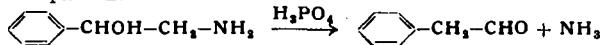


Beide Ketone lassen sich leicht als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone oder durch ihre UV-Spektren unterscheiden:

Phenylaceton-2,4-dinitro-phenyl-hydrazone: Fp 155,5–156,6 °C; gelb
Propiophenon-2,4-dinitro-phenyl-hydrazone: Fp 190–191 °C; rot
UV-Maxima: Phenylaceton: $\lambda_{\text{MP}} 250$, $\log \epsilon 2,80$; Propiophenon: $\lambda_{\text{MP}} 240$, $\log \epsilon 4,09$.

Unterwirft man „Norephedrin“ Riedel (= Bisnor-ephedrin) der Phosphorsäure-Spaltung, so entsteht Phenylacetaldehyd und nicht Acetophenon:



Phenylacetaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazone: Fp 121–121,5 °C; gelb

Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazone: Fp 237–238 °C; rot
UV-Maxima: Phenylacetaldehyd: $\lambda_{\text{MP}} 250$, $\log \epsilon 2,46$; Acetophenon: $\lambda_{\text{MP}} 240$, $\log \epsilon 4,11$.

Eine ähnliche Spaltung haben F. Kröhnke und A. Schulze²⁾ beim 1-Phenyl-2-pyridinium-äthanol beschrieben und als „Hydramin-Spaltung zweiter Art“ bezeichnet. Nach unseren Befunden ist diese Spaltung der normale Reaktionsverlauf, wenn man mit Phosphorsäure arbeitet. Aus $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Verbindungen entstehen dabei Aldehyde, aus $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Verbindungen β -Ketone.

Zur Hydramin-Spaltung ursprünglich beschriebener Art – also z. B. der Bildung von Propiophenon aus Ephedrin – kommt man durch trockenes Erhitzen des Ephedrin-hydrochlorids, bzw. wenn man beim Erwärmen mit Phosphorsäure zum „Abfangen“ des Propiophenons 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin zusetzt.

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 211]

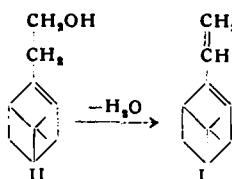
Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe

IV. Mitteilung. Nopadien (Vinyl-apo-pinen)

Von Dr. GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE
Aus dem Laboratorium der Firma Dragoco, Holzminden

Die Dehydratisierung des Nopols II³⁾ zum Nopadien I mittels Alkali in heterogener Phase^{4, 5)} ist nunmehr nach unserem Verfahren fast quantitativ möglich.

Das in Methanol verdünnte Nopol II (Verhältnis 2:1) läßt man in ein dreifach tubulierte Reaktionsgefäß aus V₄A-Stahl mit Claisen-Aufsatz auf 200–220 °C erhitzenes KOH tropfen. Unter langsamem Rühren wird durch das Reaktionsgemisch ein schwacher Strom eines indifferenten Gases geleitet, welches die Reaktionsprodukte und das leicht flüchtige wasserlösliche Lösungsmittel nach Verlassen des Kontaktes mit sich führt. Die Zugabe



des Alkohol-Gemisches und die Geschwindigkeit des Gasstromes werden so geregelt, daß das Kondensat nach der Maßgabe des Zutropfens abgenommen wird. Bei diesem kontinuierlichen Verfahren kommt das Nopol also nur sehr kurze Zeit mit dem Kontakt in Berührung. Die Polymerisation des gebildeten Dien I wird fast vollständig unterbunden. Das Destillat wird aus der Vorlage in eine gesättigte Kochsalzlösung gegossen und das Dehydratisierungsprodukt nach üblicher Aufarbeitung unter Zusatz von 0,2% Phenyl-β-napthylamin über eine gute Kolonne (70 T. B.) fraktioniert destilliert. So gelingt es, das in 60% Ausbeute entstehende Nopadien von einem hochdrehenden Dehydratisierungsprodukt (35% der theoret. Ausbeute) zu trennen. Der unbekannte „hochdrehende Kohlenwasserstoff“ besitzt 3 Doppelbindungen, was auf eine monocyclische Struktur hindeutet. Seine Reaktionsträgheit gegenüber Philodienen beweist die isolierte Lage der Äthyl-Bindungen. Konstanten des „hochdrehenden Kohlenwasserstoffs“:

d_{20}^{20} 0,8815; n_D^{20} 1.5054; $\alpha_D^{20} = +116,0^\circ$.

Nopadien I dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stets nach rechts und nicht wie L. J. Kitchen⁶⁾ angibt nach links, obwohl von 1-Nopol II ausgegangen wird. Konstanten:

d_{20}^{20} 0,8850; n_D^{20} 1.5050; $\alpha_D^{20} = +38,6^\circ$.

