

- 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) $R_1 = \text{CHOH}-CH_3$; $R_2 = >CHOH$
 e) $R_1 = \text{CHOH}-CH_3$; $R_2 = >CO$
 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 e₄ als Ausgangsmaterial an (Ib). Diese Verbindung ist durch Abbau²⁾ oder auch synthetisch zugänglich: Synthese von 2-Desäthyl-phylloporphyrin (Ic)³⁾, Übergang zu 2-Desvinyl-phyllochlorin (Id) und mehrstufige Überführung in 2-Desvinyl-isochlorin e₄ (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-phyllochlorins (Id) ab wurde die Synthese mit optisch-aktivem Material ausgeführt, das durch Abbau von natürlichem Chlorophyll gewonnen wurde.

Mit NaBH₄ konnten wir Ib in guter Ausbeute in das Carbinol If überführen. Dessen Fe-Komplex läßt sich mit asymm. Dichlormethyläthyläther unter Ringbildung zwischen der γ -Eissigsäure und 6-Stellung umsetzen. In noch unbekannter aber reversibler Weise reagiert der Äther außerdem mit der CHO_H-CH₃-Gruppe in 2-Stellung. Versetzt man das Reaktionsprodukt alkalisch, und verestert mit Diazomethan, so entsteht 2. α -Hydroxy-meso-9-hydroxy-(desoxo)-methylphäophorbid a (IId), das wir auch durch Reduktion der CO-Gruppe des 2. α -Hydroxy-mesomethylphäophorbi ds a (IIe) mit NaBH₄ erhalten. Prismen, Fp = 211 °C. Die aus Ib und IIe dargestellten Verbindungen IId waren bezüglich ihrer Spektren, ihrer Salzsäurezahl und ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoff/Eisessig identisch. Beide lassen sich mit PtO₂/O₂ 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-phäoporphyrin a₆ (IIIf), das ein charakteristisches Spektrum besitzt. Seine Verseifung führt zu 2. α -Hydroxy-chloroporphyrin e₆, das ebenfalls spektroskopisch mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde.

Il läßt sich mit Salzsäure partiell versieben (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]

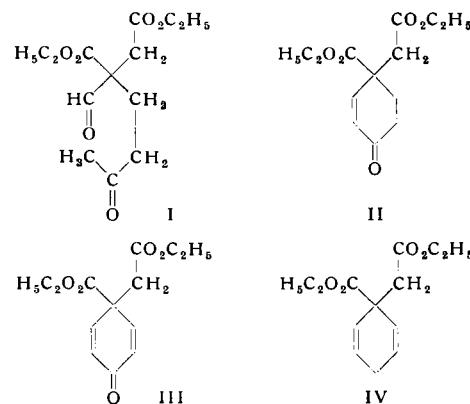
1) H. Fischer u. F. Gerner, Liebigs Ann. Chem. 559, 77 [1947]. — 2) H. Fischer u. J. Ortiz-Velez, ebenda 540, 228 [1939]. — 3) A. Treibs u. R. Schmidt, ebenda 577, 105 [1952]. — 4) M. Strell u. A. Kalofanoff, ebenda 577, 97 [1952]; Angew. Chem. 66, 445 [1954]. — 5) H. Fischer, F. Gerner, W. Schmelz u. F. Balaz, Liebigs Ann. Chem. 557, 134 [1944]. — 6) H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hevér, 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_D²⁰ = 1,4517, Ausb. 75 % d. Th., Bissemicarbazone Fp 198 °C). Cyclisierung von I in Benzol in Gegenwart von Piperidinacetat ergibt II in 65–70 % Ausbeute (2,4-Dinitrophenylhydrazone Fp 130 °C); nach Reinigung über das Semicarbazone (Fp 169–170 °C): Kp 131 °C/0,12 mm, n_D²⁰ = 1,4805, $\lambda_{\max} = 220 \mu\text{m}$, log ε = 4,08. Dehydrierung von II mit Selendioxyd in tert.-Butylalkohol¹⁾ ergibt ein Öl, das nach Destillation bei

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



Die gleiche Verbindung erhält man bei der Oxydation des Dien I mit tert. Butylchromat²⁾. (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]

