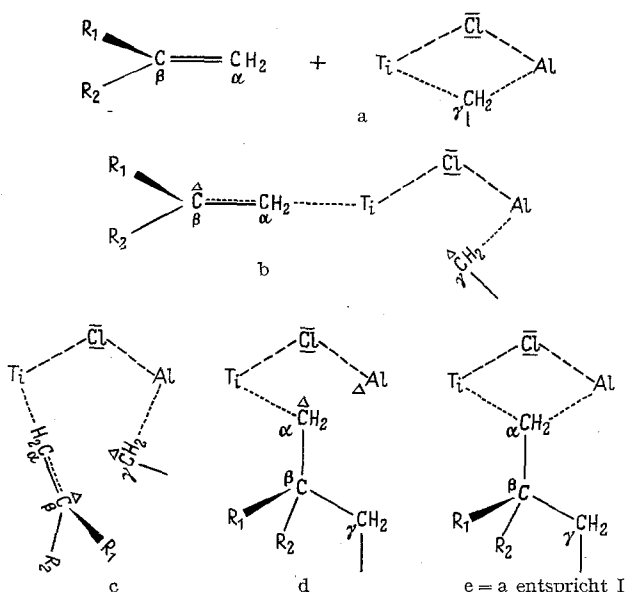


(1898). — NAKAOKI, T.: J. Pharmac. Soc. Japan 64, Nr 11A, 57; C. A. 46, 108 (1952). — EVANS, W.H., A. McGOOKIN, L. JURD, A. ROBERTSON u. W.R.N. WILLIAMSON: J. Chem. Soc. [London] 1957, 3510. — 7) NEU, R., u. E. NEUHOFF: Naturwiss. 44, 10 (1957). — Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 266.

Über Komplexpolymerisation als neuen Polymerisationstyp

Die Polymerisation der α -Olefine zeigt weder ionischen noch radikalischen Charakter; vielmehr ist sie an Komplexstrukturen gebunden. Untersuchungen mit löslichen Katalysatoren ergaben als katalytisch aktive Struktur:

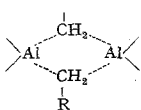
(darin bedeuten: halbe σ -Bindungen [electron deficient und dative bonds], ----- Brückenbindungen und Δ freie Überlappungsmöglichkeiten eines Elektrons). Statt eines Halogens X kann auch eine Alkoxygruppe stehen. Die Polymerisation läuft mit bzw. an solchen Katalysatoren nach dem folgenden Schema ab:



Dieser Mechanismus schließt die Kettenverzweigungen aus. Die endgültige sterische Konfiguration am C_β liegt unmittelbar nach der Bildung der Bindung $Ti \cdots C_\alpha$ fest, um die wegen der Planarität der überlappenden Elektronen ($2p, 2p, 3d$) keine freie Drehung möglich ist. Die Bildung der Bindung selbst entspricht der Adsorption von Olefinen an Metalloberflächen¹⁾.

Die Struktur I erreicht man allgemein nur mit Kombinationen von Übergangselementen und Metallen der 1. bis 3. Hauptgruppe.

Metallalkyle sind katalytisch aktiv, wenn sie di- oder polymer und mit der Struktur $\cdots Me \cdots CH_2 \cdots Me \cdots CH_2 \cdots$



vorliegen. Die in diesen Fällen im Gegensatz zu Komplexen mit der Struktur I beobachtete Bildung von nur niedermolekularen Produkten kann bei gleichartiger Abbruchsreaktion über Hydride, einmal aus der erhöhten Aktivierungsenergie des Primärschrittes und andererseits aus der geringeren Stabilität des Komplexes (s. Formel) erklärt werden.

Der Polymerisationstyp der Komplexpolymerisation ist nicht auf den beschriebenen Polymerisationsablauf der α -Olefine beschränkt. Er findet sich auch bei Fermentpolymerisationen, worauf der eine von uns (F. PATAT) schon kürzlich hingewiesen hat²⁾, und bei einer Reihe von bisher als Anionpolymerisationen angesehenen Umsetzungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfe zu unseren Arbeiten. Der eine von uns (H. SINN) dankt darüber hinaus für ein Forschungstipendium.

