

Das trans-3-Carboäthoxy-4-methyl-5-chlor-8-methoxy-tetralon (III)³ 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-aluminiumhydrid⁴) erhielten wir den Aldehyd IVe, dessen Kondensation mit Malonsäure-diäthylester in Eisessig/Piperidin den öligen 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 (λ_{\max} 223, 252 und 326 m μ in n/100 methanol. HCl; 223, 260 (Schulter), 284 und 326 m μ 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 m μ in n/100 methanol. HCl; 223, 260 (Schulter), 283 und 327 m μ 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 (λ_{\max} 222, 258 und 324 m μ in n/100 methanol. HCl; 223, 263 und 331 m μ 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 Farbwerken 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. Rennhardt, 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. Shoaf 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) Bezifferung siehe ²) oder ³).

Versammlungsberichte

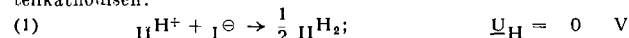
GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 17. Dezember 1959 in Erlangen

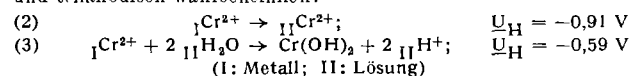
H. G. WEIDINGER, Erlangen: Untersuchungen zur Passivität des Chroms.

Das elektrochemische Verhalten des Chroms wurde in H₂SO₄ 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_H(a_i)-Diagramm angegeben. Zwei Meßverfahren wurden angewendet: 1. Potentiostatische Aufnahme von stationären Strom-Spannungs-Kurven, 2. U(t)-Kurven bei intermittiert galvanostatischer Belastung.

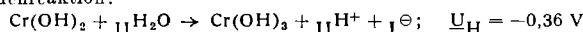
Am aktiven Chrom verlaufen bei U_H = (-0,4 - 0,06 p_H) V teilkathodisch:



und teilanodisch wahrscheinlich:

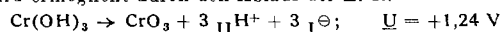


Die Passivierung des Chroms tritt ein bei U_H = (-0,31 - 0,06 p_H) V. Dies entspricht dem teilanodischen Ablauf der Elektrodenreaktion:



Der zu I = 0 gehörende Ruhe-U_H-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_H = +1,24 V bei p_H = 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 CrO₃ anschließt.

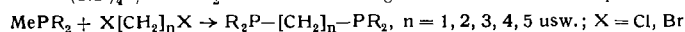
Im Belastungsbereich -0,31 V < U_H < +1,24 V bei p_H = 0 geht Chrom teilanodisch nur in sehr geringer Menge in Lösung als Cr³⁺ (I_{Cr³⁺} < 10⁻⁸ A/cm²). [VB 277]

Anorganisch-chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

am 1. Dezember 1959

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

Alkaliphosphide des Typs MePR₂ und Me₂PR (Me = Li, Na, K; R = C₂H₅-, C₆H₁₁-, C₆H₅-)¹) geben mit aromatischen Ketonen die Metallketylen- und Diphosphine, R₂P-PR₂, bzw. Cyclophosphine, (RP)₃²). MePR₂ bildet mit Dihalogenalkanen ditert. Phosphine:



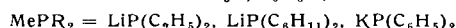
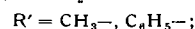
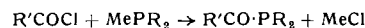
¹) K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 [1959]; K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 [1959].

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

LiP(C₂H₅)₂ bzw. LiP(C₆H₁₁)₂ und CH₂Cl₂ bzw. BrCH₂-CH₂Br liefern unter Metall-Halogen austausch Äthylen bzw. Polymethylen und die entspr. Diphosphine R₂P-PR₂. Die ditert. Phosphine sind zweizählige Komplexliganden, welche mit Schwefel Disulfide, R₂P(S)-[CH₂]_n-P(S)R₂ und deren aliphatische und cycloaliphatische Vertreter mit CS₂ Addukte der Zusammensetzung R₂P(CS₂)-[CH₂]_n-P(CS₂)R₂ ergeben.

Der Metall-Halogen austausch wurde auch bei der Umsetzung des KPHC₆H₅ mit BrCH₂-CH₂Br beobachtet. Aus den Reaktionskomponenten wird unter KBr-Abspaltung neben Äthylen C₆H₅PH-PhC₆H₅ erhalten. 1,3- bzw. 1,4-Dihalogenalkane dagegen führen zu disk. Phosphinen, C₆H₅HP-[CH₂]_n-PhC₆H₅.