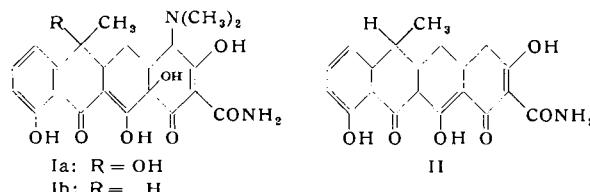
1) C. Meystre, H. Frey, W. Voser u. A. Wetstein, Helv. chim. Acta 39, 734 [1956]; S. A. Szpilfogel, T. A. P. Posthumus, M. S. de Winter u. D. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 475 [1956]; H. J. Ringold, G. Rosenkranz u. F. Sonheimer, J. org. Chem. 21, 239 [1956]; — 2) H. Plieninger u. G. Ege, Angew. Chem. 70, 505 [1958]. — 3) R. V. Oppenauer u. H. Oberrauch, Anales Asoc. quim. Argentina 37, 246 [1949]; C. A. 44, 3871 [1950]; K. Heusler u. A. Wetstein, 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

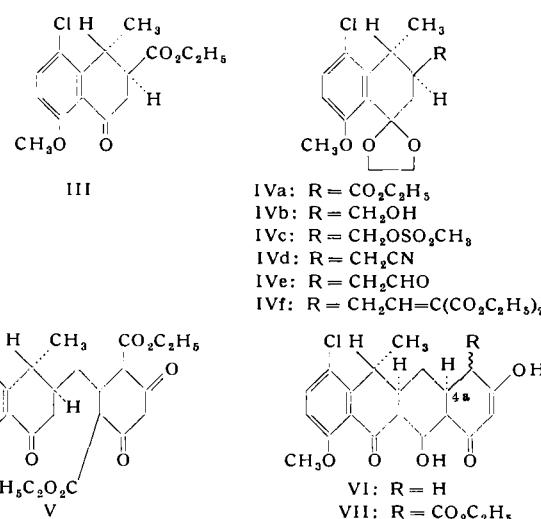
Von Doz. Dr. H. MUXFIELD, Dipl.-Chem. W. ROGALSKI und Dr. K. STRIEGLER

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:



Das trans-3-Carbäthoxy-4-methyl-5-chlor-8-methoxy-tetralon (III)³) wurde mit Äthylenglykol in das Ketal IVa verwandelt und anschließend mit Lithiummalat reduziert. Umsatz des erhaltenen Alkohols IVb mit Mesylchlorid in Pyridin lieferte das Mesylat IVc, das durch Solvolyse mit Kaliumcyanid in Dimethylformamid/Wasser in das Nitril IVd übergeführt wurde. Durch Reduktion von IVd mit Lithium-triäthoxy-aluminiumhydrid⁴) erhielten wir den Aldehyd IVe, dessen Kondensation mit Malonsäure-diäthylester in Eisessig/Piperidin den öligem Alkyldien-malonester IVf ergab. Zum Aufbau des tricyclischen V wurde IVf in siedendem Äther mit Natrium-acetessigester umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure einer Ketal-Spaltung unterworfen. V ist in wäßriger Sodalösung löslich und zeigt in saurer und alkalischer Lösung Absorptionsspektren (λ_{max} 223, 252 und 326 μm in n/100 methanol. HCl; 223, 260 (Schulter), 284 und 326 μm in n/100 methanol. NaOH), die denjenigen eines Gemisches äquivalenter Mengen des Tetralons III und des 5,5'-Dimethyl-cyclohexan-1,3-dions (λ_{max} 223, 251 und 326 μm in n/100 methanol. HCl; 223, 260 (Schulter), 283 und 327 μm in n/100 methanol. NaOH) ähnlich sind.

Durch Cyclisierung von V mit Natriumhydrid in Anisol wurde die tetracyclische Verbindung VII neben der entspr. decarbäthoxylierten Verbindung VI erhalten. Die Konstitution von VII er-

gibt sich aus seinen Analysendaten und der guten Übereinstimmung seiner Absorptionsspektren (λ_{max} 222, 258 und 324 μm in n/100 methanol. HCl; 223, 263 und 331 μm in n/100 methanol. NaOH) mit den Spektren entsprechender 12a-Desoxy-tetracycline^{2,5}). Die in Formel VII angegebene Konfiguration am C-4a⁶) sehen wir aus konstellationsanalytischen Gründen als sehr wahrscheinlich an.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwirken Hoechst AG. danken wir für großzügige Unterstützung mit Sach- und Geldmitteln.