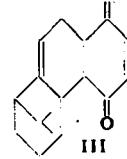
²⁾ F. Kröhnke u. A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1154 [1942].
³⁾ Zur Darstellung des Alkohols vgl. J. P. Bain, J. Amer. chem. Soc. 68, 638 [1946] u. 11. Mitteilung dieser Reihe Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharm. Ges. 287, 258 [1954].

⁴⁾ L. J. Kitchen, Amer. Pat. 2537638.
⁵⁾ B. N. Rutowski u. L. A. Alferowa, J. angew. Chem. (russ.) 24, 532–41 [1951].

Die als Vinyl-apo-pinen I bereits erkannte Verbindung⁴⁾ läßt sich gut als p-Benzochinon-Addukt (Fp 136,5 °C) III charakterisieren. Das lichtempfindliche Addukt ($[\alpha]_D^{20} = -275,0^\circ$, 2%ige Lösung in Äther) ist ein tetracyclisches α , β -ungesättigtes Diketon, dessen eine Carbonyl-Gruppe nach der Methode von R. C. Stillmann und R. M. Reed⁸⁾ quantitativ nachweisbar ist.

Bei der Hydrierung nimmt III schnell die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf ($[\alpha]_D^{20} = -145,8^\circ$, 2%ig in Essigester; Fp 157 °C). Mit Zn-Eisessig behandelt ergibt III eine Verbindung, die sich von dem Hydrierungsprodukt unterscheidet ($[\alpha]_D^{20} = -95,8^\circ$, 2%ig in Essigester; Fp 172,5 °C).

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 213]

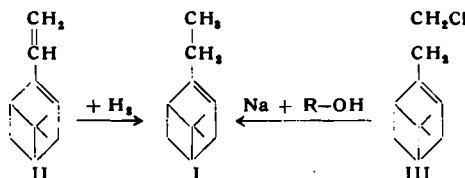


Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe

V. Mitteilung. Äthyl-apo-pinen

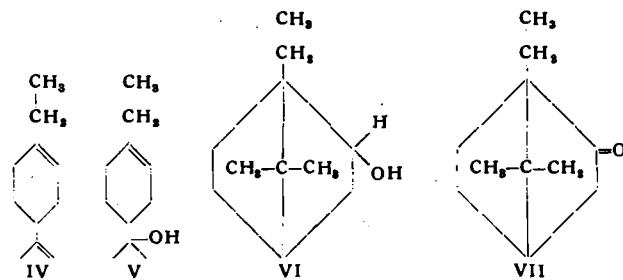
Von Dr. GÜNTHER OHLOFF und GERHARD SCHADE
Aus dem Laboratorium der Firma Dragoco, Holzminden

Die Darstellung des homologen α -Pinens I^{7, 8)} gelang bisher nur unter großen Schwierigkeiten und in geringen Ausbeuten. Wir beobachteten, daß die katalytische Hydrierung von Nopadien II stufenweise verläuft, wobei die Vinyl-Doppelbindung zuerst abgesättigt wird. Man gelangt in 80% Ausbeute vom rechtsdrehenden Dien II ($\alpha_D = +38,0^\circ$) zum linksdrehenden Äthyl-apo-pinen I ($\alpha_D = -31,0^\circ$).



Äthyl-apo-pinen I läßt sich durch Reduktion des Nopylchlorids III mit naszierendem Wasserstoff (Na in Alkoholen) nur schwer und in wechselnden Ausbeuten darstellen. Die Natrium-Reduktion von III in flüssigem Ammoniak gelingt nicht. Ebenso reaktionsträge ist III gegenüber LiAlH₄ in siedendem Tetrahydrofuran.

Von I ausgehend gelangten wir zu optisch aktiven Homologen der Terpen-Reihe. Säurekatalytische Isomerisierung ergab u.a. das homologe 1-Limonen IV [1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)], das homologe 1- α -Terpineol V [1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexenol-(8)] und das d-Homo-borneol VI, das sich mit Chromsäure zum d-Homo-campher VII oxydieren läßt.



Eine ausführliche Arbeit hierüber erscheint an anderer Stelle.

Eingeg. am 2. Juli 1955 [Z 214]

Bildung von Ammoniak im Kupferturm nach Meyer und Ronge

Von Prof. Dr. O. GLEMSE R und cand. chem. TH. WEBER
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Seit einiger Zeit wird in vielen Laboratorien zur Entfernung von Sauerstoff aus Stickstoff der sog. „Kupferturm“ nach Meyer und Ronge¹⁾ verwendet. Zur Absorption des Sauerstoffs dient aktives Kupfer, das auf etwa 180 °C erhitzt wird. Mit Wasserstoff kann bei derselben Temperatur die Reduktion des gebildeten Kupferoxyds zu Kupfer bewerkstelligt werden.

