

- 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 Abbau<sup>2)</sup> oder auch synthetisch zugänglich: Synthese von 2-Desäthyl-phyllporphyrin (Ic)<sup>3)</sup>, Übergang zu 2-Desvinyl-phyllchlorin (Id) und mehrstufige Überführung in 2-Desvinyl-isochlorin  $e_4$  (Ie)<sup>4)</sup>, Einführung von zwei Acetyl-Resten in 2- und 6-Stellung und Abspaltung des 6-Substituenten<sup>5)</sup>. Damit wurde die Teilsynthese von Ib<sup>2)</sup> zur Totalsynthese ergänzt.

Von der Stufe des 2-Desvinyl-phyllchlorins (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  $\gamma$ -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.  $\alpha$ -Hydroxy-meso-9-hydroxy-(desoxo)-methylphäophorbid a (IIId), das wir auch durch Reduktion der CO-Gruppe des 2.  $\alpha$ -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.  $\alpha$ -Hydroxy-mesomethylphäophorbid a (IIe) überführen. Dessen Behandlung mit Jodwasserstoff/Eisessig liefert nach Oxydation der zunächst gebildeten Leukoverbindung 2.  $\alpha$ -Hydroxy-phäophorphyrin  $a_5$  (IIIf), das ein charakteristisches Spektrum besitzt. Seine Verseifung führt zu 2.  $\alpha$ -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)<sup>6)</sup>. Die Einführung von Phytol und Magnesium am Phäophorbid a ist bereits früher gelungen<sup>7)</sup>, 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]

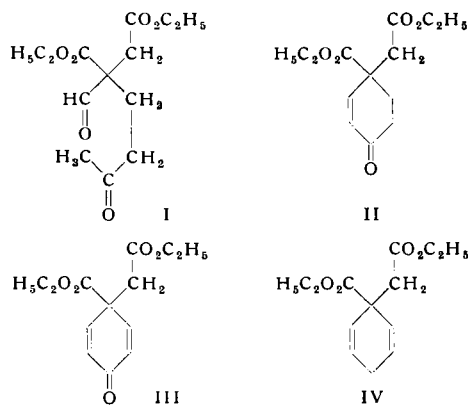
<sup>1)</sup> H. Fischer u. F. Gerner, Liebigs Ann. Chem. 559, 77 [1947]. — <sup>2)</sup> H. Fischer u. J. Ortiz-Velez, ebenda 540, 228 [1939]. — <sup>3)</sup> A. Treibs u. R. Schmidt, ebenda 577, 105 [1952]. — <sup>4)</sup> M. Strell u. A. Kalojanoff, ebenda 577, 97 [1952]; Angew. Chem. 66, 445 [1954]. — <sup>5)</sup> H. Fischer, F. Gerner, W. Schmelz u. F. Balaz, Liebigs Ann. Chem. 557, 134 [1944]. — <sup>6)</sup> H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hever, ebenda 545, 154 [1940]. — <sup>7)</sup> 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.-Butylalkohol<sup>1)</sup> 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 IV<sup>2)</sup> mit tert. Butylchromat<sup>3)</sup>. (Identität der Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone).

Die Umsetzungen haben Bedeutung im Zusammenhang mit Syntheseversuchen für die Prephensäure<sup>4)</sup>.

Eingegangen am 15. Februar 1960 [Z 879]

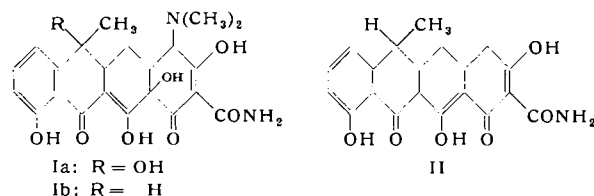
<sup>1)</sup> C. Meystre, H. Frey, W. Voser u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 39, 734 [1956]; S. A. Szpilfogel, T. A. P. Posthumus, M. S. de Winter u. D. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 475 [1956]; H. J. Ringold, G. Rosenkranz u. F. Sondheimer, J. org. Chem. 21, 239 [1956]; — <sup>2)</sup> H. Pleninger u. G. Ege, Angew. Chem. 70, 505 [1958]. — <sup>3)</sup> 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]. — <sup>4)</sup> U. Weiss, C. Gilvarg, E. S. Mingoli u. B. D. Davis, Science [Washington] 119, 774 [1954].

