

oder bei Steigerung der Temperatur unter HCl-Abspaltung Harze geben, aus denen keine kristallisierte Substanz zu erhalten war. Triphenylphosphin-dichlorid ist bei diesen Reaktionen weniger wirksam und erfordert höhere Reaktionstemperaturen, was mit den Erfahrungen von Horner, Oediger und Hoffmann¹⁾ im Einklang steht.

Eingegangen am 8. Oktober 1959 [Z 838]

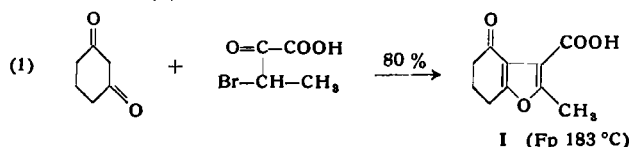
¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 626, 26 [1959]. — ²⁾ Liebigs Ann. Chem. 438, 58 [1924].

Synthese des Evodons

Von Prof. Dr. H. STETTER
und cand. chem. R. LAUTERBACH

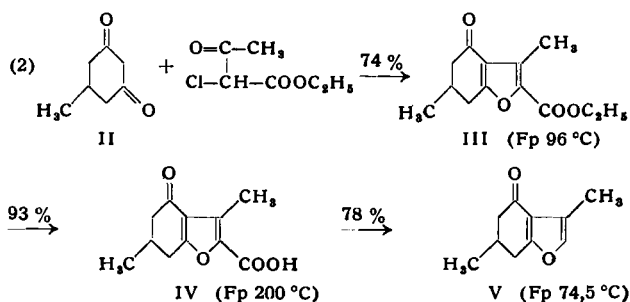
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die für Evodon¹⁾ aus *Evodia hortensis* Forst. ermittelte Konstitution V²⁾ konnten wir durch Synthese bestätigen. In einer Modellreaktion wurde Dihydroresorcin mit β -Brom- α -keto-buttersäure nach Gl. (1) kondensiert.



Die Konstitution von I wurde durch Überführung in 2-Methyl-cumaron-carbonsäure-(3)³⁾ bewiesen. Kondensiert man Dihydro-

resorcin mit α -Chlor-acetessigester, so erhält man analog 3-Methyl-4-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-cumaron-carbonsäure-(2).



Zur Evodon-Synthese (Gl. (2)) wurde 1-Methyl-cyclohexan-dion-(3.5) (II) mit α -Chlor-acetessigester kondensiert. Die Verseifung des Esters III führte zur Carbonsäure IV, die mit Cinchonidin in die optischen Antipoden gespalten wurde. Die Decarboxylierung der linksdrehenden Säure ergab das Keton V, das sich als identisch mit natürlichem Evodon erwies. Eine geringe Abweichung im Drehwert scheint dadurch bedingt, daß das natürliche Evodon nicht völlig frei von Begleitstoffen war.

Eingegangen am 9. Oktober 1959 [Z 839]

¹⁾ C. J. van Hulssen, De Ing. Nederland.-Indie 8, VII, 89 [1941]. —

²⁾ A. J. Birch u. R. W. Richards, Australian J. Chem. 9, 241 [1956]. —

³⁾ P. Pfeiffer u. E. Enders, Chem. Ber. 84, 247 [1951].

Versammlungsberichte

Internationaler Kongreß für Polarographie

24. bis 29. August 1959 in Cambridge (England)¹⁾

Aus den Vorträgen:

Methodik und Apparates

Der Festvortrag von J. Heyrovsky, Prag (wegen Erkrankung von seinem Sohn M. Heyrovsky vorgetragen), gab einen Überblick über die oscillographische Polarographie und speziell die von J. Heyrovsky und J. Forjeit entwickelte Methode der V-t-Kurven. An eine Hg-Tropfelektrode (unter Synchronisation auf einen bestimmten Ausschnitt des Tropfenlebens) oder eine Hg-Strahlelektrode wird ein konstanter Wechselstrom (50 Hz) angelegt, der die Elektrode in einem bestimmten Potentialbereich (etwa 0 bis -2 V) abwechselnd kathodisch und anodisch polarisiert. Beim Reduktions- bzw. Oxydationspotential von Depolarisatoren weist die mit der Zeit lineare Spannungsänderung in ihrer Potentiallage für den Stoff charakteristische Haltezeiten auf, deren Länge konzentrationsproportional ist. Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit lassen sich durch Aufnahme der abgeleiteten Kurven (dV/dt gegen V bzw. t) noch bedeutend steigern. Anstelle der Haltezeiten erhält man so besser auswertbare, konzentrationsproportionale Einschnitte in einer Ellipse bzw. scharfe „peaks“. Man kann so die einzelnen Komponenten eines Depolarisator-Gemisches qualitativ und quantitativ bestimmen und mit klassischen polarographischen Methoden nicht registrierbare Zwischenprodukte bei der stufenweisen Reduktion und Oxydation organischer Stoffe auffinden. Wichtig ist die Bestimmung des Reversibilitätsgrades der Durchtrittsreaktion. In streng reversiblen Fall liegen die durch den Depolarisator im Verlauf der Zeitfunktion des Potentials hervorgerufenen charakteristischen Änderungen im kathodischen und anodischen Teil an der gleichen Stelle.

