

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

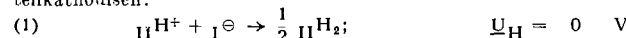
GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 17. Dezember 1959 in Erlangen

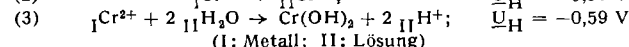
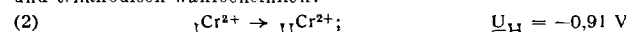
H. G. WEIDINGER, Erlangen: Untersuchungen zur Passivität des Chroms.

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(a₁)-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:

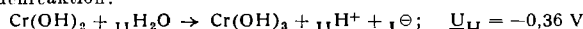


und teilanodisch wahrscheinlich:



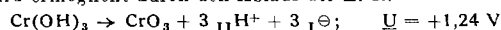
(I: Metall; II: Lösung)

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.

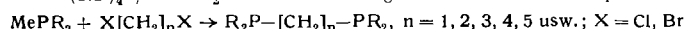
Im Belastungsbereich -0,31 V < U_H < +1,24 V bei p_H = 0 geht Chrom teilanodisch nur in sehr geringer Menge in Lösung als Cr³⁺ (I_{Cr³⁺} < 10⁻⁸ A/cm²). [VB 277]

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)₃. MePR₂ bildet mit Dihalogenalcanen ditert. Phosphine:



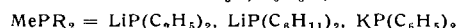
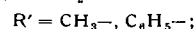
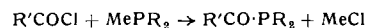
¹) K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 [1959]; K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 [1959].

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-Dihalogenalcanen dagegen führen zu disk. Phosphinen, C₆H₅HP-[CH₂]_n-PhC₆H₅.

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

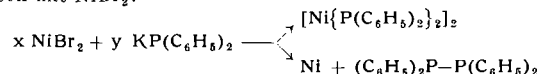


Sie verhalten sich wie Säureamide. So werden sie mit NaOH in sek. Phosphine und Carbonsäuren gespalten und mit C₆H₅NHNH₂ entsteht R₂PH neben R'CO-NH-NHC₆H₅.

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