### Aufbau des $\beta$ -Tetracarbonyl-Systems der Tetracycline

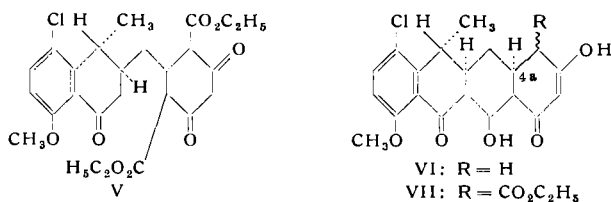
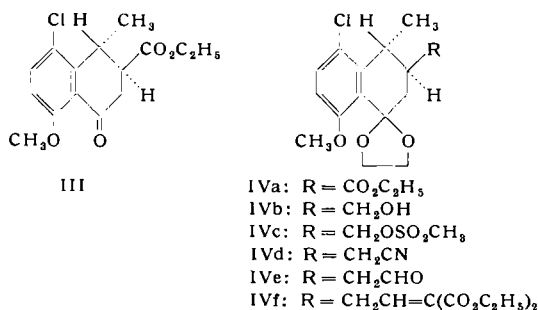
Von Doz. Dr. H. MUXFELDT, Dipl.-Chem. W. ROGALSKI  
 und Dr. K. STRIEGLER

Institut für Organische Chemie der T. H. Braunschweig

Tetracyclin (Ia) kann durch katalytische Hydrierung in das biologisch hochaktive 6-Desoxy-tetracyclin (Ib) übergeführt werden<sup>1)</sup>, aus dem sich durch Behandlung mit Zink in Eisessig<sup>2)</sup> 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-Carboäthoxy-4-methyl-5-chlor-8-methoxy-tetralon (III)<sup>3</sup> wurde mit Äthylenglykol in das Ketal IVa verwandelt und anschließend mit Lithiumalanat reduziert. Umsatz des erhaltenen Alkohols IVb mit Mesylechlorid in Pyridin lieferte das Mesylat IVc, das durch Solvolysen mit Kaliumcyanid in Dimethylformamid/Wasser in das Nitril IVd übergeführt wurde. Durch Reduktion von IVd mit Lithium-triäthoxy-aluminiumhydrid<sup>4</sup>) erhielten wir den Aldehyd IVe, dessen Kondensation mit Malonsäure-diäthylester in Eisessig/Piperidin den ölgigen Alkyliden-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 ( $\lambda_{\max}$  223, 252 und 326 m $\mu$  in n/100 methanol. HCl; 223, 260 (Schulter), 284 und 326 m $\mu$  in n/100 methanol. NaOH), die denjenigen eines Gemisches äquivalenter Mengen des Tetralons III und des 5,5'-Dimethyl-cyclohexan-1,3-dions ( $\lambda_{\max}$  223, 251 und 326 m $\mu$  in n/100 methanol. HCl; 223, 260 (Schulter), 283 und 327 m $\mu$  in n/100 methanol. NaOH) ähnlich sind.

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

gibt sich aus seinen Analysendaten und der guten Übereinstimmung seiner Absorptionsspektren ( $\lambda_{\max}$  222, 258 und 324 m $\mu$  in n/100 methanol. HCl; 223, 263 und 331 m $\mu$  in n/100 methanol. NaOH) mit den Spektren entsprechender 12a-Desoxy-tetracycline<sup>2,5</sup>). Die in Formel VII angegebene Konfiguration am C-4a<sup>6</sup>) sehen wir aus konstellationsanalytischen Gründen als sehr wahrscheinlich an.

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

Eingegangen am 16. Februar 1960 [Z 880]

<sup>1</sup>) C. R. Stephens, K. Murai, H. H. Rennhardt, L. H. Conover u. K. J. Brunings, J. Amer. chem. Soc. 80, 5324 [1958]. — <sup>2</sup>) 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]. — <sup>3</sup>) H. Muxfeldt, Chem. Ber. 92, 3122 [1959]. — <sup>4</sup>) H. C. Brown, C. S. Shoaf u. C. P. Garg, Tetrahedron Letters 3, 9 [1959]; G. Hesse u. R. Schrödel, Liebigs Ann. Chem. 607, 24 [1957]. — <sup>5</sup>) 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]. — <sup>6</sup>) Bezifferung siehe <sup>2</sup>) oder <sup>3</sup>).

## Versammlungsberichte

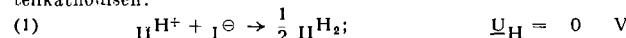
### GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 17. Dezember 1959 in Erlangen

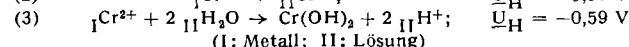
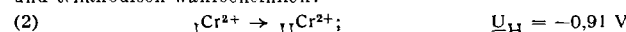
H. G. WEIDINGER, Erlangen: Untersuchungen zur Passivität des Chroms.

Das elektrochemische Verhalten des Chroms wurde in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>H</sub>(a<sub>1</sub>)-Diagramm angegeben. Zwei Meßverfahren wurden angewendet: 1. Potentiostatische Aufnahme von stationären Strom-Spannungs-Kurven, 2. U(t)-Kurven bei intermittiert galvanostatischer Belastung.

Am aktiven Chrom verlaufen bei U<sub>H</sub> = (-0,4 - 0,06 p<sub>H</sub>) V teilkathodisch:

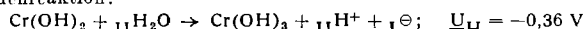


und teilanodisch wahrscheinlich:



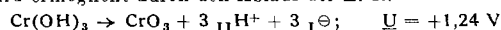
(I: Metall; II: Lösung)

Die Passivierung des Chroms tritt ein bei U<sub>H</sub> = (-0,31 - 0,06 p<sub>H</sub>) V. Dies entspricht dem teilanodischen Ablauf der Elektrodenreaktion:



Der zu I = 0 gehörende Ruhe-U<sub>H</sub>-Wert des passiven Chroms ist wahrscheinlich eine Mischungsspannung 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  $\underline{U}_H$ -Wert -0,74 V ergeben würde.