Die ausführliche Arbeit erscheint in der Z. angew. Chemie.

Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule, München

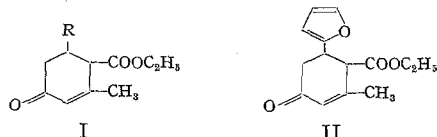
F. PATAT und H. SINN

Eingegangen am 9. April 1958

¹⁾ Vgl. die Arbeiten von R. SUHRMANN u. Mitarb. aus den letzten Jahren. — ²⁾ PATAT, F.: Mh. Chem. 88, 560 (1957).

1-Furyl-3-methyl-cyclohexen(3)on(5)-2-carbonsäureäthylester

Man kondensiert 1 Mol Aldehyd mit 2 Molen Acetessigester unter Anwesenheit eines sekundären Amins. Das Reaktionsprodukt wird zyklisiert, verseift und decarboxyliert. Auf diese Weise synthetisierten HORNING et al.¹⁾ mit aliphatischen Aldehyden 1-Alkyl-3-methyl-cyclohexen(3)on(5)-2-carbonsäureäthylester (I). Verwendet man statt dessen aroma-



tische Aldehyde, so sind keine 1-Aryl-3-methyl-cyclohexen(3)on(5)-2-carbonsäureäthylester zu erhalten²⁾. Unter diesen Bedingungen wird die Estergruppe in 2 ebenfalls verseift und CO_2 abgespalten.

Arbeitet man mit Furfural und führt den Furylrest in 1 ein, so läßt sich wiederum ein Monocarbonsäureester (II) in guter Ausbeute gewinnen. Auf Grund der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit für die Verseifung und Decarboxylierung in 6 gegenüber 2²⁾ ist die Estergruppe in 2 anzunehmen.

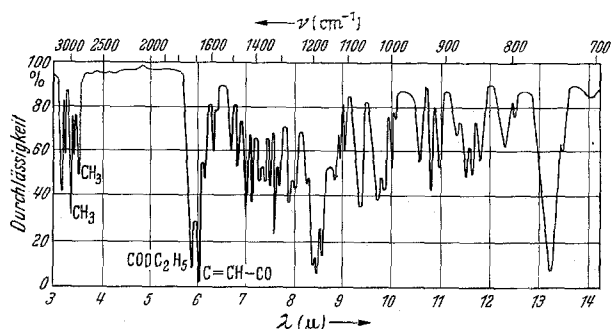


Fig. 1. Infrarotspektrum der Verbindung II. Abszisse: Wellenlänge (in μ); Ordinate: Durchlässigkeit (in %)

1-Furyl-3-methyl-cyclohexen(3)on(5)-2-carbonsäureäthylester (II): Fp. 73°; gef. 68,0% C, 6,54% H; (theor. 67,7% C, 6,50% H). IR-Spektrum³⁾ (s. Fig. 1).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. 157 bis 159°; gef. 56,3% C, 4,71% H; (theor. 56,1% C, 4,71% H).

Arbeitsstelle für Kreislauforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Arbeitsgruppe für Biochemie, Berlin-Buch

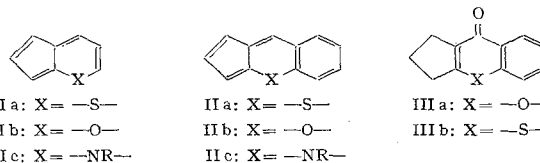
K.-H. SEGEL

Eingegangen am 9. April 1958

¹⁾ HORNING, E.C., M.D. DENEKAS u. R.E. FIELD: J. Org. Chemistry 9, 547 (1944). — ²⁾ HORNING, E.C., u. R.E. FIELD: Amer. Soc. 68, 384 (1946). — ³⁾ Aufgenommen von L. GRUPINSKI: Dtsch. Akad. der Wiss. zu Berlin; wofür ich herzlich danke.

