

235. Zur Kenntnis der sogenannten «Alkalicarbonyle» VI [1]¹⁾ Über den paramagnetischen Anteil der «Alkalicarbonyle»

von W. Büchner und E. A. C. Lucken

(15. IX. 64)

Kohlenmonoxid reagiert mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Kalium unter Bildung des sogenannten «Kaliumcarbonyls». Dieses besteht im wesentlichen aus Kaliumacetylendiolat $\text{KOC}\equiv\text{COK}$ und aus einer metallorganischen Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung [2]. Produkte ähnlicher Zusammensetzung entstehen, wenn man Kohlenmonoxid auf geschmolzenes Kalium bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt des Metalls einwirken lässt. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung des Hexahydroxybenzol-Kaliumsalzes [3].

Obwohl magnetische Messungen an dem in Ammoniak dargestellten «Kaliumcarbonyl» [2] und an dem bei der Schmelztemperatur des Kaliums erzeugten «Kohlenoxidkalium» [4] die Substanzen als diamagnetisch auswiesen, enthalten alle Produkte paramagnetische Anteile, wie Elektronenspinresonanz-(EPR.-)Untersuchungen ergaben²⁾. Die Ergebnisse der Messungen werden mitgeteilt.

Festprodukte: Ein bei 250°C dargestelltes Produkt enthält in festem Zustand eine paramagnetische Substanz, welche das in Fig. 1 dargestellte EPR.-Spektrum zeigt. Dieses Spektrum ist einem Radikal mit zylindrischer Symmetrie des g -Tensors zuzuschreiben, für welches $g^{\parallel} < g^{\perp}$ gilt [5]. Das bei den angewandten Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt gebildete oxydationsempfindliche Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols liess vermuten, dass die paramagnetische Verbindung ein von Hexahydroxybenzol abgeleitetes Semichinon darstellt. Theoretisch ist von einem derartigen Radikal ein zu Fig. 1 ähnliches EPR.-Spektrum zu erwarten [6]. Eine Bestätigung da-

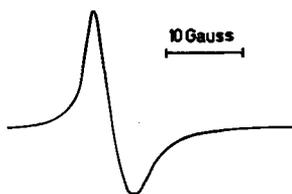


Fig. 1. EPR.-Spektrum von «KCO», dargestellt aus geschmolzenem Kalium bei 250°

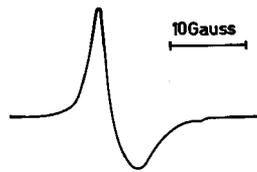


Fig. 2. EPR.-Spektrum einer radikalischen Substanz im Bariumsalz des Tetrahydroxybenzochinons-(1,4)

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2119.

²⁾ Die EPR.-Messungen wurden mit einem umgebauten «Mikrospin»-Spektrometer bei 9,600 MHz unter Benutzung einer Magnetfeldmodulation von 100 KHz durchgeführt. Der «field sweep» war gegen die Hyperfein-Aufspaltung von $^{56}\text{Mn}^{2+}$ in Magnesiumoxidpulver geeicht (81,3 Gauss). Die g -Faktoren wurden relativ zu Diphenyl-picrylhydrazyl, dessen g -Faktor zu 2,0036 angenommen war, gemessen.

für erbrachten EPR.-Untersuchungen am Bariumsalz des Tetrahydroxybenzochinons, welches bei der Luftoxydation von Hexahydroxybenzol in neutraler Lösung in Gegenwart von Barium-Ionen entsteht. Dieses tiefrot gefärbte Bariumsalz enthält einen radikalischen Anteil, der zweifellos das von Tetrahydroxy-1,4-benzochinon abgeleitete Semichinon darstellt. Dessen EPR.-Spektrum (Fig. 2) ist dem von Fig. 1 sehr ähnlich.