Eingegangen am 16. Februar 1960 [Z 880]

- ¹⁾ C. R. Stephens, K. Murai, H. H. Conover, L. H. Conover u. K. J. Brunings, J. Amer. chem. Soc. 80, 5324 [1958]. — ²⁾ F. A. Hochstein, C. R. Stephens, L. H. Conover, P. P. Regna, R. Pasternak, P. N. Gordon, F. J. Pilgrim, K. J. Brunings u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 75, 5455 [1953]. — ³⁾ H. Muxfeldt, Chem. Ber. 92, 3122 [1959]. — ⁴⁾ H. C. Brown, C. S. Shad u. C. P. Garg, Tetrahedron Letters, 3, 9 [1959]; G. Hesse u. R. Schrödel, Liebigs Ann. Chem. 607, 24 [1957]. — ⁵⁾ C. R. Stephens, L. H. Conover, R. Pasternak, F. A. Hochstein, W. T. Moreland, P. P. Regna, F. J. Pilgrim, K. J. Brunings u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 76, 3568 [1954]. — ⁶⁾ Bezeichnung siehe ²⁾ oder ³⁾.

Versammlungsberichte

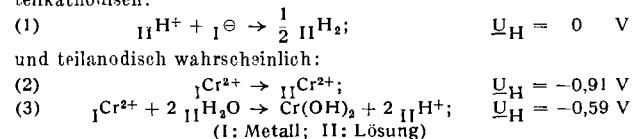
GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 17. Dezember 1959 in Erlangen

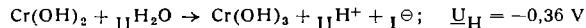
H. G. WEIDINGER, Erlangen: Untersuchungen zur Passivierung des Chroms.

Das elektrochemische Verhalten des Chroms wurde in H_2SO_4 und KOH im pH-Bereich 0 bis 14 untersucht. Die Grundlage bildet eine Zusammenstellung der thermodynamischen Daten des Stoffsystems Chrom/wäßriger Elektrolyt. Für die wichtigsten Elektrodenreaktionen (E. R.) wurde ein $U_{\text{H}}(\text{a}_1)$ -Diagramm angegeben. Zwei Meßverfahren wurden angewendet: 1. Potentiostatische Aufnahme von stationären Strom-Spannungs-Kurven, 2. $U(t)_1$ -Kurven bei intermittierter galvanostatischer Belastung.

Am aktiven Chrom verlaufen bei $U_{\text{H}} = (-0,4 - 0,06 \text{ pH})$ V teilkathodisch:

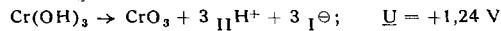


Die Passivierung des Chroms tritt ein bei $U_{\text{H}} = (-0,31 - 0,06 \text{ pH})$ V. Dies entspricht dem teilanodischen Ablauf der Elektrodenreaktion:



Der zu I = 0 gehörende Ruhe- U_{H} -Wert des passiven Chroms ist wahrscheinlich eine Mischspannung auf Grund der teilkathodisch ablaufenden Reaktion (1) und einer Halbzellreaktion, die sich aus mehreren Elektrodenreaktionen und Ionenübergängen zusammensetzt und auf den Bruttovorgang $\text{I}^{\text{Cr}^{3+}} \rightarrow \text{II}^{\text{Cr}^{3+}}$ hinausläuft, der im Falle des elektrochemischen Gleichgewichts einen U_{H} -Wert $-0,74 \text{ V}$ ergeben würde.

Bei einer gesamtanodischen Belastung des Chroms bis oberhalb eines $U_{\text{H}} = +1,24 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 0$ geht es im sog. transpassiven Zustand relativ ungehemmt sechswertig in Lösung. Diese Transpassivität wird ermöglicht durch den Ablauf der E. R.



an die sich dann wegen der guten Löslichkeit eine Auflösung von CrO_3 anschließt.