Über die Synthese der Pseudo-azulene 2,3-Benzo-oxalen und 2,3-Benzo-thialen

Während die eigentlichen Pseudoaromaten schon seit langem bearbeitet und mit entsprechenden Aromaten verglichen wurden, hat man sich erst in jüngster Zeit bewußt mit Pseudo-Verbindungen nichtbenzoider Aromaten beschäftigt. BROWN¹⁾ sowie DAUBEN jr. und RINGOLD²⁾ stellten 1951 eine Übereinstimmung des γ -Pyrons mit Tropon fest, während wir 1957 die 3-Hydroxy-pyrone als Pseudo- α -Tropo-



lone erkannten³⁾. Gleichzeitig postulierten wir die Beständigkeit des Pseudoazulens Thialen (Ia)^{3b)}. Mittlerweile synthetisierte BOYD⁴⁾ das erste sich vom Oxalen (Ib)⁵⁾ ableitende, phenylsubstituierte Pseudo-benzazulen, und soeben berichten LOS, SAXENA und STAFFORD⁶⁾ über die Synthese stickstoffhaltiger Pseudo-benzazulene und -aza-azulene.

Das durch Kondensation von Phenol mit Cyclopentanon-o-carbonsäure-äthylester zu erhaltende Chromon IIIa (Schmelzpunkt 120,5 bis 121°⁷⁾) konnten wir nach Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe⁸⁾ und nachfolgender Dehydrierung mit Chloranil in 2,3-Benzo-oxalen (IIb) überführen. Gegenüber dem 5,6-Benz-azulen ($\lambda_{\max}$ 552 m μ , ϵ 320)⁹⁾ ist dessen Hauptmaximum im Sichtbaren um 46 m μ hypsochrom verschoben (IIb: $\lambda_{\max}$ 506 m μ , ϵ 330 in Cyclohexan); im Ultravioletten liegt mit den Banden bei 358 m μ und 267 m μ eine verblüffende Ähnlichkeit mit dem 5,6-Benzazulen vor.

Analog stellten wir aus Thiophenol und Cyclopentanon-o-carbonsäureester das noch nicht beschriebene Thia-Chromon IIIb (Schmelzpunkt 148 bis 149°, aus viel Wasser unkristallisierbar) her, reduzierten⁸⁾ und dehydrierten mit Chloranil zum 2,3-Benzo-thialen (IIa), über das, zusammen mit Ia, an anderer Stelle berichtet wird. Die Grundkörper Ib, Ic und IIc waren bisher nicht zu isolieren.

Herrn Prof. Dr. W. TREIBS, dem Direktor des Institutes, sei für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse vielmals gedankt.

Institut für Organische Chemie der Universität, Leipzig.

ROLAND MAYER und UTA WEISE¹⁰⁾

Eingegangen am 2. Mai 1958

¹⁾ BROWN, R.D.: J. Chem. Soc. [London] 1951, 2670. — ²⁾ DAUBEN JR., H.J., u. H.J. RINGOLD: J. Amer. Chem. Soc. 73, 876 (1951). — ³⁾ MAYER, R.: a) Chem. Ber. 90, 2369, vgl. 2362 (1957). — b) Angew. Chem. 69, 481 (1957). — ⁴⁾ BOYD, G.V.: Chem. and Industr. 1957, 1244. — ⁵⁾ Wir möchten der Einfachheit halber in Anlehnung an die Begriffe Pentalen, Heptalen, Azulen und Thialen das Oxabicyclo-[0,3,4]-nonatetraen (Ib) als „Oxalen“ bezeichnen. — ⁶⁾ LOS, M., J.P. SAXENA u. W.H. STAFFORD: Proceedings Chem. Soc. [London] Dez. 1957, p. 352. — ⁷⁾ Vgl. HALL, H.I., u. S.G.P. PLANT: J. Chem. Soc. [London] 1933, 232. — AHMAD, S.Z., u. R.D. DESAI: Ref. C. R. Acad. Sci. [Paris] 1938 I, 2363. — ⁸⁾ Wir berichten darüber im einzelnen später. — ⁹⁾ KLOSTER-JENSEN, E., E. KOVÁTS, A. ESCHENMOSER u. E. HEILBRONNER: Helv. chim. Acta 39, 1051 (1956). — ¹⁰⁾ Teilweise Diplomarbeit, Univ. Leipzig 1958.