«Kohlenoxidkalium»-Produkte, welche knapp oberhalb der Schmelztemperatur von Kalium dargestellt wurden, ergeben das in Fig. 3 aufgezeigte EPR.-Spektrum. Ein diesem sehr ähnliches EPR.-Spektrum (Fig. 4) lässt sich sowohl im gelben «Kaliumcarbonyl», welches aus flüssigem Ammoniak gewonnen wurde, als auch im luftoxydierten gelben «Kaliumcarbonyl» nachweisen. Die Menge an Radikalen, welche in den Substanzen mit den Spektren 1 und 3 ungefähr 10^{20} Spin pro Mol «KCO» beträgt, erhöht sich bei der Luftoxydation auf rund das 70fache.

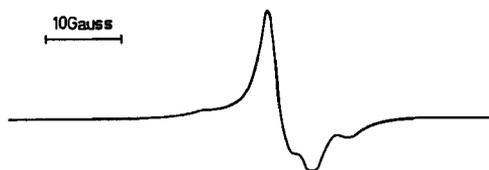


Fig. 3. EPR.-Spektrum von «KCO», dargestellt aus geschmolzenem Kalium bei 70°

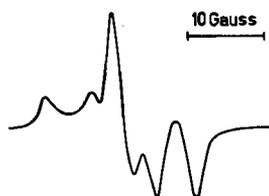
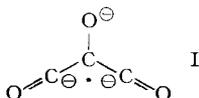


Fig. 4. EPR.-Spektrum von «luftoxydiertem KCO», dargestellt in flüssigem Ammoniak

Die EPR.-Spektren 3 und 4 deuten darauf hin, dass mindestens zwei radikalische Produkte vorhanden sein müssen. Eine Unterscheidung zwischen beiden gelang durch Erhitzen der sowohl in flüssigem Ammoniak als auch aus geschmolzenem Kalium bei niedriger Temperatur dargestellten «KCO»-Produkte. Dabei verschwindet ein Teil des EPR.-Spektrums der Fig. 3 und 4, was auf eine thermische Instabilität einer paramagnetischen Komponente schliessen lässt.

Subtrahiert man das nach Erhitzen gefundene Spektrum der Fig. 5 von den Spektren 3 und 4, so resultiert das in Fig. 6 dargestellte EPR.-Spektrum eines polykristallinen Radikals, dessen drei g -Tensorkomponenten ungleich sind. Das Radikal kann daher keine zylindrische Symmetrie besitzen. Somit sind z. B. die Radikale $(C_2O_2)^-$ oder das cyclische $(C_4O_4)^{3-}$ auszuschliessen. Lediglich offenkettige Radikal-Anionen wie I sind in Übereinstimmung mit dem beobachteten EPR.-Spektrum zu bringen.



Das nach Erhitzen des gelben «Kaliumcarbonyls» und des bei niedrigen Temperaturen dargestellten «Kohlenoxidkaliums» zurückbleibende Radikal (Fig. 5) besitzt einen g -Tensor zylindrischer Symmetrie; es gilt wiederum $g^{\parallel} < g^{\perp}$.

Es ist jedoch verschieden von der paramagnetischen Substanz im bei hoher Temperatur erzeugten «Kohlenmonoxidkalium», wie ein Vergleich der Fig. 5 mit Fig. 1 zeigt. Der Befund, wonach das thermostabile Radikal der Fig. 5 sich nicht vom Hexa-

hydroxybenzol ableitet, ging im Falle des in Ammoniak erzeugten «Kaliumcarbonyls» bereits aus den Ergebnissen chemischer Untersuchungen an den Hydrolyselösungen des «Kaliumcarbonyls» hervor [2].

