

Die Ampulle A wird anschließend abgenommen und statt ihrer das Kölbchen S mit dem Zwischenstück 5 aufgesetzt. S enthält zwischen 50 bis 100 mg von der zu markierenden Substanz, die in Wasser oder alkoholischer Lösung eingebracht und bei fortwährendem Drehen im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit wurde. Die Substanz bleibt als dünner Film auf der Glaswandung zurück. Durch längeres Evakuieren auf Hochvakuum wird wieder die Dichtheit der neu angesetzten Schliffe und Hähne kontrolliert. U wird anschließend auf 350 °C erhitzt und Tritium nach B und S ausgetrieben. Das Tritium soll 200 Torr in S nicht unterschreiten (1 Curie trägerfreies Tritium = 0,38 ml unter Normalbedingungen). Anschließend wird aus B und dem Kapillarkreuz das Tritium in U resorbiert und S sowie U bei geschlossenen Hähnen 5 und 6 abgenommen und in einem nichtevakuierten Exsikkator gelagert. Nach Beendigung der Tritierung werden Kölbchen und Uran-Röhrchen wieder angebracht, im Hochvakuum die Schliffe abgedichtet und Tritium aus S wieder nach U umgepumpt.

Die Gasbürette B dient einerseits als Druckmesser für den jeweils erreichten Tritium-Enddruck in S. Andererseits kann mit Hilfe der Niveaubirne der Druck und damit die Gasmenge in S dosiert werden.

Da beim Evakuieren unvermeidlich geringe Mengen Tritium in die Pumpe gelangen, muß der Abgasteil der Pumpe direkt im Abzug enden.

Die mit Tritium markierten Verbindungen werden durch mehrmalige Auflösung und Entfernung des Lösungsmittels vom labilen Tritium befreit. Die spezifischen Aktivitäten der Substanzen wurden entweder nach Verbrennung im Gaszählrohr⁶⁾ oder durch Messung in unendlich dünner Schicht (0,1 bis 1 γ) auf Al-Blättchen im Methan-Durchflußzähler ermittelt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie — Fonds der Chemie — für ihre Unterstützung.

Eingegangen am 30. November 1959 [A 13]

⁶⁾ H. Simon, H. Daniel u. J. F. Klebe, Angew. Chem. 71, 303 [1959].

Zuschriften

Bis-monofluorcarbonyl-peroxyd

Von Dr. A. J. ARVIA, Dr. P. J. AYMONINO,
Lic. C. H. WALDOW und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER
Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y
Farmacia, Universidad Nacional de La Plata (Argentinien)

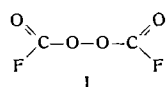
In einem Gemisch von Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Fluor bildet sich zwischen 0 und 50 °C in langsamer Reaktion mit Ausbeuten bis zu 90 % (bezogen auf Fluor) eine wasserklare Flüssigkeit, die bei -43,2 °C zu einer weißen, kristallinen Masse erstarrt.

Ihre Dampfdruckkurve zwischen -43 und 0 °C läßt sich durch Gl. (1) beschreiben. Der extrapolierte Siedepunkt liegt bei +15,9 °C. Die mittlere Verdampfungswärme beträgt 7,1 kcal/mol,

$$(1) \quad \log p \text{ (mm Hg)} = 8,2641 - 1555,9/T$$

die Trouton-Konstante 24,5. Der hohe Wert der letzteren läßt vermuten, daß die Substanz in flüssigem Zustand assoziiert ist.

Die Verbindung ist thermisch relativ stabil. Im Gaszustand zerfällt sie erst bei etwa 100 °C mit meßbarer Geschwindigkeit. Bei hohen Temperaturen tritt Explosion unter Aussendung von Licht ein, wobei CO₂, COF₂ und O₂ im Verhältnis 1:1:0,5 gebildet werden. Hieraus und aus dem Molekulargewicht (gef.: 125; 126) ergibt sich die Formel C₂F₂O₄. Der Oxydationswert (mittels saurer KJ-Lösung bestimmt) beträgt 2 Oxydationsäquivalente pro Mol. Hieraus und aus der quantitativen alkalischen Hydrolyse folgt für die Verbindung die Konstitution des Bis-monofluorcarbonyl-peroxyds (I).



