

können vier verschiedene Carbonylferrat-Anionen entstehen, gemäß $n \text{ Fe}^0$ oder $(\text{Fe}_n)^0 \rightarrow [\text{Fe}_n]^{2-} + \text{Fe}^{2+}$, z. B. $12 \text{ Fe}(\text{CO})_5$ oder $4 \text{ Fe}_3(\text{CO})_{12} + 18 \text{ B} \rightarrow 3 [\text{Fe}_3\text{B}_3] [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}] + 27$ oder 15 CO (Bruttogl.). Tabelle 1 enthält die hierbei beobachteten ein- und mehrkernigen Carbonyl-ferrat-Anionen, die mit den ihnen zugrunde liegenden Carbonylwasserstoffen und den in derselben Reihe aufgeführten reinen Carbonylen isoelektronisch sind.

Carbonyle	Carbonylhydride	Carbonylferrate
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2, \text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9, \text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{H}_2$	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}, \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2$	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$
unbekannt		

Tabelle 1

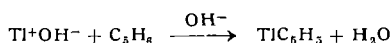
Die mehrkernigen Carbonyl-ferrate sind im einzelnen durch Fällungsreaktionen mit komplexen Kationen, sowie durch das magnetochemische und spektroskopische (IR) Verhalten solcher ionogen gebauter Verbindungen sichergestellt worden. Insbesondere ist es möglich, die mehrkernigen Eisencarbonylwasserstoffe nachzuweisen und durch ihr reaktives Verhalten, die Abstufung ihrer Acidität u. a. zu charakterisieren. (Nach Versuchen von G. Brendel, R. Werner, J. G. Floß, O. Vohler, N. Kahlen, G. Wagner u. a.). [VB 871]

GDCh-Ortsverband Krefeld

am 12. Dezember 1956

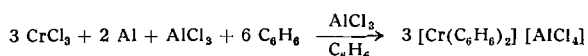
E. O. FISCHER, München: Aromatenkomplexe von Metallen.

Im Zusammenhang mit dem Bindungsproblem Ring-Metall wurde das farblose, sublimierbare, diamagnetische TiC_5H_5 eingehender untersucht. Es läßt sich nach



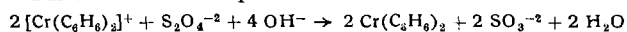
in einer einfachen Fällungsreaktion im Aquosystem erhalten¹⁾. Die überraschende Säurefunktion des Kohlenwasserstoffs erscheint erklärlich, wenn man annimmt, daß in der Verbindung die 3 freien 6p-orbitale des zentrisch gelagerten Ti(I) paarweise durch die Gesamtheit der 6 Ring- π -elektronen des Anions aufgefüllt werden. $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ geht die Reaktion nicht ein. Im Ammonosystem dargestelltes RbC_5H_5 und CsC_5H_5 stellen farblose, dem KC_5H_5 in ihren Eigenschaften entsprechende Salze dar.

Für die Darstellung der Komplexe ungeladener Aromaten wie z. B. Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Tetralin, Diphenyl konnte im Falle des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ durch Isolierung des Endprodukts ein Ablauf der ersten Reaktionsstufe nach



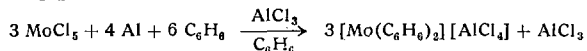
sichergestellt werden. Die entsprechende Komplexbildung mit Hexamethylbenzol beweist, daß intermediär keine Substitution von Ringwasserstoff erforderlich ist, so daß ein neuer Reaktionstyp mit unmittelbar zentrischer Aromatenauflagerung auf das Metall vorliegen dürfte.