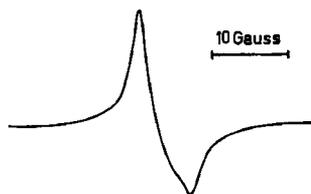


Fig. 5. EPR.-Spektrum von bei 70° aus geschmolzenem Kalium dargestelltem «KCO», aufgeheizt auf 250°

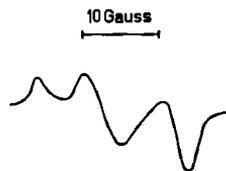


Fig. 6. EPR.-Spektrum, erhalten durch Subtraktion der Fig. 5 von Fig. 4

Lösungen der «KCO»-Produkte: EPR.-Untersuchungen an wässrigen alkalischen Lösungen, welche bei der Umsetzung der «KCO»-Produkte mit einem Überschuss an Wasser in Petroläthersuspension erhalten werden, brachten die Strukturaufklärung des thermostabilen Radikals der Fig. 5. Die alkalischen Hydrolyselösungen des gelben «Kaliumcarbonyls» enthalten nämlich ein Radikal, welches das in Fig. 7 dargestellte Spektrum ergibt. Für dessen Hyperfeinstruktur sind 2 chemisch äquivalente Kerne mit dem Spin $1/2$, – höchstwahrscheinlich Protonen – verantwortlich. Die Kopplungskonstante beträgt $0,80 \pm 0,03$ Gauss. Beim Ansäuern der alkalischen, braunen Lösungen verschwindet das Radikal, und die Farbe schlägt nach Gelb um. Macht man die Lösungen wiederum alkalisch, werden sie braun, und die paramagnetische Substanz mit dem Spektrum der Fig. 7 lässt sich wieder nachweisen.

Lösungen des gelben «Kaliumcarbonyls» in schwerem Wasser ergeben das Spektrum der Fig. 8, welches zeigt, dass die Hyperfeinstruktur in Fig. 7 von Protonen verursacht wird.

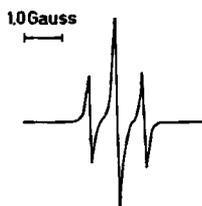


Fig. 7. EPR.-Spektrum einer alkalischen Lösung von in flüssigem Ammoniak dargestelltem «KCO»

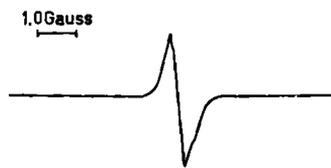
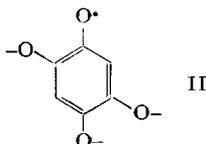


Fig. 8. EPR.-Spektrum einer Lösung von in ammoniakalischer Lösung dargestelltem «KCO» in D_2O

Ein Austausch der Protonen gegen Deuteronen lässt sich nur in saurer, nicht dagegen in alkalischer Lösung beobachten. Verdünnen der alkalischen D_2O -Lösungen mit H_2O lässt das Spektrum nämlich unverändert. Säuert man dagegen die alkalische D_2O -Lösung mit verdünnter HCl an und macht anschliessend mit einer Lösung von Natriumhydroxid in H_2O wieder alkalisch, so ergibt sich die in Fig. 9 gezeigte Überlagerung von Spektrum 7 mit einem Spektrum, welches von dem monodeutერიerten Produkt zu erwarten ist.

Das geschilderte Verhalten der radikalischen Substanz deutet darauf hin, dass es sich um ein Semichinon handelt. Da dieses nach dem Vorangegangenen zwei äquivalente Protonen besitzen muss, lag es nahe, es mit dem diese Bedingung erfüllenden 2,5-Dihydroxy-1,4-benzosemichinon (II) zu vergleichen. Dieses liefert ein zu Fig. 7



analoges EPR.-Spektrum mit einer Kopplungskonstanten von 0,79 Gauss [7]. Das Radikal in den alkalischen Hydrolyselösungen des gelben «Kaliumcarbonyls» (Fig. 7) ist somit identisch mit 2,5-Dihydroxy-1,4-benzosemichinon, wie aus den übereinstimmenden Kopplungskonstanten hervorgeht.