Eingegangen am 8. Oktober 1959 [Z 837]

Einfache Synthese von Aldehyden mit quartärem α -Kohlenstoffatom

Von Dr. G. OPITZ und Dipl.-Chem. H. MILDENBERGER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Wir fanden, daß Aldehyde mit tert. α -C-Atom wie Isobutyraldehyd, 2-Äthylbutanal und 2-Äthylhexanal in α -Stellung alkyliert werden, wenn man ihre quantitativ erhältlichen Pyrrolidin-Enamine mit Alkylbromiden vom Allyl-Typ umsetzt. Die C-Alkylierung gelingt am besten durch kurzes Erhitzen der Komponenten in Acetonitril. Nach der Hydrolyse mit kaltem Wasser gewinnt man die trisubstituierten Acetaldehyde durch Destillation. Die Synthese ist ohne jeden apparativen Aufwand in wenigen Stunden zu bewerkstelligen.

Da die mit Allylbromid und Crotylbromid erhaltenen Aldehyde glatt katalytisch hydriert werden, sind so auch gesättigte Aldehyde mit quart. α -C-Atom leicht zugänglich. Alkyl-Reste mit funktionellen Gruppen lassen sich über α -Bromcarbonyl-Verbindungen und verwandte reaktionsfähige Halogenide einführen.

Aus den Pyrrolidin-Enaminen von Isobutyraldehyd, 2-Äthylbutanal bzw. 2-Äthylhexanal und Allylbromid, Crotylbromid bzw. Benzylbromid erhält man

Dimethyl-allyl-acetaldehyd	Kp	120–122 °C, 51 %
Dimethyl-crotyl-acetaldehyd	Kp	141–144 °C, 55 %
Dimethyl-benzyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	98–101 °C, 19 %
Diäthyl-allyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	55–56 °C, 78 %
Diäthyl-crotyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	68–69 °C, 56 %
Diäthyl-benzyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	124–126 °C, 31 %
Äthyl-butyl-allyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	83–85 °C, 75 %
Äthyl-butyl-crotyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	95–96 °C, 66 %
Äthyl-butyl-benzyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	149–150 °C, 25 %

und durch Hydrierung mit Raney-Nickel in Alkohol bei Normaldruck

Dimethyl-propyl-acetaldehyd	Kp	114–116 °C, 81 %
Dimethyl-butyl-acetaldehyd	Kp	147–148 °C, 84 %
Diäthyl-propyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	55–57 °C, 90 %
Diäthyl-butyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	71–72 °C, 92 %
Äthyl-propyl-butyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	83–85 °C, 91 %
Äthyl-dibutyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	97–99 °C, 90 %

Wir danken Prof. Dr. H. Hellmann für sein förderndes Interesse, den Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe, den Farbenfabriken Bayer, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Chemischen Werken Hüls und der Wacker-Chemie für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

Eingegangen am 8. Dezember 1959

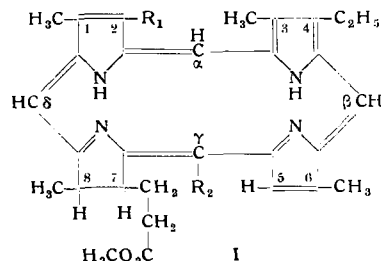
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht. [Z 858]

Teilsynthese des Grundkörpers von Chlorophyll a, des Phäophorbids a

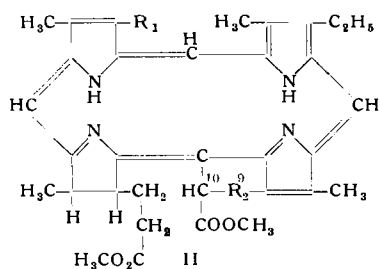
Von Prof. Dr. M. STRELL, Dr. A. KALOJANOFF
und Dipl.-Chem. H. KOLLER

Organisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule München

Der Fe-Komplex von Meso-isochlorin-e₄-dimethylester (Ia) reagiert mit asymm. Dichlormethyl-äthyläther unter Ringbildung zwischen der γ -Seitenkette und der 6-Stellung zu 9-Hydroxy-(desoxo)-mesomethylphäophorbid a (IIa), das in schlechter Ausbeute Mesomethylphäophorbid a (IIb) ergibt¹⁾.



