

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.

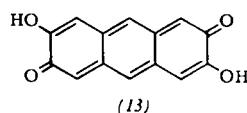
Daneben konnte mit Schwefelsäure- ^{35}S gezeigt werden, daß die Sulfonsäuregruppen am umgelagerten Molekül unter den Bedingungen der Jacobsen-Reaktion mit der Schwefelsäure im Gleichgewicht standen.

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

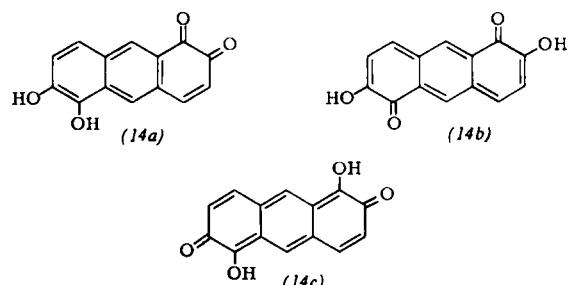
Dehydrierung des 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthracens (12) mit 2.3-Dicyan-5.6-dichlor-benzochinon oder Bleidioxyd in Dioxan führt zu einer schwach gelb gefärbten, instabilen Verbindung, die ihrer Herstellung und ihren Reaktionen nach das 3.7-Dihydroxy-Derivat des unbekannten Anthrachinons-(2.6) (13) ist.



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

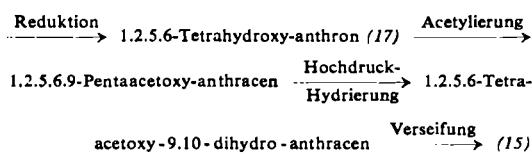
Das bisher nicht beschriebene (12) konnte aus 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthrachinon-(9.10) durch Reduktion mit Natriumborhydrid in $n\text{ Na}_2\text{CO}_3$ hergestellt werden.

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.

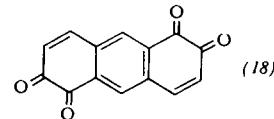


Einige Befunde (pK -Wert, IR-Spektrum, Darstellung eines Methyläthers mit Salzsäure-Methanol) sprechen für (14b) oder (14c), andere (Diacetat, Redox-Normalpotential) für (14a). Eine Entscheidung zwischen diesen Formen wird von der näheren Untersuchung des Methyläthers erwartet.

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 Anthrachinon-(1.2.5.6) (18), dem



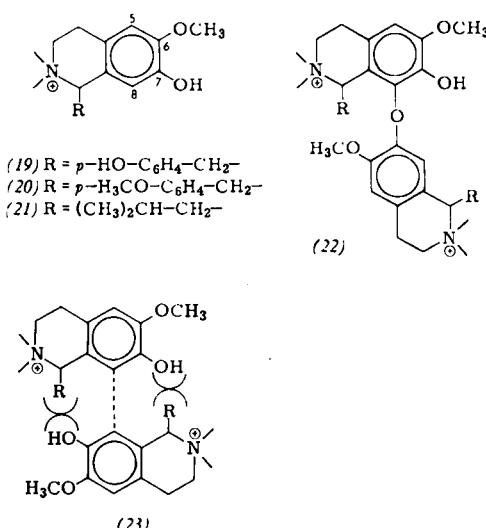
ersten Anthrachinon ohne Substituenten in *meso*-Stellung. Reduzierende Acetylierung von (18) führt zu (16), Kondensation mit o-Phenyldiamin zu einer Verbindung mit zwei Chinoxalin-Ringsystemen.

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-tetrahydroisoquinoline 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-tetrahydroisoquinolin-Alkalioide 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 Coclaurin-(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.