

Das trans-3-Carbäthoxy-4-methyl-5-chlor-8-methoxy-tetralon (III)³) wurde mit Äthylenglykol in das Ketal IVa verwandelt und anschließend mit Lithiummalanat 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

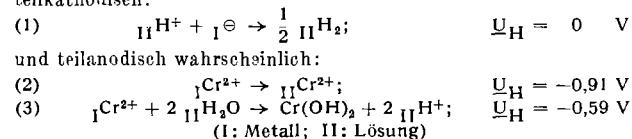
GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 17. Dezember 1959 in Erlangen

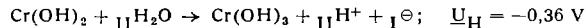
H. G. WEIDINGER, Erlangen: Untersuchungen zur Passivierung des Chroms.

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:

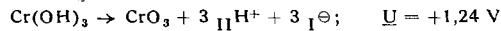


Die Passivierung des Chroms tritt ein bei $U_{\text{H}} = (-0,31 - 0,06 \text{ pH})$ V. Dies entspricht dem teilanodischen Ablauf der Elektrodenreaktion:



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.

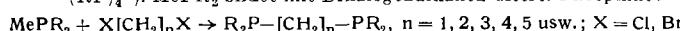
Im Belastungsbereich $-0,31 \text{ V} < U_{\text{H}} < +1,24 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 0$ geht Chrom teilanodisch nur in sehr geringer Menge in Lösung als Cr^{3+} ($I_{\text{Cr}^{3+}} \lesssim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$). [VB 277]

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:

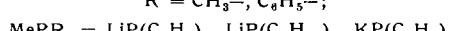
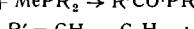


¹⁾ K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 [1959]; K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 [1959].

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 zweizähliges 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:

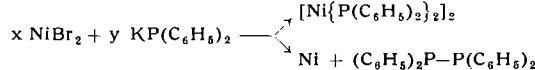


Sie verhalten sich wie Säureamide. So werden sie mit NaOH in sek. Phosphine und Carbonsäuren gespalten und mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNNH}_2$ entsteht R_2PH neben $\text{R}'\text{CO-NH-NHC}_6\text{H}_5$.

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