- a) R₁ = C₂H₅; R₂ = CH₂COOCH₃
- b) R₁ = COCH₃; R₂ = CH₂COOCH₃
- c) R₁ = H; R₂ = CH₃; Doppelbdg. zw. 7 u. 8
- d) R₁ = H; R₂ = CH₃
- e) R₁ = H; R₂ = CH₂COOCH₃
- f) R₁ = CHO·CH₃; R₂ = CH₂COOCH₃



- a) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = >CHOH$
 b) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = >CO$
 c) $R_1 = \text{Vinyl}$; $R_2 = >CO$; Propionsäure frei
 d) $R_1 = CHOH \cdot CH_3$; $R_2 = >CHOH$
 e) $R_1 = CHOH \cdot CH_3$; $R_2 = >CO$
 f) wie e), jedoch Doppelbdg. zwischen 7 u. 8

Bei der Synthese von Phäophorbid a (IIe), dem Grundkörper von Chlorophyll a, bot sich [2-Desvinyl]-2-acetyl-isochlorin e_4 als Ausgangsmaterial an (Ib). Diese Verbindung ist durch Abbau²⁾ oder auch synthetisch zugänglich: Synthese von 2-Desäthyl-phyllorophyrin (Ic)³⁾, Übergang zu 2-Desvinyl-phyllorochlorin (Id) und mehrstufige Überführung in 2-Desvinyl-isochlorin e_4 (Ie)⁴⁾, Einführung von zwei Acetyl-Resten in 2- und 6-Stellung und Abspaltung des 6-Substituenten⁵⁾. Damit wurde die Teilsynthese von Ib²⁾ zur Totalsynthese ergänzt.

Von der Stufe des 2-Desvinyl-phyllorochlorins (Id) ab wurde die Synthese mit optisch-aktivem Material ausgeführt, das durch Abbau von natürlichem Chlorophyll gewonnen wurde.

Mit $NaBH_4$ konnten wir Ib in guter Ausbeute in das Carbinol If überführen. Dessen Fe-Komplex läßt sich mit asymm. Dichlormethyläthyläther unter Ringbildung zwischen der γ -Essigsäure und 6-Stellung umsetzen. In noch unbekannter aber reversibler Weise reagiert der Äther außerdem mit der $CHOH \cdot CH_3$ -Gruppe in 2-Stellung. Verseift man das Reaktionsprodukt alkalisch, und verestert mit Diazomethan, so entsteht 2. α -Hydroxy-meso-9-hydroxy-(desoxo)-methylphäophorbid a (IIId), das wir auch durch Reduktion der CO-Gruppe des 2. α -Hydroxy-mesomethylphäophorbids a (IIe) mit $NaBH_4$ erhielten. Prismen, $F_p = 211^\circ C$. Die aus Ib. und IIf dargestellten Verbindungen IIId waren bezüglich ihrer Spektren, ihrer Salzsäurezahl und ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoff/Eisessig identisch. Beide lassen sich mit PtO_2/O_2 in Eisessig in 2. α -Hydroxy-mesomethylphäophorbid a (IIe) überführen. Dessen Behandlung mit Jodwasserstoff/Eisessig liefert nach Oxydation der zunächst gebildeten Leukoverbindung 2. α -Hydroxy-phäophorphyrin a_5 (III), das ein charakteristisches Spektrum besitzt. Seine Verseifung führt zu 2. α -Hydroxy-chlorophorphyrin e_8 , das ebenfalls spektroskopisch mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde.

IIe läßt sich mit Salzsäure partiell verseifen (freie Propionsäure). Die Wasserabspaltung an der Hydroxyäthylgruppe in 2-Stellung führt zum Phäophorbid a (IIc)⁶⁾. Die Einführung von Phytol und Magnesium am Phäophorbid a ist bereits früher gelungen⁷⁾, so daß die hier beschriebene Teilsynthese des Phäophorbids a, abgesehen von der Racemspaltung, zugleich die Totalsynthese des Chlorophyll a darstellt.

Eingegangen am 10. Februar 1960 [Z 876]