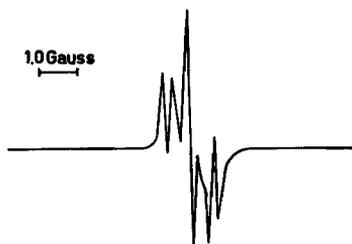
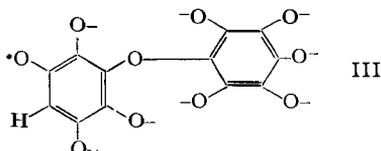


Fig. 9. EPR.-Spektrum einer alkalischen Lösung von gelbem «KCO» in D_2O nach Zugabe von H_2O in saurer Lösung

2,5-Dihydroxy-1,4-benzosemichinon wird erwartungsgemäss auch in alkalischen wässrigen Lösungen von «Kohlenoxidkalium»-Produkten gefunden, welche bei Reaktionstemperaturen nahe dem Schmelzpunkt von Kalium dargestellt wurden. Die Lösungen enthalten allerdings zusätzlich noch ein weiteres Radikal, welches lediglich ein Proton zu besitzen scheint. Das beobachtete EPR.-Spektrum (Fig. 10) besteht nämlich aus einem Triplet und einem Dublett.

Alkalische Lösungen des bei hoher Temperatur gewonnenen «Kaliumcarbonyls» ergeben lediglich eine einzige scharfe Linie. Deren g -Faktor stimmt mit demjenigen des Semichinons überein, welches bei der Oxydation von Hexahydroxybenzol entsteht. Lässt man diese Lösungen allerdings mehrere Stunden unter Stickstoff stehen, so erhält man im Gegensatz zu reinen, alkalischen Hexahydroxybenzollösungen ein gut ausgeprägtes Dublett (Fig. 11). Dieses scheint mit dem Dublett des Spektrums 10 übereinzustimmen. Es ist möglich, dass es sich um das Radikal III handelt, welches durch Angriff des Hexahydroxybenzol-Anions am Tetrahydroxybenzol entstanden ist.



Die Befunde an den «KCO»-Verbindungen legten es nahe, 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol auch in den *Hydrolyselösungen der anderen «Alkalimetallcarbonyle» «MCO»* ($M = Na, Rb, Cs$) zu vermuten.

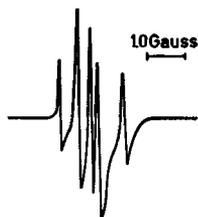


Fig. 10. EPR.-Spektrum einer alkalischen Lösung von «KCO», welches aus geschmolzenem Kalium bei 70° dargestellt wurde

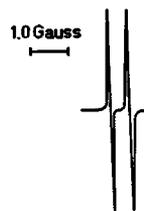


Fig. 11. EPR.-Spektrum einer alkalischen Lösung von «KCO», welches aus geschmolzenem Kalium bei 250° dargestellt wurde, nach mehrstündigem Stehen

Die nach einem Verfahren von WIELAND [8] in den Hydrolyselösungen der Alkalicarbonyle ausgeführte iodometrische Bestimmung von 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol ergab die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 1. Menge an 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol³⁾

gelbes «KCO», in Ammoniak dargestellt (% C)	luftoxydiertes, gelbes «KCO» in Ammoniak dargestellt (% C)	«KCO», bei 70° dargestellt (% C)	«NaCO»	«RbCO»	«CsCO»
1,2	2,5	3,0	0,6	0,5	3,3

Die Menge an 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol wurde folgendermassen bestimmt: die alkalischen Hydrolyselösungen der «Alkalicarbonyle», welche ausserdem noch *Acid*-Reduktone enthalten [9], wurden nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mittels Zinkstaub reduziert. In den resultierenden farblosen Lösungen oxydierte man nach Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat alle reduzierenden Substanzen mit 0,1N Jodlösung. Das beim darauffolgenden Ansäuern dieser Lösungen vom entstandenen 2,5-Dihydroxybenzochinon-(1,4) in Freiheit gesetzte Jod, welches der Menge an 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol entspricht, wurde mit 0,1N Thiosulfatlösung titriert. Die Reduktone und Hexahydroxybenzol stören dabei nicht.

Quantitative EPR.-Messungen an gelbem «Kaliumcarbonyl» (1,3%)³⁾ bestätigen die jodometrischen Ergebnisse.