W. Kemula, Warschau, entwickelte mit dem Prinzip des „hängenden Tropfens“ eine der empfindlichsten Methoden. Eine Lösung, die Spuren amalgam-bildender Metall-Ionen enthält, wird einige Zeit an einem hängenden Hg-Tropfen reduziert, wobei sich die Metalle im Tropfen anreichern. Dann werden die anodischen Ströme dieser Amalgame aufgenommen. Eine einfache klassische Anordnung für Gleichspannungspolarographie genügt, um Cu, Bi, Pb, Tl, In, Cd, Zn noch in Konzentrationen von 10^{-9} m zu bestimmen. Weiter lassen sich Bildungsgeschwindigkeit und Eigenschaften von kurzlebigen Amalgamen, wie denen des Fe, Co, Ni, ermitteln und die Bildung intermetallischer Verbindungen im

Quecksilber nach Zerfall der Amalgame studieren. Bei organischen Verbindungen wurden anders nicht nachweisbare kurzlebige Zwischenprodukte und Übergangsradikele der Reduktion und Oxydation gefunden, indem man den hängenden Tropfen cyclisch mit Wechselfeldspannung polarisierte.

Eine neue hochempfindliche Methode ist die von G. C. Barker, Harwell (England), eingeführte „Radio-frequency“-Polarographie. An die Zelle wird ein Hochfrequenz-Strom (100 KHz bis 6 MHz) gelegt, dessen Amplitude mit einer Rechteckspannung von 225 Hz moduliert ist. Dadurch kommt es zu einer kleinen Änderung des durch eine außerdem anliegende Gleichspannung gegebenen mittleren Elektroden-Potentials. Man bezeichnet diesen Effekt als „Faradaic rectification“. Man mißt mit Hilfe eines Square-Wave-Polarographen die Amplitude des niederfrequenten Stromes („F.R.-Strom“), der der Elektrode zugeführt werden muß, um diesen „F.R.-Effekt“ zu kompensieren und ihr mittleres, vom Konzentrationsverhältnis [Ox]/[Red] abhängiges Potential konstant zu halten. Die Methode erlaubt die gut reproduzierbare Bestimmung zweiwertiger Ionen bis 10^{-8} m bei reversibler bzw. 10^{-7} m bei irreversibler Durchtrittsreaktion. Auflösungsvermögen und Reproduzierbarkeit sind bedeutend höher als bei der normalen Square-Wave-Polarographie, zumal die Abhängigkeit des Polarogrammes vom Betrag des Durchtrittsfaktors α des betreffenden Ions die Identifizierung erleichtert. Man kann so kleine Elektroden verwenden, daß ein Arbeiten in Mikrozellen von nur 10^{-2} ml möglich wird. Bei Anwendung großflächiger Elektroden und Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Elektronik läßt sich die Empfindlichkeit noch bedeutend steigern. Sehr wichtig ist die Möglichkeit der direkten Messung von α und der Geschwindigkeitskonstante k_d der Durchtrittsreaktion aus dem bei hohen Frequenzen erreichten Grenzwert der Änderung des mittleren Elektrodenpotentials.

M. T. Kelley, Oak Ridge (USA), entwickelte einen Gleichspannungs- und Derivatpolarographen, bei dem das Potential der arbeitenden Elektrode elektronisch kontrolliert wird. Man verwendet eine Zelle mit drei Elektroden, trennt also Gegen- und Bezugselektrode. Der Spannungsabfall i·R längs des Zellwiderstandes wird so fast völlig eliminiert (besonders wichtig in organischen Lösungsmitteln mit großem R). Außerdem werden, ohne die Stufe als solche zu dämpfen, die durch den Tropfenabfall bedingten Oscillationen ausgeschaltet.

Beim nach der Derivatmethode arbeitenden „Inkrementpolarographen“ von J. Glickstein, Upton (New York, USA), werden die dem jeweiligen ΔE entsprechenden ΔI registriert. Zu einem bestimmten Zeitpunkt des Tropfenlebens wird der E_1 entsprechende Wert i_1 gemessen und gespeichert. Am nächsten Tropfen wird zum

¹⁾ Veranstaltet von der Polarographic Society unter dem Vorsitz von G. F. Reynolds, London, zu Ehren des 70. Geburtstages des Begründers der Polarographie, J. Heyrovsky, dem aus diesem Anlaß die erstmals vergebene Silberne Medaille der Polarographic Society verliehen wurde.