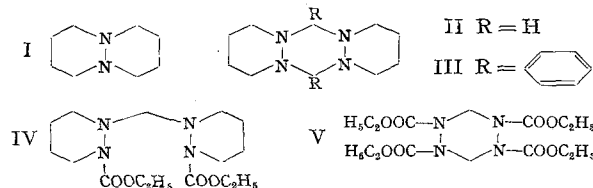
Über eine neue Synthese des 10-Azachinolizidins und eine Synthese des N,N,N',N'-Bis-(cyclotetramethylen)-1,2,4,5-hexahydrotetrazins und anderer Tetrazinderivate

Bei der Umsetzung von Hydrazinhydrat, 1,4-Dibrombutan und Kaliumhydroxyd bildete sich in 10%iger Ausbeute 10-Azachinolizidin (I) als farbloses Öl, $K_{p11} = 66^\circ$, das in seinen Derivaten mit dem aus Piperidazin und 1,4-Dibrombutan erhaltenen (I) übereinstimmte¹⁾.

Dipchlorat Schmelzpunkt 229° (im zugeschmolzenen Röhrchen), Monojodmethylat, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 251° (aus Aceton). $C_9H_{13}N_4$ (282,9). Ber: C 38,46; H 6,77; N 9,68. Gef: C 37,93; H 6,73; N 9,91.

Die IR-Spektren der beiden auf den genannten Wegen dargestellten Monojodmethylate von (I) waren identisch.

Wurde Piperidazin mit Formaldehydlösung zur Reaktion gebracht, so konnten in quantitativer Ausbeute farblose Kri-



stalle von N,N,N',N'-Bis-(Cyclotetramethylen)-1,2,4,5-hexahydrotetrazin (II) gefaßt werden. Schmelzpunkt 168° (aus Äthanol-Äther). $C_{10}H_{20}N_4$ (196,3). Ber: C 61,19; H 10,27; N 28,54. Gef: C 61,24; H 10,00; N 28,36.

Aus Piperidazin und Benzaldehyd bildete sich in fast quantitativer Ausbeute das kristalline N,N,N',N'-Bis-(Cyclotetramethylen)-3,6-diphenyl-1,2,4,5-hexahydrotetrazin (III), Schmelzpunkt 244° (aus Äthanol). $C_{22}H_{28}N_4$ (348,49). Ber: C 75,83; H 8,08; N 16,08. Gef: C 75,65; H 8,29; N 16,38.

Aus 1-Carbäthoxypiperidazin und Formaldehyd entstand Bis-(1,1'-Carbäthoxy-2,2'-piperidazyl)-methan (IV) als farbloses, dickflüssiges Öl, $K_p 0,01 = 150^\circ$, das nach einiger Zeit kristallin erstarrte, Schmelzpunkt 106° (zur Reinigung im Hochvakuum bei 120° sublimiert). Ausbeute nahezu quantitativ. $C_{15}H_{28}N_4O_4$ (328,4). Ber: C 54,86; H 8,59; N 17,06. Gef: C 54,71; H 8,56; N 17,28.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrazindicarbonsäureäthylester ließ sich ein farbloses Öl gewinnen, das wachsartig fest wurde. Schmelzpunkt des 1,2,4,5-Tetracarbäthoxy-hexahydrotetrazins (V) 60 bis 61° (im Hochvakuum bei $180^\circ/0,1$ mm) sublimiert. $C_{14}H_{24}N_4O_8$ (362,4). Ber: C 42,52; H 6,67; N 15,46. Gef: C 41,85; H 6,85; N 15,05.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

MELANIE RINK und SURYAKANT MEHTA

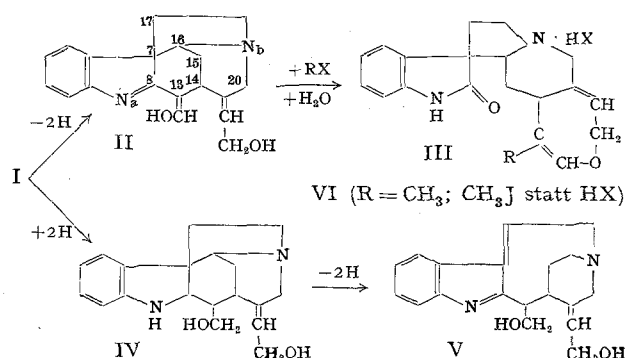
Eingegangen am 25. April 1958

¹⁾ RINK, M., u. K. GRABOWSKI: Naturwiss. 43, 326 (1956).