Säurephosphide, R'CO-PR₂, bilden sich gemäß:

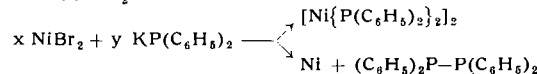


Sie verhalten sich wie Säureamide. So werden sie mit NaOH in sek. Phosphine und Carbonsäuren gespalten und mit C₆H₅NHNH₂ entsteht R₂PH neben R'CO-NH-NHC₆H₅.

Während Chlorameisensäure-äthylester und MePR₂ beständige Kohlensäure-äthylester-phosphide, C₂H₅OCO-PR₂, liefern, ergibt Phosgen CO und Diphosphin neben 2 MeCl.

Die aus KP(C₆H₅)₂ und ω-Halogencarbonsäureestern zugänglichen Verbindungen (C₆H₅)₂P-[CH₂]_nCOOR lassen sich zu Carboxy-phosphinen, (C₆H₅)₂P-[CH₂]_nCOOH (n = 1, 2, 3) verseifen. LiP(C₆H₁₁)₂ gibt einmal unter elektrophiler Substitution (C₆H₁₁)₂P-P(C₆H₁₁)₂, zum anderen eine Reaktion mit der Estergruppe und das tert. Phosphin (C₆H₁₁)₂PR.

MePR₂ bildet z. B. mit wasserfreiem FeCl₂, CoBr₂ bzw. CuBr₂ die dimeren Schwermetallphosphide (z. B. [Fe{P(C₆H₅)₂}]₂) jedoch mit NiBr₂:



Analog lieferten CuBr und KP(C₆H₅)₂ neben elementarem Cu das gelbe [Cu{P(C₆H₅)₂}]₂. [VB 279]

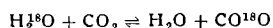
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 18. Dezember 1959

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

Nur die stabilen Isotope ¹⁷O und ¹⁸O sind zur Markierung von Verbindungen brauchbar. ¹⁸O wird massenspektrographisch bestimmt. Das eingebaute Isotop muß zuvor in CO₂ (oder ein anderes Meßgas) überführt werden, entweder durch Pyrolyse am Kohlenkontakt bei 1100 °C im Quarzrohr und Oxydation des entstehenden C¹⁸O mit trockenem J₂O₅ zu CO¹⁸O (kein Austausch) oder — besser — durch Umsatz der Sauerstoff-Verbindung mit o-Phenylendiamin-mono-hydrochlorid bei 300 °C unter CO₂-Atmosphäre im geschlossenen Rohr. Neben H₂¹⁸O liefern dabei Aldehyde und Ketone Schiffsche Basen, Säuren und Säure-Derivate Benzimidazole, während Alkohole zu Eliminations- und Substitutionsprodukten

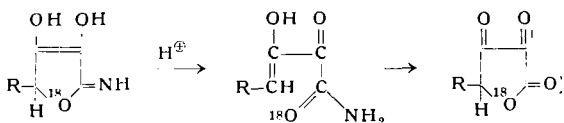
führen. Das quantitativ gebildete $H_2^{18}O$ überträgt den isotypen Sauerstoff in einem berechenbaren Gleichgewicht auf das CO_2 :



Phenole, Phenoläther und Sulfo Säuren setzen sich mit dem Reagens nicht vollständig um.

Der Einbau des ^{18}O in organische Verbindungen geschieht durch Hydrolyse von Säurehalogeniden mit $H_2^{18}O$ zu den Säuren, durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit $^{18}O_2$ zu Alkoholen und durch Austausch in $H_2^{18}O$. Alkohole, Äther und Säure-Derivate tauschen nicht aus; bei Aldehyden wird der Sauerstoff dagegen relativ schnell, bei Ketonen langsamer gegen ^{18}O über das Hydrat (nicht Enol) ausgetauscht.

Mit Hilfe von ^{18}O -markierten Verbindungen wurden viele Reaktionsmechanismen geklärt: Die Esterbildung und -hydrolyse (O-Acyl- und O-Alkyl-Spaltung je nach Reaktionspartner); die Acetal-Bildung (die markierte Carbonyl-Verbindung liefert isotypen-freies Acetal und $H_2^{18}O$); die Ringöffnung eines Iminolactons zum Amid in saurem Medium (es tritt keine Hydrolyse ein; unter oxydierenden Bedingungen kann der Ring wieder geschlossen werden, wobei der Sauerstoff ein Carbonium-Ion angreift);



die *Van-Slyke-Reaktion* mit Glutamin (auch hier Angriff eines Sauerstoffs auf ein Carbonium-Ion); die Umlagerung von Salicylsäure-Derivaten nach *Brenner* (Wasser ist nicht beteiligt); die biochemische Phenol-Hydroxylierung (der Sauerstoff stammt aus der Luft); die Umlagerung von Phenyl-vinyl-carbinol zu Zimt-alkohol (über ein wahrscheinlich nicht ebenes Carbonium-Ion) und die Spaltung von Cholestenol-benzoat an Al_2O_3 zu epi-Cholestenol (die Bildung eines *Benderschen* Zwischenproduktes wurde diskutiert).