Für das aus dem komplexen Kation z. B. nach:

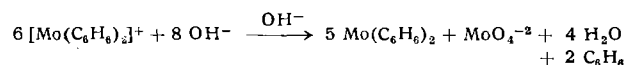


zugängliche ungeladene $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurden im Zusammenhang mit IR-Spektren Veränderungen der Benzol-Ringe diskutiert. Fixierte *Kekulé*-Strukturen derselben, etwas gewellte Ringe mit alternierend von 3 C-Atomen ausgehenden koordinativen Kovalenzen oder aber noch ebene mit drei ebensolchen, die dann zum Vorliegen zweier etwas verschiedener Winkel in beiden Kohlenstoff-Ringen führen sollten (E. Ruch), erscheinen möglich. Die normale Reaktionsfähigkeit des Benzols liegt im Komplex nicht mehr vor.

Für das nach



erhältliche $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation fand sich in einer gemäß



in stark alkalischem Medium ablaufenden Disproportionierung ein verbesserter präparativer Weg zur Darstellung der ungeladenen Verbindung. Auf ganz ähnliche Weise ist auch sehr labiles, gelbgrünes $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zugänglich.

Rotbraunes, sublimierbares, paramagnetisches $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ konnte inzwischen ebenfalls erhalten werden.

[VB 880]

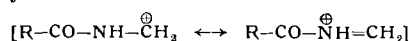
¹⁾ H. Meister, DBP.-Anmeld. Z 3647 IVb/120.

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart am 13. Dezember 1956

H. HELLMANN, Tübingen: Acylaminomethylierungen.

Vortr. erläuterte Anwendungsbereich und Kondensationsmechanismus der Acylaminomethylierungen, d. h. Ersatz eines H-Atoms durch die Gruppierung $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$. Als acylaminomethylierende Agentien kommen die „Methylolamide“, N-Halogenmethyl-carbonamide, N-Dialkylaminomethyl-carbonamide sowie quartäre Salze der zuletzt genannten in Betracht. Acylaminomethylierungen mit Methylolamiden $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ verlaufen nach dem *Tscherniac*-Verfahren¹⁾ in stark saurem Medium vorzugsweise an aromatischen Verbindungen und sind den übrigen elektrophilen Substitutionsreaktionen der aromatischen Reihe an die Seite zu stellen. Die aus den Methylolamiden durch Einwirkung von PCl_5 darstellbaren Chlormethyl-carbonamide $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ²⁾ können einerseits für Acylaminomethylierungen von Aromaten nach *Friedel-Crafts*³⁾, andererseits für die Einführung der Acylaminomethyl-Gruppe in H-acide aliphatische Verbindungen durch Umsetzung mit deren Natrium-Verbindungen⁴⁾ verwendet werden. Auch die quartären Ammoniumsalze von Dialkylaminomethyl-carbonamiden wie z. B. das Jodmethylat des Dimethylaminomethyl-phthalimids sind mit den Natrium-Verbindungen H-acider Stoffe kondensierbar⁵⁾. Bei diesen drei Kondensationstypen spielt die Mesomeriestabilisierung des Acylaminomethylcarbenium-Restes



eine wesentliche Rolle. Die präparativ besonders günstige Acylaminomethylierung H-acider Verbindungen durch Kondensation mit Dialkylaminomethyl-Derivaten prim. Säureamide⁶⁾ vom Typ des Diäthylaminomethyl-benzamids $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ verläuft unter der Wirkung basischer Kondensationsmittel vermutlich nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, wie er für tert. Mannich-Basen charakteristisch ist⁷⁾. Die praktische Bedeutung der Acylaminomethylierung liegt in der Darstellbarkeit prim. Amine durch Abspaltung des Acyl-Restes aus den Kondensationsprodukten; denn hierdurch werden prim. Amine zugänglich, welche durch Mannich-Reaktion mit NH_3 als Amin-Komponente nicht darstellbar sind, weil fast immer alle drei H-Atome des Ammoniaks unter Bildung tert. Amine in Reaktion treten.

