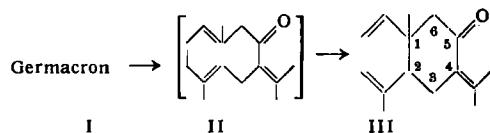
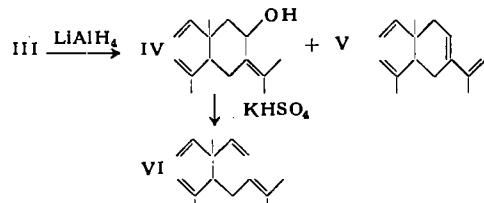


Das UV-Spektrum von III ($\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 7380$) läßt die Konjugation der Carbonyl-Gruppe zu einer Isopropyliden-Gruppe vermuten. Das Auftreten von Aceton nach Säurehydrolyse bestätigte dies. Die katalytische Hydrierung von IV mit 4 Mol



Wasserstoff führte zum Eleman, dem Grundskelett. Im IR-Spektrum zeigt III die Banden für die Vinyl- ($\gamma\text{CH} = 910 \text{ cm}^{-1}$) und die terminale Methylen-Gruppe ($\gamma\text{CH} = 890 \text{ cm}^{-1}$), die ausschließlich in 1- bzw. 2-Stellung angeordnet sein können.



Eindeutiger Beweis für die Lage der funktionellen Gruppe in 5-Stellung von III ist die säurekatalysierte Dehydrierung von IV zum Tetraen VI mit 1,3-Dien-Struktur ($\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 13210$). Die im IR-Spektrum von VI sichtbare cis-Doppelbindung kann allein durch die Δ^6 -Lage der Äthylen-Bindung bedingt sein. Den sek. Alkohol IV erhält man neben dem 1,3-Dien V ($\lambda_{\max} = 234 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 17380$) durch Lithiumalanat-Reduktion von III.

Das als ein Elemenon erkannte Pyro-germacron(III) muß man sich aus I durch Valenzisomerisierung³⁾ eines intermediären Isopropyliden-cyclodekadien-ons (II) entstanden denken, worüber im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung des Germacrons an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden soll.

Eingegangen am 23. Januar 1959 [Z 737]

¹⁾ Nach einer von J. Ognjanoff, V. Herout, M. Horák u. F. Sorm zur Publikation der Redaktion der Coll. Czech. Chem. Commun. übergebenen Arbeit ist das Pyrogermacron III identisch mit einem von J. Ognjanoff u. D. Ivanoff, Perf. Essent. Oil Rec. 1958, 617 im bulgarischen Geranialöl (*Geranium macrorhizum L.*) gefundenen β -Elemenon. Für die interessanten Informationen möchte ich auch hier Prof. Sorm bestens danken. — ²⁾ J. Ognjanoff, D. Ivanoff, V. Herout, M. Horák, J. Pliva u. F. Sorm, Chem. and Ind. 1957, 820 u. Coll. Czech. Chem. Commun. 23, 2033 [1958]; V. Herout u. M. Suchý, Coll. Czech. Chem. Commun. 23, 2169 [1958]; M. Suchý u. F. Sorm, ebenda 23, 2175 [1958]. — ³⁾ C. A. Grob u. P. Schieß, diese Ztschr. 70, 502 [1958].

Zur Geschichte der 5-Dehydro-chinasäure

Von Prof. Dr. R. GREWE und Dr. G. WINTER
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

1950 hat B. D. Davis¹⁾ durch Untersuchung von Bakterien bewiesen, daß die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan und p-Aminobenzoësäure in der lebenden Zelle durch Ringschluß aus Glucose über eine gemeinsame ringförmige Vorstufe entstehen. Das Schlüsselprodukt bei dieser Biosynthese ist eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$, deren Konstitution aufgeklärt wurde und die den Namen 5-Dehydro-chinasäure erhalten hat²⁾.

Dieselbe Säure hat im Göttinger Laboratorium vor nunmehr 100 Jahren O. Hesse in Lösung dargestellt und später auch zu isolieren versucht. 1859 beschreibt er die „Carbohydrochinonsäure“, die er aus wäßriger Chinasäure-Lösung durch Behandlung mit Brom erhielt³⁾. 2 Jahre später stellte A. Strecker durch Alkalischmelze des Piperins eine Säure her, die er „Protocatechusäure“ nannte⁴⁾. R. Fittig hat die Versuche von Hesse und Strecker nachgearbeitet und bewiesen, daß die beiden Säuren identisch sind⁵⁾. Bemerkenswert ist eine Beobachtung, die Fittig am Rande mitteilt. Ihm war aufgefallen, daß man die Protocatechusäure aus wäßriger Lösung mit Äther extrahieren kann, während die Mischung, die er nach Hesse aus wäßriger Chinasäure-Lösung mit Brom erhält, direkt keine äther-löslichen Anteile gibt. Er schreibt: „Die Carbohydrochinonsäure entsteht demnach nicht durch Einwirkung von Brom auf die Chinasäure, sondern erst secundär durch die Zersetzung, welche ein bei dieser Reaction entstehender in Äther unlöslicher Körper beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung erleidet“⁶⁾. Hesse antwortet darauf: „Ich kann diese Angabe nur bestätigen. Auch mir gelang es nicht, das Zwischenprodukt... für sich darzustellen“⁷⁾.