Interessanterweise stimmt die Menge an 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol mit der Ausbeute an Kohlendioxid bzw. Ameisensäure, welche bei der Hydrolyse der «KCO»-Produkte erhalten wurde [2] [3], grössenordnungsmässig überein. Ein Zusammenhang zwischen diesen Werten erscheint denkbar, da Kohlendioxid und Ameisensäure pro Kohlenstoffatom 2 Sauerstoffatome tragen, während 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol 2 Kohlenstoffatome ohne Sauerstoffatome besitzt. Das Ausgangsprodukt Kohlenmonoxid dagegen enthält pro Kohlenstoff ein Sauerstoffatom. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass Luftoxydation von gelbem «Kaliumcarbonyl» sowohl die Menge an Kohlendioxid als auch die Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol verdoppelt. Eine Erklärung für die Bildungsweise des 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzols bei

³⁾ Alle %-Angaben sind auf den Gesamtkohlenstoff bezogen.

der Reduktion von Kohlenmonoxid durch Alkalimetalle kann nicht gegeben werden. Es wurde lediglich festgestellt, dass das Polyhydroxybenzol im Falle des in flüssigem Ammoniak dargestellten «Kaliumcarbonyls» erst beim Abdestillieren des Ammoniaks entsteht. Hydrolyse des beim Einleiten von Kohlenmonoxid in die blaue Kaliumlösung in flüssigem Ammoniak zunächst entstehenden farblosen «KCO»-Produktes, welches beim Abdunsten des Ammoniaks gelb wird [10], liefert nämlich lediglich Spuren an 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol.

In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, dass das farblose «KCO»-Produkt wesentlich mehr metallorganische Verbindung enthält als das nach Abdestillieren des Ammoniaks erhaltene gelbe Produkt. Die Menge an Kaliumacetylendiolat hingegen ist in beiden Produkten gleich, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 2. Zusammensetzung des in flüssigem Ammoniak suspendierten farblosen «Kaliumcarbonyls» und des nach Abdestillieren des Ammoniaks resultierenden gelben «Kaliumcarbonyls»^{a)}

	Kaliumacetylendiolat % C	metallorganische Verbindung % C
farbloses «KCO»	61	31
gelbes «KCO»	63	19

Den Anteil der metallorganischen Verbindung im farblosen «Kaliumcarbonyl» erhielt man durch Ermittlung der Oxalsäure, welche beim Einleiten von Luft in die Suspension des weissen «KCO»-Produktes in Ammoniak aus der metallorganischen Komponente entsteht (28%)^{b)}. Dazugerechnet wurde die Menge an intakter metallorganischer Verbindung im so «oxydierten Kaliumcarbonyl» (3%)^{b)}. Letztere liess sich durch Umsetzen des nach Abdestillieren des flüssigen Ammoniaks resultierenden Festproduktes mit *n*-Butylbromid bestimmen. Kaliumacetylendiolat ist durch den Glykolsäuregehalt der alkalischen Hydrolyselösungen des oxydierten, nach Abdestillieren des Ammoniaks erhaltenen Produktes, abzüglich der unoxydierten metallorganischen Verbindung, gegeben.

Konzentrieren der Ammoniak suspension des farblosen «Kaliumcarbonyls» verursacht folglich eine Umsetzung der metallorganischen Verbindung. Die Bildung von 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol könnte somit mit der Umwandlung des metallorganischen Anteils verknüpft sein.

Wir danken Frau RIA KLEINER für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten.

SUMMARY

The solid compounds resulting from the reaction between carbon monoxide and potassium, either molten or dissolved in liquid ammonia, have been shown by EPR spectroscopy to contain low concentrations of free radicals. These solids dissolve in water to give deeply coloured solutions which also display EPR spectra. It has been shown that the radical in the product formed from molten potassium at 250°C is mainly the potassium salt of tetrahydroxybenzosemiquinone, while the product from either molten potassium at 70°C or potassium dissolved in liquid ammonia contains at least two radicals. From the measurements made on the aqueous solutions, one of these has been shown to be the potassium salt of 2,5-dihydroxy-1,4-benzosemiquinone. The other radical is thermally instable and is probably a non-linear open-chain radical. Dihydroxybenzoquinone seems to be formed during the removal of the ammonia.