Biosynthese der Oxindol-Alkaloide und der sog. Wieland-Gumlich-Aldehyd²⁾

In der Biosynthese von Indolalkaloiden kommt dem sog. Wieland-Gumlich-Aldehyd, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, (I)¹⁾ eine Schlüssel-funktion zu. I geht durch Dehydrierung und Spaltung der 8.13-Bindung²⁾ in Oxindol-Abkömmlinge über.

Durch die Einwirkung von Kalium-nitrosodisulfonat entsteht der gelbe Stoff $C_{19}H_{18-20}O_2N_2 + 2H_2O + CH_3OH$, dem UV-Spektrum nach ein Oxymethylenketon (II). Dieses liefert mit Methyljodid, Acetylchlorid, Diazomethan oder NaBH₄ (statt Alkali) farblose Oxindol-Derivate (III), deren UV-Spektrum mit dem des Gelsemins oder Rhyncophyllals³⁾ identisch ist. Das Jodmethylat, $C_{20}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_3J$, dürfte als VI zu formulieren sein⁴⁾. Es ist isomer mit dem Jodmethylat des Gelsemins.



Da in II 1 H₂O ziemlich fest gebunden ist, kommt statt dessen auch die Struktur eines vinylenhomologen Oxymethylenketons⁵⁾ (H_{18} -Formel) in Betracht mit geöffneter N₈-C¹⁶- oder N₈-C²⁰-Bindung (tautomer mit der ringgeschlossenen Pseudobase: OH an C¹⁶ oder C²⁰). Die Reaktionsprodukte III (Ausbeute < 50%) entstehen dann außer durch elektrophile Substitution an C¹³ und Hydrolyse durch Disproportionierung. Sie enthalten nur zwei Sauerstoffatome⁶⁾. II liefert mit mehr ON(SO₃K)₂ eine violette Base $C_{19}H_{16-18}O_2N_2$, möglicherweise ein Cyanin mit einem Pyridinring.

Die Reaktion zu III entspricht der Substitution von β -Dicarbonylverbindungen an deren reaktiver Methylengruppe, biosynthetisch etwa von einem Formaldehyd-Äquivalent bewerkstelligt. Im vorliegenden Fall ist die Substitution mit einer Spaltung verbunden, wobei der Indoleninrest und nicht die Aldehydgruppe vom nukleophilen C¹³ abgelöst wird. Die 8.13-Bindung wird somit hydrolytisch (bzw. durch Basen-Addition) und nicht oxydativ⁷⁾ geöffnet.

Die 7.16-Bindung wird bei der Dehydrierung von I entgegen unserer früheren⁸⁾ Annahme nicht gespalten, da N₈ in II hierfür nicht basisch genug ist. In dem I entsprechenden Glykol (IV)⁹⁾ hingegen wird mit ON(SO₃K)₂ analog wie bei der Isostrychninsäure⁸⁾ die 7.16-Bindung geöffnet und das zugehörige Indoliden-Derivat V gebildet. V gibt mit konz. HCl eine gelbrote Halochromie, mit Cer(IV)-sulfat eine Rotfärbung und geht mit Platin-Wasserstoff in ein Indol¹⁰⁾ über (UV-Spektrum).

I kann somit durch jeweils zwei Reaktionsschritte entweder in ein Oxindol-Derivat umgeformt werden (Dehydrierung und nachfolgende Spaltung der 8.13-Bindung) oder aber in ein Produkt mit dem für weitere Umsetzungen empfindlichen Indoliden-System (Hydrierung der Aldehydgruppe, dann Dehydrierung der Dihydroindolstruktur). Wir nehmen an, daß diese präparativ möglichen Reaktionen typenmäßig