[VB 881]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 4. Dezember 1956

F. KORTE, Bonn: Neuere Ergebnisse über pflanzliche Bitterstoffe.

Als „pflanzliche Bitterstoffe“ bezeichnet man Substanzen, die sich durch einen intensiv bitteren Geschmack auszeichnen und nicht in bereits bekannte Stoffklassen eingereiht werden können. Sie sind N-frei und chemisch sehr verschiedenartig. Nicht alle Bitterstoffe stellen Glykoside dar. So ist z. B. das auch von anderer Seite^{8,9)} bearbeitete Absinthin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ (aus *Artemisia absinthium*, Wermut) kein Glykosid und dem Prochamazulenogen ähnlich. Neben dem Absinthin erhält man bei der Aufarbeitung von Wermut noch das stabilere Anabsinthin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, welches aber in der Frischpflanze nicht vorkommt. Die papierchromatographische Unterscheidung beider Substanzen ist schwierig, läßt sich jedoch durch zweiwöchiges Stehenlassen der gelösten Verbindungen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erreichen. Das Absinthin hat dann mit Wasser als mobile Phase den R_F -Wert 0,8, das Anabsinthin 0,0. Die kristalline Darstellung des Absinthins aus der Frischpflanze gelingt, wenn diese zur Blütezeit geerntet wird. Das Anabsinthin (Fp 265 °C) zeigt unterschiedliche Schmelzpunkte, wenn es aus den verschiedensten Lösungsmitteln nach einiger Zeit des Aufbewahrens bei Zimmertemperatur kristallisiert wird. So sind aus Äthanol-Lösung Kristalle vom Fp 199 °C und aus Methanol Kristalle vom Fp 205 °C erhalten worden. Das Absinthin hingegen verändert sich beim Stehen in Lösungsmitteln und kann nicht mehr kristallin zurückerhalten werden. Absinthin und Anabsinthin lassen sich als Grenzkonzentration in der Verdünnung 1:10 000 000 durch den Geschmack nachweisen. Auf Grund des Bitterwertes

¹⁾ DRP. 134979, Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 6, 143 [1902].

²⁾ E. Cherbuliez u. E. Feer, Helv. chim. Acta 5, 678 [1922].

³⁾ E. Cherbuliez u. G. Sulzer, ebenda 8, 567 [1925].

⁴⁾ H. Böhme, diese Ztschr. 69, 185 [1957].

⁵⁾ H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingens, Chem. Ber. 87, 1690 [1956].

⁶⁾ H. Hellmann u. G. Haas, unveröffentl.

⁷⁾ H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

⁸⁾ V. Herout, L. Novotny u. F. Sorm, Chem. Listy 50, 591 [1956].

⁹⁾ G. Schenck u. N. E. Schuster, Arch. Pharmaz., Ber. dtsh. pharm. Ges. 289, 1 [1956].

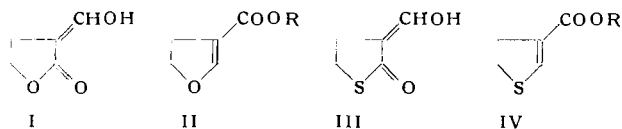
Die Bitterstoffe der *Gentianaceen*, Gentiopikrin und Amarogentin, zeigen teilweise übereinstimmendes chemisches Verhalten. Das Grundskelett des Gentiopikrins konnte inzwischen synthetisch erhalten werden. Aus *Cnicus Benedictus* wurde neben dem bisher noch nicht rein dargestellten Cnicin das ebenfalls stark bittere Benediktin erhalten. Die Bitterstoffe der *Asclepiadaceen*, Kondurargin und Vincetoxin, werden als Dodekahydro-fluorenonglykoside angesprochen. Über die Isolierung des Bitterstoffes aus *Leonurus cardiaca* wird berichtet. [VB 877]