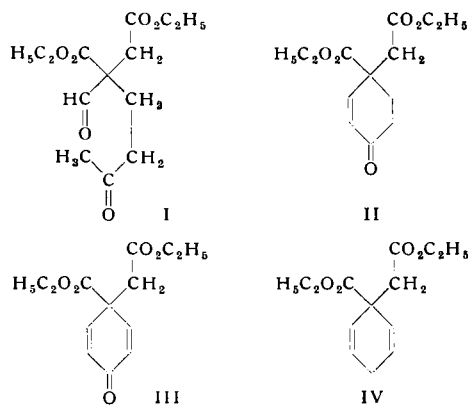
¹⁾ H. Fischer u. F. Gerner, Liebigs Ann. Chem. 559, 77 [1947]. — ²⁾ H. Fischer u. J. Ortiz-Velez, ebenda 540, 228 [1939]. — ³⁾ A. Treibs u. R. Schmidt, ebenda 577, 105 [1952]. — ⁴⁾ M. Strell u. A. Kalojanoff, ebenda 577, 97 [1952]; Angew. Chem. 66, 445 [1954]. — ⁵⁾ H. Fischer, F. Gerner, W. Schmelz u. F. Balaz, Liebigs Ann. Chem. 557, 134 [1944]. — ⁶⁾ H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hever, ebenda 545, 154 [1940]. — ⁷⁾ R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, J. Springer, Berlin 1913; H. Fischer u. W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 519, 250 [1935]; H. Fischer u. G. Spielberger, ebenda 510, 163 [1934].

Zur Darstellung in 4-Stellung carbäthoxy-substituierter Cyclohexa-dienone

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und Dipl.-Chem. G. EGE
 Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Formylbernsteinsäure-diäthylester gibt mit Methylvinylketon in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat das Michael-Addukt I (Kp 135–138 °C/0,15 mm, $n_D^{20} = 1,4517$, Ausb. 75 % d. Th., Bismemicarbazon Fp 198 °C). Cyclisierung von I in Benzol in Gegenwart von Piperidinacetat ergibt II in 65–70 % Ausbeute (2,4-Dinitrophenylhydrazon Fp 130 °C); nach Reinigung über das Semicarbazon (Fp 169–170 °C): Kp 131 °C/0,12 mm, $n_D^{20} = 1,4805$, $\lambda_{\max} = 220 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,08$. Dehydrierung von II mit Selendioxyd in tert.-Butylalkohol¹⁾ ergibt ein Öl, das nach Destillation bei

0,2 mm eine UV-Absorption bei $\lambda_{\max} = 237 \text{ m}\mu$ mit $\log \epsilon = 4,15$ aufweist; Semicarbazon Fp 144–145 °C; Dinitrophenylhydrazon Fp 125–127 °C. Die Analysen stimmen gut auf die Formulierung III.



Die gleiche Verbindung erhält man bei der Oxydation des Diens IV²⁾ mit tert. Butylchromat³⁾. (Identität der Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone).

Die Umsetzungen haben Bedeutung im Zusammenhang mit Syntheseversuchen für die Prephensäure⁴⁾.

Eingegangen am 15. Februar 1960 [Z 879]

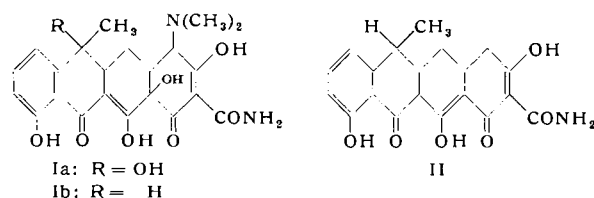
¹⁾ C. Meystre, H. Frey, W. Voser u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 39, 734 [1956]; S. A. Szpilfogel, T. A. P. Posthumus, M. S. de Winter u. D. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 475 [1956]; H. J. Ringold, G. Rosenkranz u. F. Sondheimer, J. org. Chem. 21, 239 [1956]; — ²⁾ H. Pleninger u. G. Ege, Angew. Chem. 70, 505 [1958]. — ³⁾ R. V. Oppenauer u. H. Oberrauch, Anales Assoc. quim. Argentina 37, 246 [1949]; C. A. 44, 3871 [1950]; K. Heusler u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 35, 284 [1952]. — ⁴⁾ U. Weiss, C. Gilvarg, E. S. Mingoli u. B. D. Davis, Science [Washington] 119, 774 [1954].

Aufbau des β -Tetracarbonyl-Systems der Tetracycline

Von Doz. Dr. H. MUXFELDT, Dipl.-Chem. W. ROGALSKI
 und Dr. K. STRIEGLER

Institut für Organische Chemie der T. H. Braunschweig

Tetracyclin (Ia) kann durch katalytische Hydrierung in das biologisch hochaktive 6-Desoxy-tetracyclin (Ib) übergeführt werden¹⁾, aus dem sich durch Behandlung mit Zink in Eisessig²⁾ Desdimethylamino-6.12a-bisdesoxy-tetracyclin (II) darstellen läßt.



Zur Synthese von Verbindungen der 6-Desoxy-tetracyclin-Reihe haben wir wie folgt das tetracyclische VII aufgebaut:

