

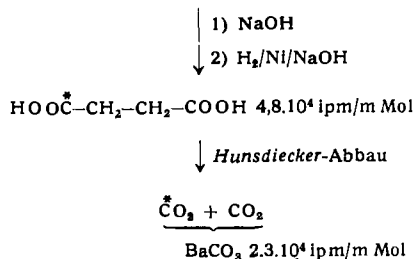
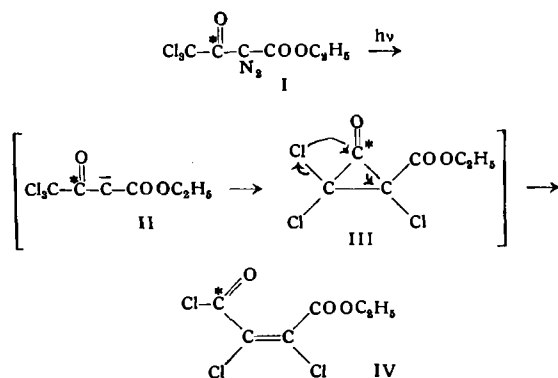
Eine neue Umlagerungsreaktion

Dichlormaleinsäure-äthylester-chlorid aus Trichloracetyl-diazoessigester

Von Prof. Dr. F. WEYGAND und Dipl.-Chem. KLAUS KOCH

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Trichloracetyl-diazoessigsäure-äthylester (I) (Fp 43 °C), erhältlich aus Trichlor-acetylchlorid oder Trichlor-essigsäureanhydrid und Diazoessigester, geht beim Belichten in Benzol oder Acetonitril weder die Wolffsche Umlagerung noch die beim Trifluoracetyl-diazoessigester beschriebenen Reaktionen¹⁾ ein. Als Hauptkomponente (in Benzol belichtet nur diese) isoliert man ein Öl (IV) (Kp_{0,2} 54 °C), C₆H₅Cl₃O₃. Von den 3 Cl-Atomen wird nur eines durch heißes wäßriges Alkali schnell in Cl⁻ überführt. Das Reaktionsprodukt liefert u. a. mit Äthanol Dichlormaleinsäure-diäthylester²⁾, nach alkalischer Verseifung und Reduktion mit H₂/Raney-Ni in alkalischem Medium Bernsteinsäure, mit Anilin bei Zimmertemperatur Dichlormaleinsäure-N-phenylimid (Fp 199 °C) und in der Wärme unter Addition von Anilin an die Doppelbindung und HCl-Abspaltung 2-Chlor-3-anilino-maleinsäure-N-phenylimid (Fp 189 °C). Das Belichtungsprodukt stellt demnach das 2,3-Dichlor-maleinsäure-äthylester-chlorid dar, das durch eine neuartige Umlagerungsreaktion aus dem primär bei der Belichtung von I entstehenden Trichloracetyl-carbäthoxy-carben (II) hervorgeht. Hierbei findet eine Vertauschung der C-Atome 3 und 4 statt, wie durch einen Versuch mit Trichloracetyl-diazoessigester-[3-¹⁴C] bewiesen wurde: Das erhaltene Säurechlorid wurde, wie oben beschrieben, in Bernsteinsäure überführt und dieses dem Hunsdiecker-Abbau unterworfen³⁾. Das hierbei als Bariumcarbonat isolierte Kohlendioxyd zeigte 48 % der mol. Aktivität der Bernsteinsäure (ber. 50 %).



Die Umlagerungsreaktion ist am einfachsten zu erklären durch eine intramolekulare Carben-Einschiebungsreaktion in eine C-Cl-Bindung⁴⁾ zu einem Cyclopropanon-Derivat (III), das instabil ist und unter Verschiebung von Chlor (anionisch) unter Ringsprengung in IV übergeht. Der letzte Schritt ähnelt der Faworski-Umlagerung⁵⁾.