Chemische Gesellschaft Marburg

am 14. Dezember 1956

F. KORTE, Bonn: *Synthese von Heterocyclen durch Umlagerung substituierter α -Hydroxymethylen-lactone.*

Die Hydroxy-methylen-lacton-Umlagerung führt bei δ -Lactonen zu Tetrahydro-pyran-3-carbonsäureestern und 5,6-Dihydro-4 H-pyran-3-carbonsäureestern, bei γ -Lactonen vorwiegend zu Tetrahydrofuran-3-carbonsäureestern, die sich in wenigen Minuten im Gegensatz zu Tetrahydro-pyran-3-carbonsäure quantitativ decarboxylieren lassen. Überträgt man die Reaktion auf das γ -Thiabutylolacton, so bildet sich ausschließlich der Dihydro-thiophen-3-carbonsäureester, und zwar sowohl bei der Umlagerung des Hydroxymethylenacetyl- als auch Äthoxalyl-thiabutylolactons. Vergleich der UV-Absorptionsspektren der O- und S-haltigen Ringsysteme I, II, III und IV zeigt, daß die S-haltigen Produkte etwa 50 μ langwelliger absorbieren, als die O-haltigen. Dies ist bedingt durch die stärkere



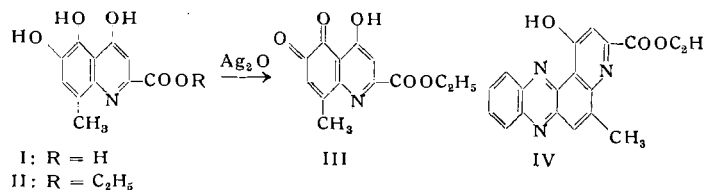
Beteiligung der freien Elektronenpaare des S am konjugierten System. Daher erklärt sich, daß es bei II im Gegensatz zu IV gelingt z. B. Methanol oder Wasser zu addieren. Überführt man IV in das entsprechende Sulfon, so entspricht die Substanz im chemischen und optischen Verhalten der Cyclopentencarbonsäure. Die Umlagerung an Hydroxy-methylen-tetrahydro- γ -pyronen gelingt in entsprechender Weise, während die Umlagerung bei Lactamen wegen der Stabilität der Säureamid-Bindung uneinheitlich verläuft. Die Hydroxymethylen-lacton-Umlagerung ist bisher auf 5- und 6-gliedrige Ringsysteme beschränkt. Beim ϵ -Caprolacton entstehen Polymere. [VB 878]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

Elberfeld, am 16. Januar 1957

E. BIEKERT, München: *Synthese von Heterocyclen mit α -Ketoestern.*

Bei Modellversuchen zur Chemie der Ommochrome wurden 4-Hydroxychinolin-chinon-(5,8)-carbonsäuren-(2) dargestellt, deren Kondensation mit o-Aminophenolen zu Phenoxazonfarbstoffen führt¹⁾. Zur Darstellung von entspr. Phenylchinonimininen mit an-



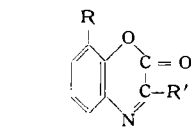
kondensiertem Chinolin-Ringsystem sollen 4-Hydroxychinolin-*o*-chinon-carbonsäuren-(2) dienen. So läßt sich die 4,5,6-Trihydroxy-8-methyl-chinolin-carbonsäure-(2) (I) durch Kondensation von 2-Amino-4,5-dimethoxy-toluol mit Oxaleessigester und Ringschluß nach Konrad und Limpach darstellen.

Der Äthylester (II) läßt sich mit Silberoxyd leicht zum entspr. 4-Hydroxy-8-methylchinolinchinon-(5,6)-carbonsäure-(2)-äthylester (III) oxydieren. Dieses o-Chinon reagiert mit einer Molekel Amin (z. B. Anilin) und kann unter anderem durch sein Chinoxalin-Derivat (IV) charakterisiert werden.

Nach diesem Schema wurden eine Reihe von Polyhydroxychinolin-2-carbonsäuren und deren Derivate dargestellt. Während sich daraus die 5,8- und die 5,6-Chinone leicht bilden und stabile

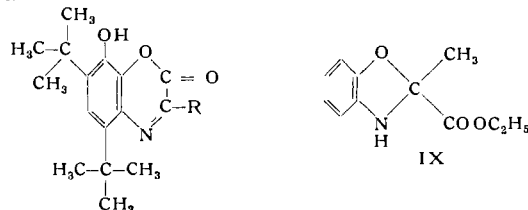
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 16 [1957].

Verbindungen darstellen, ist es bisher noch nicht gelungen, die 6,7- und 7,8-Chinoncarbonsäuren zu erhalten. Der 4,7,8-Trihydroxy-chinolinearbonsäure-(2)-äthylester und der 4,7,8-Trihydroxy-5-methylechinolinearbonsäure-(2)-methylester sind gegen Oxydationsmittel außergewöhnlich stabil.



V R = -OCH₃
VIII R = -H; R' = -CH₃

Dieser Ringschluß verläuft auch bei sehr starker sterischer Hinderung der o-Aminophenol-Komponente, wie am Beispiel des 3-Amino-4,6-di-tertiärbutyl-brenzcatechins gezeigt werden konnte, dessen Kondensation (Ausbeute 80—90 %) z. B. zu (VI) und (VII) führt.



VI $R = -C_6H_5$
VII $R = -CH_2-COOC_2H_5$

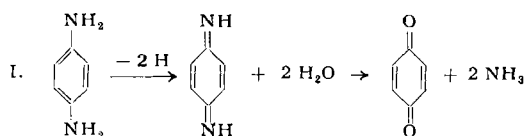
Bei Umsetzung von o-Aminophenol mit Brenztraubensäureester entsteht ein Gemisch von etwa gleichen Teilen 5,6-Benzo-3-methyl-1,4-oxazinon-(2) (VIII) und von 4,5-Benzo-2-methyl-2-carboxyäthyl-oxazolin-(1,3) (IX). [VB 896]

GDCh-Ortsverband Hamburg

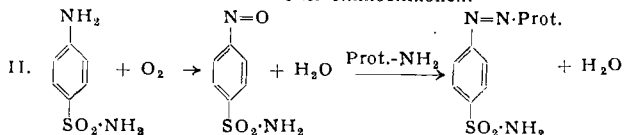
am 22. Januar 1957

J. KIMMIG, Hamburg: Zum Problem der Arzneimittell allergien unter besonderer Berücksichtigung der Chemie der Allergene.

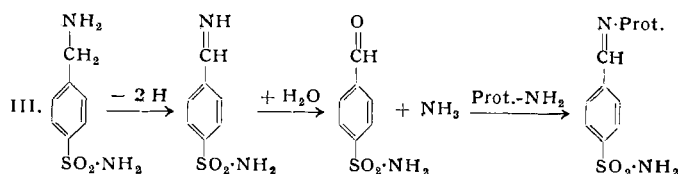
Beobachtungen an einem umfassenden Krankengut haben es wahrscheinlich gemacht, daß Allergene mit relativ niedrigem Molekulargewicht im Organismus mit Eiweiß reagieren und dadurch zur spezifischen Gruppe auf einem hochmolekularen Träger werden. Von solchen Stoffen weiß man, daß sie als Vollantigene wirksam sind und im Organismus die zellständig fixierte Antikörperbildung anzuregen vermögen. Die von der chemischen Konstitution streng abhängende Spezifität der Auslösbarkeit der allergischen Reaktionen an der Haut wird für die Gruppe der Phenylendiamine, der Sulfanilamide, der Ester der p-Amino-benzoesäure und des Aminomethyl-sulfonamids durch folgende, im Organismus auftretende Reaktionsprodukte erklärt:



Freie SH-Gruppen von Proteinen reagieren entweder mit Chinonen oder Iminochinonen.



Die Derivate der p-Aminobenzoesäure verhalten sich wie das Sulfanilamid



In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die Sensibilisierbarkeit durch niedermolekulare Stoffe davon abhängt, inwieweit derartige Verbindungen im lebenden Organismus in reaktionsfähige Zwischenstufen übergeführt werden können. [VB 892]

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 103 [1957].