Cyanamid European Research Institute,
Cologny/Genève

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Mitteil.: E. WEISS & W. BÜCHNER, Chem. Ber. (im Druck).
 [2] W. BÜCHNER, Helv. 46, 2111 (1963).
 [3] W. BÜCHNER & E. WEISS, Helv. 47, 1415 (1964).
 [4] W. F. SAGER, A. FATIADI, P. G. PARKS, D. G. WHITE & T. P. PERROS, J. inorg. nucl. Chemistry 25, 187 (1963).
 [5] F. K. KNEUBUHL, J. chem. Physics 33, 1074 (1960).
 [6] H. M. McCONNEL & R. E. ROBERTSON, J. physic. Chemistry 67, 1018 (1957).
 [7] D. C. REITZ, F. DRAVNIKS & J. E. WERTZ, J. chem. Physics 33, 1880 (1960).
 [8] H. WIELAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 715 (1910).
 [9] W. BÜCHNER, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [10] E. WEISS & W. BÜCHNER, Helv. 46, 1122 (1963).

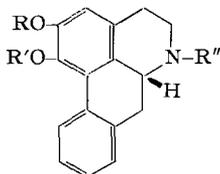
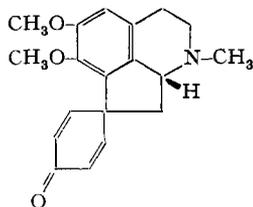
236. Über die Isolierung von (+)-Pronuciferin und (–)-Anonain aus den Keimlingen von *Nelumbo nucifera* GAERTN.

2. Mitteilung über natürliche und synthetische Isochinolinderivate¹⁾

von Karl Bernauer

(24. IX. 64)

Unlängst ist kurz über Konstitution und einige Reaktionen des (+)-Pronuciferins (I) berichtet worden [1] [2]²⁾. Nachstehend wird nun der von uns benutzte, in Anlehnung an eine Publikation von TOMITA und Mitarb. [3] entwickelte Trennungsgang beschrieben, in dessen Verlauf aus den Keimlingen von *Nelumbo nucifera* GAERTN. das Pronuciferin und – neben den schon früher in dieser Pflanze gefundenen Aporphinen (–)-Nuciferin (II), (–)-Roemerin (III) und (–)-5-Methoxy-6-hydroxy-aporphin (IV)³⁾ [3] [5] – auch das Noraporphin (–)-Anonain (V) isoliert worden ist⁴⁾. (–)-Anonain (V),



II; R = R' = R'' = CH₃

III; R + R' = –CH₂–, R'' = CH₃

IV; R = H, R' = R'' = CH₃

V; R + R' = –CH₂–, R'' = H

welches bislang nur aus *Annona squamosa* [7] [8] und *Annona reticulata* [9] gewonnen worden war, wurde ausser durch Analyse und physikalische Daten durch Überführung in (–)-Roemerin (III) [10] identifiziert.

Für die Aufnahme und Diskussion von UV.- und IR.-Spektren dankt der Verfasser der Abteilung für Physik und Physikalische Chemie (Leitung Dr. M. KOFLER), für die Ausführung der Analysen dem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. A. DIRSCHERL) der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.G.

¹⁾ Als 1. Mitt. dieser Reihe soll die Publikation [1] gelten. – Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2122.

²⁾ Ausführlich wird über die Chemie des Pronuciferins in der nachfolgenden 3. Mitt. berichtet.

³⁾ Von TOMITA und Mitarb. [3] als Nornuciferin bezeichnet; man vgl. dazu [4].

⁴⁾ Die Formeln I bis V stellen die absoluten Konfigurationen dar; man vgl. hierzu [6].