¹⁾ Perfum. essent. Oil Rec. 23, 278 [1932].

²⁾ H. Rupe u. A. Herlitz, Liebigs Ann. Chem. 558, 171 [1927].

³⁾ W. Treibs, ebenda, 558, 136 [1947].

⁴⁾ F. R. Meyer u. G. Ronge, diese Ztschr., 52, 637 [1939].

Wir haben gefunden, daß bei der angegebenen Arbeitsweise geringe Mengen von Ammoniak auftreten können, die u. U. störend wirken. Für die Versuche wurden die Kupfer-Kontakte nach den genannten Autoren hergestellt: a) Auflösen von $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ in Ammoniak und Eindampfen der mit Kieselgur versetzten Lösung zur Trockne. Anschließend Erhitzen der Masse auf 180 °C und Reduktion mit Wasserstoff bei dieser Temperatur. b) Fällung einer mit Kieselgur versetzten Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit Natronlauge. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags Aufarbeitung wie bei a) beschrieben.

Versuchsreihe I: Der zu etwa ein Drittel durch Absorption von Sauerstoff aus Stickstoff verbrauchte Kontakt wird mit Elektrolytwasserstoff regeneriert, der zuvor eine Waschflasche mit verd. Schwefelsäure durchströmte. Das vom Kontakt kommende Gas wird in 0,1 n Schwefelsäure geleitet und der NH_3 -Gehalt der Lösung photometrisch ermittelt. Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs 3 l/h, Dauer des Versuchs 6 h.

Ergebnis:

Turm a (Masse aus Kupfer(II)-chlorid NaOH): 0,49 mg NH_3
Turm b (Masse aus $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ NH}_3$): 0,38 mg NH_3
Turm c (Masse aus $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ NH}_3$): 0,49 mg NH_3

Versuchsreihe II: Man leitet 6 h durch den vollständig mit Wasserstoff regenerierten Kontakt Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs 3 l/h, Dauer des Versuchs 6 h.

geschwindigkeit von 3 l/h, nachdem er vorher eine Waschflasche mit verd. Schwefelsäure passierte. Das gebildete NH_3 wird wie bei Versuchsreihe I absorbiert und bestimmt.

Ergebnis:

Turm a (Vgl. Versuchsreihe I): 0,15 mg NH_3
Turm b (Vgl. Versuchsreihe I): 0,14 mg NH_3
Turm c (Vgl. Versuchsreihe I): 0,10 mg NH_3

Nach weiterem 10ständigem Durchleiten von Stickstoff ist kein NH_3 mehr nachzuweisen.

Unter den gleichen Bedingungen ergab ein trockenes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff eine Ausbeute von 0,03 bis 0,05 mg NH_3 ²⁾.

Um Störungen durch Ammoniak zu vermeiden, wird man Stickstoff, der von einem frisch mit Wasserstoff regenerierten Kontakt kommt, nicht sofort, sondern erst nach einigen Stunden verwenden.

Dr. G. Hummel von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. verdanken wir einige Literaturangaben.

Eingeg. am 6. Juli 1955 [Z 212]

²⁾ Vgl. auch Franz. Pat. 15525/440 217 [1911]; Amer. Pat. 1273772 [1916].

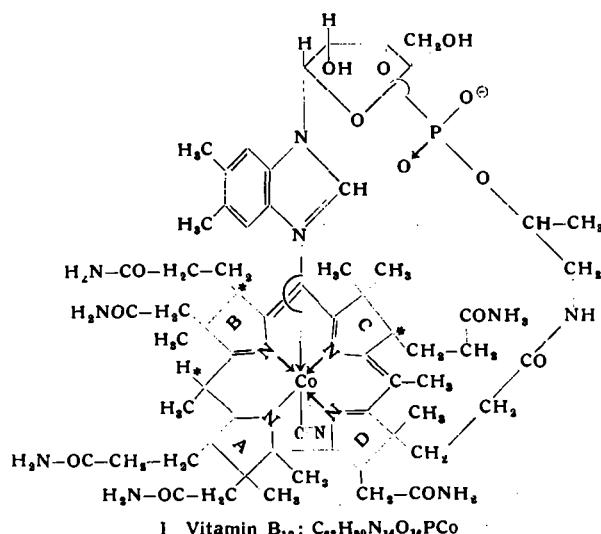
Versammlungsberichte

British Chemical Society

Exeter vom 18.-15. Juli 1955

ALEXANDER TODD, A. W. JOHNSON und Mitarb., Cambridge: Die Struktur des Vitamins B_{12} .