Eingegangen am 8. Juli 1961 [Z 113]

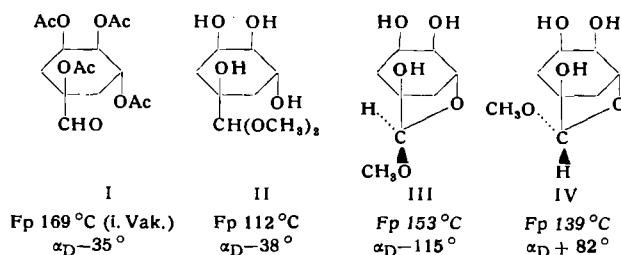
¹⁾ F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 [1958]; F. Weygand, H. Dworschak, K. Koch u. St. Konstas, ebenda 73, 409 [1961]. — ²⁾ Nach dem IR-Spektrum, dem Kp, dem Brechungsindex und dem Gaschromatogramm identisch mit der aus Dichlormaleinsäure-dichlorid (L. Leder, J. prakt. Chemie (2) 130, 258 [1931]) und Äthanol dargestellten Verbindung. — ³⁾ Ein Modellversuch mit Bernsteinsäure-[2,3-¹⁴C] zeigte, daß der Hunsdiecker-Abbau angewandt werden kann. In diesem Fall enthielt das Kohlendioxyd < 1 % der Aktivität. — ⁴⁾ V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 627, 22 [1959]; F. W. Kirmse, Angew. Chemie 73, 161 [1961]. — ⁵⁾ A. S. Kende: Organic Reactions 11, 261, J. Wiley u. Sons, New York 1960.

Chinaaldehyd

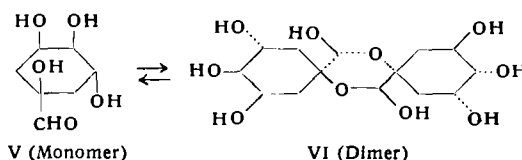
Von Prof. Dr. R. GREWE und Dr. H. HAENDLER

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die katalytische Reduktion des Tetraacetyl-chinasäurechlorids¹⁾ nach Rosenmund bei Gegenwart von Pd-BaSO₄ (ohne Bremsmittel) in siedendem Xylol liefert den Tetraacetyl-chinaaldehyd (I), der aus der Reaktionslösung beim Abkühlen fast quantitativ auskristallisiert.



Die Acetyl-Gruppen lassen sich durch Umesterung mit Methanol-HCl entfernen, wobei als Hauptprodukt II entsteht; außerdem bilden sich die beiden Methyl-lactolide III und IV. II spaltet beim Erhitzen Methanol ab unter Bildung von III.



Werden die Acetyl-Gruppen von I durch Umesterung mit Methanol-Natriummethylat („Zemplén“) abgespalten, so erhält man den freien, nicht kristallisierenden, monomeren Aldehyd V im Gemisch mit dem Dimeren VI. Das Gleichgewicht zwischen V und VI wird durch Alkali bzw. Mineralsäuren oder durch Erwärmen rasch herbeigeführt. In neutraler Lösung kann man die Formen trennen bzw. papierchromatographisch nebeneinander nachweisen.

Aminolyse von I liefert ein Aldehydammoniak-Derivat, aus dem man durch Zerlegung mit verd. Oxalsäure-Lösung und schonende Aufarbeitung den reinen monomeren Aldehyd V erhalten kann.

Der neue Aldehyd ist wichtig zur Synthese von Chinasäure-Abkömmlingen mit längerer Seitenkette²⁾.

Eingegangen am 3. Juli 1961 [Z 111]

¹⁾ H. O. L. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 775 [1921]. — ²⁾ R. Grewe u. E. Nolte, Liebigs Ann. Chem. 575, 1 [1952].

Nitrosyl-hydrogenfluorid

Von Prof. Dr. F. SEEL*) und Dipl.-Chem. W. BIRNKRAUT

Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Leitfähigkeitsmessungen und die zu einer intensiven Violettfärbung führende Stickoxyd-Reaktion des Stickoxyd-Kations (NO + NO⁺ → N₂O₂⁺) zeigen, daß sich Distickstofftrioxyd¹⁾, Alkalimetallsalze¹⁾ und Ester der salpetrigen Säure, Distickstofftetroxyd und Nitrosylschwefelsäure in flüssigem Fluorwasserstoff unter Bildung von Lösungen des elektrolytisch dissoziierten, solvatisierten Nitrosylfluorids, NO⁺F(HF)₂⁻ („Nitrosyl-hydrogenfluorid“) auflösen (daneben entstehen Wasser bzw. Alkalifluorid und Wasser, Alkohole, Salpetersäure oder Schwefelsäure). Im Hinblick auf die Polarität der Stickstoff-Halogen-Bindung ist überraschend, daß auch Nitrosylchlorid und -bromid oberhalb -40 °C mit flüssigem Fluorwasserstoff zu Nitrosyl-hydrogenfluorid reagieren:



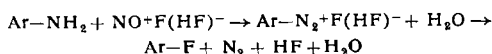
(Offensichtlich ist diese Umsetzung auf Grund der Komplexbildung F⁻ + HF → FHF⁻ und der Unlöslichkeit der anderen Halogenwasserstoffe in flüssigem Fluorwasserstoff möglich). Da sich an Stelle von Nitrosylchlorid auch Stickoxyd und Chlor im Molverhältnis 2:1 verwenden lassen, sind Lösungen von Nitrosylfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff leicht zugänglich geworden.

Unerwartet sind der hohe Siedepunkt (+94 °C) und Erstarrungspunkt (~ 1 °C) des azeotropen Gemisches NOF + 3,1 HF, dessen Zusammensetzung nahezu der Verbindung Nitrosyl-tri-

hydrogenfluorid entspricht. Es handelt sich um eine schwere ($d_{25} = 1,6$), der konzentrierten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche die elektrische Leitfähigkeit einer Salzsäure hat. Durch Mischen kann man hieraus Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff herstellen, deren Siedepunkte beliebig zwischen 19 und 94 °C liegen. Wasserfreier Fluorwasserstoff läßt sich hierdurch bequemer und auch bei höheren Temperaturen flüssig handhaben.

Konzentriertere Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff kommen hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit dem elementaren Fluor nahe. Das Azeotrop reagiert mit den meisten Elementen (wie Bor, Silicium, rotem Phosphor, Arsen, Antimon, Titan, Molybdän, Wolfram) rasch zu Fluor-Verbindungen bzw. deren Additionsprodukten mit Nitrosylfluorid. Die Umsetzung mit Jodtrichlorid zur (flüssigen) Verbindung $\text{NOF} \cdot \text{JF}_3$ führt in das Gebiet der Halogen-Fluor-Verbindungen. Die Kohlenstoff-Chlor-Bindung läßt sich (besonders leicht bei höheren Temperaturen) in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung überführen. Quarz und schwer angreifbare Silicate (z. B. Feldspäte) werden von „Nitrosylhydrogenfluorid“ in wenigen Minuten aufgeschlossen.

Die Eigenschaften eines Derivates der salpetrigen Säure entfaltet die Flüssigkeit bei der Umsetzung von aromatischen Aminen zu Fluoraromaten:



Eingegangen am 22. August 1960 [Z 112]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

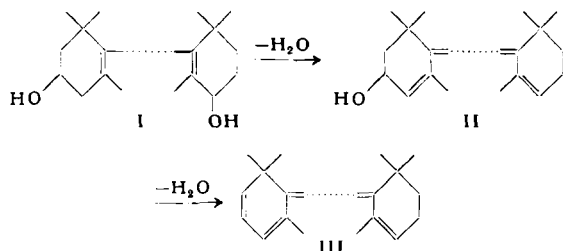
*) Neue Anschrift: Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken. — ¹⁾ F. Seel u. H. Sauer, Angew. Chem. 69, 135 [1957].

Neue Xanthophylle aus β -Carotin

Von Prof. Dr. C. BODEA und Ass. Dipl.-Chem. V. TĂMAS
Biochemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule Cluj, Rumänien

Bei Untersuchungen über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Carotinoide¹⁾ wurde Kryptoxanthin in Chloroform oder Benzol-Lösung mit diesem Reagenz behandelt. Es entstanden drei Hauptprodukte, und zwar zwei noch unbekannte Xanthophylle: 3,4'-Dihydroxy- β -carotin (I) und Retrodehydro-kryptoxanthin (II) sowie das bereits bekannte Kryptoxanthin-5,8-epoxyd.

I entsteht in Form seines Esters 3-Hydroxy-4'-acetoxy- β -carotin, aus dem man durch Verseifen das freie Xanthophyll erhält. I ist ein neuer Typus von hydroxyl-haltigen Xanthophyllen.



Interessant ist das Verhalten von I gegen salzsäure-haltiges Chloroform; unter nacheinanderfolgender Abspaltung von zwei Molekülen H_2O , bildet sich über II Retro-bisdehydro-carotin (III).