Das Isotop ^{17}O ist zu kernmagnetischer Resonanz befähigt, allerdings ist der Nachweis des nichtangereicherten Isotops etwa 10^5 -mal schwieriger als bei Protonenresonanz. Mit zunehmendem Molekulargewicht verbreitern sich die Dispersionssignale. Die untersuchten niederen Alkohole zeigen eine charakteristische Linienverschiebung (*chemical shift*). [VB 283]

GDCh-Ortsverband Bonn

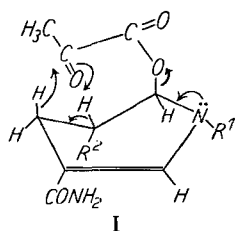
19. Januar 1960

K. W. ALLENFELS, Freiburg/Brsg.: *Mechanismus der Wasserstoff-Übertragung mit Pyridinnucleotiden.*

Die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff durch das Pyridiniumsalz-Dihydropyridin-System wäre prinzipiell nach drei Mechanismen möglich:

1. Getrennter Übergang von 2 e und 1 H^+ .
2. Getrennter Übergang von 1 e und 1 H^+ .
3. Gleichzeitiger Übergang von 2 e und Wasserstoffkern, d. h. H^- .

Die Tatsache des direkten H-Transfers schließt die erste Möglichkeit aus, so daß zwischen 2 und 3, d. h. einem radikalischen und polaren Prozeß zu entscheiden ist. Die Synthese zahlreicher Modellverbindungen dieser Reihe ermöglichte es, den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktivität zu ermitteln. Hierbei zeigte sich absolute Übereinstimmung im Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Reaktivität der Verbindungen in Reaktionen, bei welchen Wasserstoff-Transfer oder typische Anionen-Übertragung (Beispiel CN^-) stattfindet. Außerdem macht die äußerst niedrige Aktivierungsenergie (3–4 kcal/Mol) in diesen Oxydoreduktionen den Radikalprozeß unwahrscheinlich. Der Hydrid-Transfer findet wahrscheinlich in einem Komplex oder einer Additionsverbindung aus Wasserstoff-Donator und -Acceptor statt. Derartige Komplexe werden am Enzym gebildet. In vitro ließen sich kristallisierte Additionsverbindungen z. B. aus Dihydropyridinen und Säuren darstellen. Daß innerhalb solcher Intermediärverbindungen ein Hydrid-Transfer stattfinden kann, zeigt das Beispiel der kristallisierten Verbindung aus Brenz-



$R^1 = 2,6$ -Dichlor-benzyl-

$R^2 = 2,4$ -Dinitro-phenylsulfonyl-

I

traubensäure und einem DPNH-Modell (I). Erhitzt man Brenztraubensäure mit dem Dihydropyridin einige Stunden auf $80^\circ C$, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt Milchsäure isolieren. Hydrid-Transfer ist auch von einem Dihydropyridin auf ein Pyridiniumsalz möglich, welches eine entsprechend hohe Anionen-Affinität aufweist (Transhydrogenierung). Auch hier ist intermediäre Komplexbildung wahrscheinlich. In solchen Direktübertragungen von Wasserstoff sind die 1,4-Dihydropyridine den isomeren 1,6- und 1,2-Dihydropyridinen weit überlegen. Von den Dihydropyridinen unterscheiden sich in den Eigenschaften prinzipiell die Reduktionsprodukte, die man aus Pyridiniumsalzen durch Reduktion mit elektronenliefernden Reagentien wie Cr^{2+} , Mg in KOH oder Zn-Cu-Paar erhält. Sie weisen die 1,6-Dihydropyridin-Struktur auf, sind aber dimer (Tetrahydro-6,6'-dipyridyle). Bei der Oxydation gehen sie unter Abgabe von lediglich 1 e pro Pyridin-Ring wieder in die monomeren Pyridinium-Kationen über. Zur Wasserstoff-Abgabe sind sie offenbar nicht befähigt. Auch diese Verbindungen addieren Säuren oder stark polarisierte Verbindungen wie $(NO_2)_2C_6H_4 \cdot SCl$. Es wurde erörtert, ob in den natürlichen Oxydo-Reduktionskatalysen auch von dieser Reaktivität des Pyridinium-Systems Gebrauch gemacht wird. Möglichkeiten bestehen bei unter Elektronenaufnahme verlaufenden Reaktionen wie der reduktiven Dimerisierung von Farnesyl-pyrophosphat ($2 R-O-P-OP \rightarrow R-R + 2 PP$). Hier wird reduziertes Pyridinium-nucleotid zwar gebraucht, es ist aber keine Aufnahme von Wasserstoff nachweisbar. [VB 289]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 25. Januar 1960