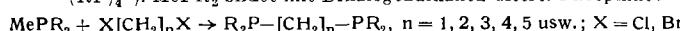
Im Belastungsbereich $-0,31 \text{ V} < U_{\text{H}} < +1,24 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 0$ geht Chrom teilanodisch nur in sehr geringer Menge in Lösung als Cr^{3+} ($I_{\text{Cr}^{3+}} \lesssim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$). [VB 277]

Anorganisch-chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

am 1. Dezember 1959

K. ISSLEIB, Jena: Neuere Ergebnisse aus der Chemie substituierter Alkaliphosphide.

Alkaliphosphide des Typs MePR_2 und Me_2PR ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5^-$, $\text{C}_6\text{H}_{11}^-$, C_6H_5^-)¹⁾ gehen mit aromatischen Ketonen die Metallketyle und Diphosphine, $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$, bzw. Cyclophosphine, $(\text{RP})_4$ ²). MePR_2 bildet mit Dihalogenalkanen ditertierte Phosphine:

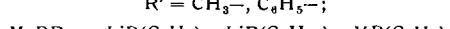


¹⁾ K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 [1959]; K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 [1959].

²⁾ K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1397 [1959].

$\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ und CH_2Cl_2 bzw. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ liefern unter Metall-Halogen austausch Äthylen bzw. Polymethylen und die entspr. Diphosphine $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$. Die ditertierte Phosphine sind zweizählig Komplexliganden, welche mit Schwefel Disulfide, $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{[CH}_2]_n-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ und deren aliphatische und cycloaliphatische Vertreter mit CS_2 Addukte der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{P}(\text{CS}_2)-\text{[CH}_2]_n-\text{P}(\text{CS}_2)\text{R}_2$ ergeben.

Der Metall-Halogen austausch wurde auch bei der Umsetzung des KPHC_6H_5 mit $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ beobachtet. Aus den Reaktionskomponenten wird unter KBr-Abspaltung neben Äthylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}-\text{PHC}_6\text{H}_5$ erhalten. 1,3- bzw. 1,4-Dihalogenalkane dagegen führen zu diske. Phosphinen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}-\text{[CH}_2]_n-\text{PHC}_6\text{H}_5$. Säureephosphide, $\text{R}'\text{CO}-\text{PR}_2$, bilden sich gemäß:

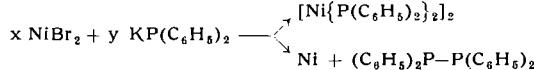


Sie verhalten sich wie Säureamide. So werden sie mit NaOH in sek. Phosphine und Carbonsäuren gespalten und mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNNH}_2$ steht R_2PH neben $\text{R}'\text{CO-NH-NHC}_6\text{H}_5$.

Während Chlorameisensäure-äthylester und MePR_2 beständige Kohlensäure-äthylester-phosphide, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{PR}_2$, liefern, ergibt Phosgen CO und Diphosphin neben 2 MeCl.

Die aus $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und ω -Halogenkarbonsäureestern zugänglichen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{[CH}_2]_n\text{COOR}$ lassen sich zu Carboxy-phosphinen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{[CH}_2]_n\text{COOH}$ ($n = 1, 2, 3$) verseifen. $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ gibt einmal unter elektrophiler Substitution $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, zum anderen eine Reaktion mit der Estergruppe und das tert. Phosphin $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PR}$.

MePR_2 bildet z. B. mit wasserfreiem FeCl_2 , CoBr_2 bzw. CuBr_2 die dimeren Schwermetallphosphide (z. B. $[\text{Fe}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]_2$) jedoch mit NiBr_2 :



Analog liefern CuBr und $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ neben elementarem Cu das gelbe $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_2$. [VB 279]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 18. Dezember 1959

H. DAHN, Basel: Sauerstoff-Isotope in der organischen Chemie.

Nur die stabilen Isotope ^{17}O und ^{18}O sind zur Markierung von Verbindungen brauchbar. ^{18}O wird massenspektrographisch bestimmt. Das eingegebene Isotop muß zuvor in CO_2 (oder ein anderes Meßgas) überführt werden, entweder durch Pyrolyse am Kohlekontakt bei 1100°C im Quarzrohr und Oxydation des entstehenden C^{18}O mit trockenem J_2O_5 zu CO^{18}O (kein Austausch) oder — besser — durch Umsatz der Sauerstoff-Verbindung mit o-Phenylen-diamin-mono-hydrochlorid bei 300°C unter CO_2 -Atmosphäre im geschlossenen Rohr. Neben H_2^{18}O liefern dabei Aldehyde und Ketone Schiff'sche Basen, Säuren und Säure-Derivate Benzimidazole, während Alkohole zu Eliminations- und Substitutionsprodukten