Wir haben die wäßrige Lösung des Zwischenproduktes genau nach der alten Hesseschen Vorschrift⁸⁾ bereitet und mit Hilfe der Verdrängungs-Chromatographie an einer 3-stufigen Austauschersäule, die wir in einem anderen Zusammenhang bereits beschrieben

haben⁸⁾, aufgearbeitet. Das in 60proz. Ausbeute erhaltene analysenreine Produkt vom F_p 139 °C, $[\alpha]_D = -44,5^\circ$, ist mit der 5-Dehydro-chinasäure⁸⁾ identisch.

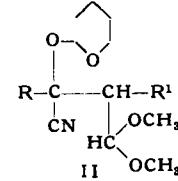
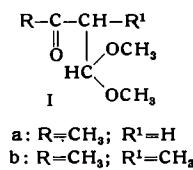
Eingegangen am 26. Januar 1959 [Z 735]

¹⁾ Experientia [Basel] 6, 41 [1950]. — ²⁾ U. Weiss, B. D. Davis u. E. S. Mingoli, J. Amer. chem. Soc. 75, 5572 [1953]. — ³⁾ Liebigs Ann. Chem. 172, 52 [1859]. — ⁴⁾ Ebenda 178, 280 [1861]. — ⁵⁾ R. Fittig u. F. Macolpene, ebenda 168, 99 [1873]. — ⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 168, 112 [1873]. — ⁷⁾ Ebenda 200, 232 [1880]; vgl. Seite 235. — ⁸⁾ R. Grewe u. J.-P. Jeschke, Chem. Ber. 89, 2080 [1956].

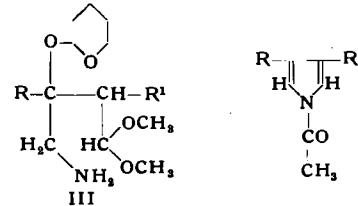
Eine Synthese für α,α' -unsubstituierte Pyrrole

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und Dipl.-Chem. W. BÜHLER
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Für Synthesen auf dem Porphyrin- und Gallenfarbstoffgebiet sind α,α' -unsubstituierte Pyrrole wichtige Zwischenprodukte. Eine Methode, nach der bisher 3-Methyl- und 3,4-Dimethylpyrrol in etwa 40 % Ausbeute (bezogen auf Acetal I) gewonnen wurden, die sich wahrscheinlich aber auch zur Darstellung anderer alkylsubstituierter Pyrrole eignen dürfte, besteht in folgenden Umsetzungen:



Ein Keton wird formyliert und die Aldehyd-Gruppe mit methanolischer Schwefelsäure zu I acetalisiert. (Zur Darstellung von 3-Methylpyrrol kann man direkt von dem technisch zugänglichen β -Ketobutyryacetals Ia ausgehen.)



Das Cyanhydrin des Ketoacetals I wird mit Dihydropyran zu II umgesetzt und dieses mit LiAlH_4 zu III reduziert. Beim Ansäuern entsteht das Pyrrol, das aber nicht gefaßt werden kann, da es durch die Säure weiter verändert wird. Acetyliert man jedoch das Amin, so läßt sich mit Toluolsulfosäure in absolv. Aceton Dihydropyran abspalten und gleichzeitig die Aldehyd-Gruppe freisetzen. Man erhält in einem Reaktionsgang das N-Acetylpyrrol. Die Acetyl-Gruppe kann alkalisch schonend abgespalten werden.

An der Synthese carboxyalkyl-substituierter Pyrrole wird gearbeitet.

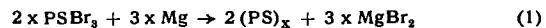
Eingegangen am 27. Januar 1959 [Z 736]

Phosphormonosulfid

Von Priv.-Doz. Dr. W. KUCHEN
und cand. chem. H. G. BECKERS

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Bei der Umsetzung von PSBr_3 mit Magnesium in absolutem Äther wird nach



ein eigelbes, feinpulvriges, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Phosphormonosulfid $(\text{PS})_x$ erhalten. Das Produkt ist nicht völlig röntgenamorph. Es enthält Anteile einer kristallinen Verbindung $(\text{PS})_n$, die durch Extraktion mit CS_2 herausgelöst und in zitronengelben Kristallen erhalten werden. Beim Erwärmen findet anscheinend eine allmähliche Umlagerung der amorphen in die kristalline Form statt. Erstere zerstetzt sich bei ca. 135–140 °C, letztere bei ca. 240 °C unter Verfärbung.

Beide Formen hydrolysieren langsam an feuchter Luft. Bei alkalischer Hydrolyse entsteht in beiden Fällen H_3PO_3 , H_3PO_2 und vermutlich zunächst auch $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, die papierchromatographisch nachgewiesen werden konnten. Die Hydrolyse verläuft somit nach der Gesamtgleichung



Die Molekülgröße des $(\text{PS})_n$ konnte noch nicht ermittelt werden, da dessen Löslichkeit in CS_2 (ca. 80 mg/100 ml bei 23 °C) sowie in zahlreichen anderen Lösungsmitteln zur Molekulargewichtsbestimmung nicht ausreicht.

Eingegangen am 26. Januar 1959 [Z 738]