Bei einer gesamtanodischen Belastung des Chroms bis oberhalb eines U<sub>H</sub> = +1,24 V bei p<sub>H</sub> = 0 geht es in den 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<sub>3</sub> anschließt.

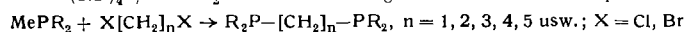
Im Belastungsbereich -0,31 V < U<sub>H</sub> < +1,24 V bei p<sub>H</sub> = 0 geht Chrom teilanodisch nur in sehr geringer Menge in Lösung als Cr<sup>3+</sup> (I<sub>Cr<sup>3+</sup></sub> < 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>). [VB 277]

### 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<sub>2</sub> und Me<sub>2</sub>PR (Me = Li, Na, K; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-)<sup>1</sup>) geben mit aromatischen Ketonen die Metallketylen- und Diphosphine, R<sub>2</sub>P-PR<sub>2</sub>, bzw. Cyclophosphine, (RP)<sub>3</sub>. MePR<sub>2</sub> bildet mit Dihalogenalkanen ditert. Phosphine:



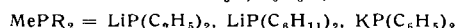
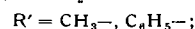
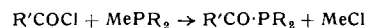
<sup>1</sup>) K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 [1959]; K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 [1959].

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

LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. BrCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br liefern unter Metall-Halogen austausch Äthylen bzw. Polymethylen und die entspr. Diphosphine R<sub>2</sub>P-PR<sub>2</sub>. Die ditert. Phosphine sind zweizählige Komplexliganden, welche mit Schwefel Disulfide, R<sub>2</sub>P(S)-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-P(S)R<sub>2</sub> und deren aliphatische und cycloaliphatische Vertreter mit CS<sub>2</sub> Addukte der Zusammensetzung R<sub>2</sub>P(CS<sub>2</sub>)-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-P(CS<sub>2</sub>)R<sub>2</sub> ergeben.

Der Metall-Halogen austausch wurde auch bei der Umsetzung des KPHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mit BrCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br beobachtet. Aus den Reaktionskomponenten wird unter KBr-Abspaltung neben Äthylen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH-PhC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erhalten. 1,3- bzw. 1,4-Dihalogenalkane dagegen führen zu disk. Phosphinen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HP-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-PhC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Säurephosphide, R'CO-PR<sub>2</sub>, bilden sich gemäß:

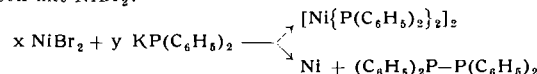


Sie verhalten sich wie Säureamide. So werden sie mit NaOH in sek. Phosphine und Carbonsäuren gespalten und mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub> entsteht R<sub>2</sub>PH neben R'CO-NH-NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Während Chlorameisensäure-äthylester und MePR<sub>2</sub> beständige Kohlensäure-äthylester-phosphide, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCO-PR<sub>2</sub>, liefern, ergibt Phosgen CO und Diphosphin neben 2 MeCl.

Die aus KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und ω-Halogencarbonsäureestern zugänglichen Verbindungen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>COOR lassen sich zu Carboxy-phosphinen, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>COOH (n = 1, 2, 3) versäufen. LiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> gibt einmal unter elektrophiler Substitution (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>P-P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, zum anderen eine Reaktion mit der Estergruppe und das tert. Phosphin (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PR.

MePR<sub>2</sub> bildet z. B. mit wasserfreiem FeCl<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> bzw. CuBr<sub>2</sub> die dimeren Schwermetallphosphide (z. B. [Fe{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>) jedoch mit NiBr<sub>2</sub>:



Analog lieferten CuBr und KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> neben elementarem Cu das gelbe [Cu{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>. [VB 279]

### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 18. Dezember 1959

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

Nur die stabilen Isotope <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O sind zur Markierung von Verbindungen brauchbar. <sup>18</sup>O wird massenspektrographisch bestimmt. Das eingebaute Isotop muß zuvor in CO<sub>2</sub> (oder ein anderes Meßgas) überführt werden, entweder durch Pyrolyse am Kohlenkontakt bei 1100 °C im Quarzrohr und Oxydation des entstehenden C<sup>18</sup>O mit trockenem J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu CO<sup>18</sup>O (kein Austausch) oder — besser — durch Umsatz der Sauerstoff-Verbindung mit o-Phenylendiamin-mono-hydrochlorid bei 300 °C unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre im geschlossenen Rohr. Neben H<sub>2</sub><sup>18</sup>O liefern dabei Aldehyde und Ketone Schiffsche Basen, Säuren und Säure-Derivate Benzimidazole, während Alkohole zu Eliminations- und Substitutionsprodukten