften im allgemeinen durch die große spezifische Oberfläche erklärt werden. Dabei treten jedoch Widersprüche auf. Bei der Untersuchung irreversibler Transformationen, wie sie bei diesen röntgenamorphen Substanzen beobachtet werden, konnte festgestellt werden, daß die Substanzen im Pulverdiagramm zwar röntgenamorph erscheinen, die Einzelteilchen jedoch parakristallin sind. Es wurden Fälle beobachtet, bei denen das ursprüngliche Strukturprinzip der Ausgangssubstanz im Entwässerungsprodukt weitgehend erhalten blieb. Dies ist nur dann möglich, wenn auch das strukturbildende Koordinationspolyeder ungefähr erhalten bleibt. Während das Koordinationspolyeder in der Ausgangssubstanz z. B. 4 OH-Gruppen plus 2 Sauerstoff als Liganden des Zentralkations aufweist, besitzt es nach der Entwässerung nur noch insgesamt 4 Sauerstoffliganden. Die freigewordenen Gitterplätze bleiben in Form von Leerstellen zurück. Eine solche Anordnung ist thermodynamisch instabil.

Im Kaolinit, in dem das Al^{3+} von 4 OH-Gruppen und 2 Sauerstoffatomen umgeben ist, hat das Al^{3+} nach der Entwässerung die Koordinationszahl 4. Auch bei entwässerten Aluminiumhydroxyden ist eine starke Erniedrigung der Koordinationszahl nachgewiesen worden, wobei die Instabilität besonders ausgeprägt ist. Bei Temperaturerhöhung geht das Al^{3+} unter Bildung neuer kristalliner Phasen in die stabile 6-Koordination über.

Die Lösbarkeit von Silicaten

H. Funk, Berlin

Es wurde gefunden, daß Monosilicate – beispielsweise nach (a) – zu sehr gut löslicher Monokieselsäure umgesetzt werden,



wenn HCl in solchen Lösungsmitteln gelöst war, deren Moleküle Wasserstoffbindungen mit dem gelösten Si(OH)_4 eingehen. Auch Disilicate sind gut löslich; Trimetasilicate sind dagegen nur geringfügig, Polysilicate gar nicht löslich. Auch die Art der Kationen beeinflußt die Lösbarkeit, die Korngröße ist dagegen praktisch ohne Einfluß.

Die bei der Hydratation von Ca_3SiO_5 und Ca_2SiO_4 gebildeten wärtigungsfähigen Calciumsilicathionate entstehen monomer und kondensieren erst beim Erhitzen.

In wasserfreien Lösungsmitteln gelöstes Si(OH)_4 bildet entweder Gleichgewichte, in denen niedrig molekulare, gut lösliche Kieselsäuren vorherrschen, oder es entstehen mittlere Kondensationsstufen, die klare, viscose Lösungen ergeben oder hochmolekulare, klare, feste Gele. Bei der Kondensation des Si(OH)_4 spielt dessen Konzentration, außerdem die Temperatur, die H-Ionenkonzentration und die Art des Lösungsmittels eine wichtige Rolle.

Über Wismutoxyde

G. Gattow, Göttingen

Die Polymorphie des Wismut(III)-oxyds wurde durch Differentialthermoanalyse, Temperatur/Zeit-Diagramme, Röntgenaufnahmen und Bestimmung von Kristallstrukturen untersucht.

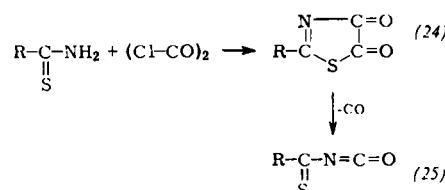
Das monokline $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ wandelt sich bei 720°C in die Hochtemperaturmodifikation ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) um und schmilzt bei 824°C . $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristallisiert kubisch ($a = 5,665 \pm 0,005 \text{ \AA}$ bei 750°C) im CaF_2 -Typ mit einem Sauerstoff-Defektgitter ($R_{\text{hkl}} = 0,019$). Beim Abkühlen der Schmelze treten die Umwandlungen $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ein. Die β -Modifikation läßt sich durch extrem schnelles Abschrecken aus der Schmelze als bei Zimmertemperatur metastabile Phase darstellen, die tetragonal ($a = 10,95 \pm 0,05, c = 5,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$) in der Raumgruppe $\overline{\text{P}4\text{b}2-\text{D}_{2d}^7}$ kristallisiert. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ist eine zweidimensionale Überstruktur von $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, in der 1 Bi von 6 Sauerstoffen im Abstand von $2,40 \text{ \AA}$ in Form eines sehr stark verzerrten Oktaeders umgeben ist ($R_{\text{hkl}} = 0,046$).

Bei der Verbrennung von elementarem Wismut oder einer Mischung aus $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{C}$ im Kohleschiffchen ($> 800^\circ\text{C}$; kräftiger O_2 -Strom) entstehen sauerstoffreiche Wismut(III)-oxyde, deren Röntgenogramme mit denen von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ praktisch übereinstimmen. Aus der Kristallstruktur kann abgeleitet werden, daß die β -Modifikation kontinuierlich bis zu $1/4 \text{ O}_2$ pro Mol Bi_2O_3 ohne Änderung der Gittersymmetrie aufnehmen kann ($a = 10,96 \pm 0,02, c = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}; R_{\text{hkl}} = 0,052$). Die Phasenbreite der β -Modifikation beträgt $\text{BiO}_{1,50}$ bis $\text{BiO}_{1,75}$. $\text{BiO}_{1,75}$ läßt sich je nach Versuchsbedingungen in α - oder $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oder in die kubische γ -Phase ($\text{BiO}_{>1,50}$) umwandeln.

Über Thioacyl-isocyanate

J. Goerdeler und H. Schenk, Bonn

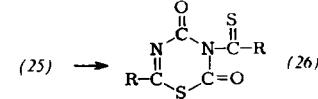
Aromatische Thioamide lassen sich mit Oxalylchlorid zu Thiazolindionen (24) umsetzen [4].



Letztere zersetzen sich thermisch unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd in die sehr reaktionsfähigen, farbigen Thioacyl-isocyanate (25).

Addition von nucleophilen HX -Verbindungen – bisher vor allem mit Aminen und Amiden untersucht – gibt die bisher meist unbekannten Thioacylderivate $\text{R}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$, die z. T. weiter in Heterocyclen (Triazole, Thiodiazole, Triazine) abgewandelt werden können. Verdrängungen, z. B. von Diphenylamin durch Nitroanilin, wurden beobachtet.

Die Verbindungen (25) gehen ferner mit geeigneten polaren Mehrfachbindungs-Systemen Cyclo-1,4-Additionen ein. Hierzu gehört die bereits in Lösung spontan ablaufende Dimerisierung:



Die Struktur des tiefvioletten, kristallinen (26) wurde u. a. durch einheitliche thermische Abbaureaktionen bewiesen. (26) ist ein neuer Typ eines dimeren Isocyanats.

Über den Substituenteneinfluß auf die Ladungsverteilung einiger Triarylphosphine und Derivate

H. Goetz, Berlin

Dipolmomentuntersuchungen an $p\text{-X-Phenyl-diphenyl-phosphinen}$ mit $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zeigen, daß die bisher beim Triphenylphosphin angenommene Mesomerie den wahren mesomeren Zustand der untersuchten Phosphine

[4] J. Goerdeler u. H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960).