W. H. NEBERGALL, Bloomington (USA), z. Zt. Braunschweig: *Hydrolyse von Phenyl-dichlorsilan*¹.

Die Hydrolyse von Organohalogensilanen ist bislang meist nur an Verbindungen des Typs R_3SiX , R_2SiX_2 und $RSiX_3$ studiert worden ($R =$ Alkylgruppe, X Halogenatom). Es finden sich keine Untersuchungen über die Hydrolyse von Verbindungen des Typs $ArSiH_2X_2$, in der Ar eine Aryl-Gruppe ist und wo neben dem Wasserstoff-Atom auch Halogenatome X stehen. Dem Vortr. wurde Phenyl-dichlorsilan, $C_6H_5SiHCl_2$, zur Untersuchung von der General Electric Company zur Verfügung gestellt.

Die direkte Hydrolyse von $C_6H_5SiHCl_2$ mit Wasser liefert ein gummiähnliches, polymeres Gel von hohem Molgewicht. Die Hydrolyse mit einem Wasser-Äther-Gemisch gibt jedoch ein flüssiges Hydrolysat der Formel $(C_6H_5SiHO)_x$, wobei $x \geq 3$ sein kann. Eine fraktionierte Destillation des Hydrolysats gab das cyclische Trimer $(C_6H_5SiHO)_3$, Diphenylsilan $(C_6H_5)_2SiH_2$ und 1,3-Diphenyl-disiloxan $(C_6H_5SiH_2)_2O$. Es wurde bewiesen, daß die letzten beiden Produkte durch eine Umgruppierung im Hydrolysat während der Destillation entstanden waren. Pyrolyse des gelatinösen Destillationsrückstandes liefert geringe Anteile an Benzol, Diphenylsilan, 1,3-Diphenyl-disiloxan und 2,4,6-Triphenyl-cyclotrisiloxan. Eine Molekulardestillation des Hydrolysates von Phenyl-dichlorsilan, um thermische Umgruppierungen zu verhindern, führt ausschließlich zum cyclischen Trimer $(C_6H_5SiHO)_3$.

Das mittlere Molgewicht des Hydrolysats nimmt ab, wenn man die Konzentration des Phenyl-dichlorsilan im Wasser-Äther-Gemisch herabsetzt. Das cyclische Trimer wird in Polymere höheren Molekulargewichts umgewandelt, wenn es längere Zeit steht, beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Salzsäure.

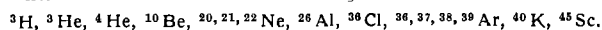
2,4,6-Triphenyl-cyclotrisiloxan wird durch Lithium-aluminiumhydrid zu Phenylsilan $C_6H_5SiH_3$ reduziert und reagiert mit Phenyl-lithium unter Bildung von Tetraphenylsilan $(C_6H_5)_4Si$, und dem Lithiumsalz des Triphenylsilanols, $(C_6H_5)_3SiOLi$. [VB 292]

Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 15. Januar 1960

J. ZÄHRINGER, Heidelberg: *Neuere Ergebnisse über K-Ar-Alter und Bestrahlungsalter von Meteoriten und Tektiten.*

In letzter Zeit wurden in Meteoriten mehrere kleinste radioaktive und stabile Elemente nachgewiesen, die durch Kernreaktionen der kosmischen Ultrastrahlung entstanden sind:



Die Größe der Aktivitäten ist z. B. bei 3H 0,5–0,1 Zerf./min.g bei ^{36}Cl 0,03 bis 0,003 und bei ^{40}K 0,003 Zerf./min.g. Hieraus ergibt sich als wichtiges Resultat, daß die Zahl der Teilchen/cm² der kosmischen Strahlung außerhalb der Erde mindestens doppelt so groß ist wie die 1954 am Nordpol gemessene Teilchenzahl. Ferner kann man aus diesen Aktivitäten schließen, daß sich die kosmische Strahlungsintensität innerhalb der letzten 10^9 a nicht wesentlich geändert hat.

¹) Dissertation W. F. Mivelaz jr., Indiana University 1956.