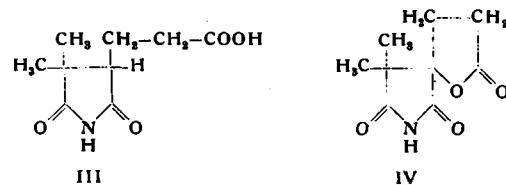
Nachdem schon vorher durch Hydrolyse das Dimethyl-benzimidazol-ribosidphosphat abgespalten und aufgeklärt war, gelang es Alexander Todd, A. W. Johnson und Mitarb. durch energischen Alkalabbau eine Hexacarbonsäure zu isolieren und kristallisieren¹⁾. Die Abtrennung dieser Hexacarbonsäure von gleichfalls gebildeten Penta- und Heptacarbonsäuren war äußerst schwierig und geschah mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Ein Kristall dieser reinen Hexacarbonsäure²⁾ wurde einer vollständigen und genauen Röntgenanalyse unterworfen, die nach neuzeitlichen und verbesserten Methoden im Laboratory of Chemical Crystallography in Oxford von Dorothy Crowfoot Hodgkin mit J. Pickworth und J. H. Robertson ausgeführt wurde. Die sehr verwickelten Berechnungen wurden mit dem in Los Angeles befindlichen, dem U. S. Bureau of Standards gehörenden Elektronengehirn „SWAC“ von K. N. Trueblood und R. T. Posen von der University of California gemacht. Es stellte sich heraus, daß trotz der Erschwerung durch das irreguläre Kristallgitter eine Reihe von Näherungsverfahren die relativen Elektronendichten so gut wiedergaben, daß



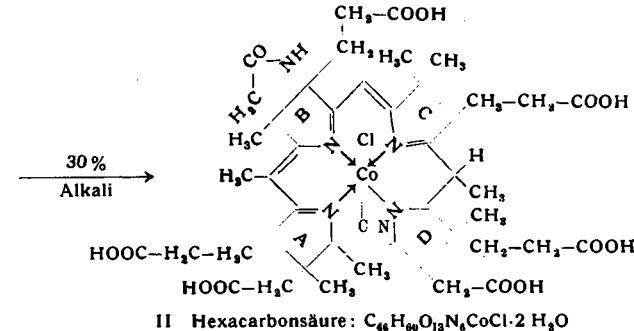
auf rein röntgenanalytischem Wege eine vollständige Struktur- und Raumformel aufgestellt werden konnte, noch ehe ein vollständiger Abbau auf chemischem Wege möglich oder ausgeführt war. Rückschließend von der Analyse und Struktur der Hexacarbonsäure ließ sich nun auch für Vitamin B_{12} eine befriedigende Formel aufstellen.

¹⁾ Vgl. Cannon, Johnson u. Todd, Nature [London], 174, 1168 [1954].
²⁾ Vgl. ebenda, 174, 1169 [1954].

Beide Formeln zeigen ein völlig neuartiges, partiell hydriertes Tetrapyrrol-System, in dem die fünf konjugierten Doppelbindungen jeweils verschieden angeordnet sind und keine durchlaufende Resonanz wie in einem normalen Porphyrin erlauben. Die Anordnung der Essig- und Propionsäure-Reste ist im Ring D umgekehrt und erinnert an ähnliche Verhältnisse im Uroporphyrin III. Vitamin B_{12} geht durch Oxydation in Oxyvitamin B_{12} über, das physiologisch unwirksam ist. Die Hydroxyl-Gruppe tritt wahrscheinlich im Ring B an das mit einem Sternchen versehene Kohlenstoffatom, das durch (vinylene) $>C=N-$ Gruppierungen aktiviert ist. Eine Verdrängung dieser Hydroxyl-Gruppe, die sich offenbar intermediär durch Oxydation bei der alkalischen Hydrolyse bildet, durch den Amid-Rest führt zu einem dem Ring B angegliederten neuen Heterocyclus in der Hexacarbonsäure. Ähnliche Reaktionsfolgen spielen wohl auch bei der Bildung der durch Chromsäure-Oxydation von B_{12} -Hydrolysaten entstehenden Abbauprodukte III und IV mit³⁾, weshalb IV optisch inaktiv ist,



nachdem der Sauerstoff in β -Stellung eingeführt wurde; die Hexacarbonsäure (II) ist optisch aktiv. Die β -Hydroxylierung von Pyrrolen, die sich zu Pyrrolinen tautomerisieren können, ist schon von H. Fischer und Mitarb. z. B. am Mesophylloporphyrin mit Silberoxyd ausgeführt worden und entspricht



allgemein dem von Witkop und Mitarb. beobachteten Prinzip der β -Hydroxylierung von tautomeren Imin-Essamin-Systemen⁴⁾. Auch die Einführung der zahlreichen Methyl-Gruppen in die durch benachbarte $>C=N-$ Gruppen aktivierte Methylenen läßt

³⁾ Kueh, Shunk u. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 77, 251 [1955].
⁴⁾ L. A. Cohen u. B. Witkop, XIV. Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Zürich 1955; B. Witkop, J. Amer. chem. Soc., im Druck.