Eingegangen am 29. Mai 1961 [Z 101]

¹⁾ C. Bodea u. M. Florescu, Stud. Cercet. Biochim. (Bukarest) 3, 13 [1960]; C. Bodea, E. Nicora u. T. Salontai, Stud. Cercet. Chim. (Cluj), 72 [1961], im Druck.

3-Amino-3-desoxy-D-talose

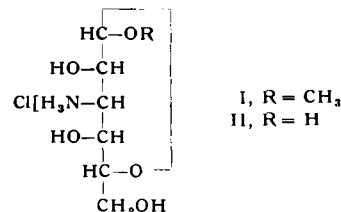
Von Dr. H. H. BAER

National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases,
National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA

Von den acht möglichen 3-Amino-3-desoxy-hexosen der D-Reihe sind bisher sieben entweder als solche oder in Form von Derivaten synthetisch erhalten worden. Noch unbekannt war die 3-Amino-3-desoxy-D-talose.

Bei der vom Methyl- α -D-glucopyranosid ausgehenden Nitromethan-Synthese des Methyl-3-amino-3-desoxy- α -D-mannopyranosids¹⁾ hatten wir die Bildung zweier stereoisomerer Aminoglykoside als Nebenprodukte beobachtet. Das chromatographisch

schneller wandernde Glykosid ($R_{\text{Gm}} = 1,52$) war in kleiner Ausbeute als Hydrochlorid kristallisiert erhalten worden. Wir haben es nach Modifizierung der Synthesbedingungen in präparativ brauchbarer Ausbeute dargestellt und als Methyl-3-amino-3-desoxy- α -D-talopyranosid-hydrochlorid (I, Fp 187–188 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +91^\circ$ in H_2O) erkannt. Säurehydrolyse gab in ausgezeichneter Ausbeute reduzierendes 3-Amino-3-desoxy- α -D-talose-hydrochlorid (II), das gut aus wädr. Äthanol oder wädr. Eisessig kristallisiert (Zers.-P. 160–161 °C; $[\alpha]_D^{20} = +29,5^\circ$ (3 min) $\rightarrow +23,7^\circ$ (20 min, konst.), in H_2O).



N-Acetylierung von II lieferte amorphe 3-Acetamido-3-desoxy-D-talose ($[\alpha]_D^{20} \approx +3^\circ$ in H_2O), welche mit 1 Mol Perjodat zur 2-Acetamido-2-desoxy-pentose abgebaut wurde. Das Abbauprodukt wurde mit N-Acetyl-D-lyxosamin²⁾ identifiziert; Hydrolyse mit HCl ergab krist. D-Lyxosamin-hydrochlorid³⁾. Da Lyxosamin unter den angewandten Bedingungen^{1,3)} nur aus 3-Acetamido-3-desoxy-D-talose oder der epimeren 3-Acetamido-3-desoxy-D-galaktose entstehen kann, letztere aber bekannt ist und völlig andere Konstanten besitzt⁴⁾, ist für II die D-Talose-Konfiguration erwiesen.

Das chromatographisch langsamer wandernde ($R_{\text{Gm}} = 1,32$), in größerer Menge entstandene Nebenprodukt¹⁾ war als Tetraacetat (Fp 180–181 °C; $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$ in CHCl_3) charakterisiert worden. Wir haben jetzt seine Identität mit Methyl-3-amino-3-desoxy- α -D-glucopyranosid⁵⁾ festgestellt.

Eingegangen am 22. Juni 1961 [Z 110]

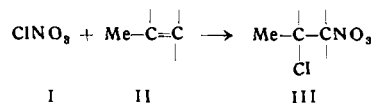
¹⁾ H. H. Baer u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 82, 3709 [1960]. — ²⁾ R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 628, 193 [1959]; ich danke Prof. Kuhn und Dr. Baschang für authentische Proben dieser und anderer 2-Amino-pentosen. — ³⁾ H. H. Baer, J. Amer. chem. Soc. 83, 1882 [1961]. — ⁴⁾ R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 636, 164 [1960]. — ⁵⁾ S. Peat u. L. F. Wiggins, J. chem. Soc. [London] 1938, 1810; H. Ogawa, T. Ito, S. Kondo u. S. Inoue, Bull. agric. chem. Soc. [Japan] 23, 289 [1959]; R. D. Guthrie, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 387; Dr. Guthrie, Leicester, danke ich für eine nach Peat u. Wiggins hergestellte Vergleichsprobe des Tetraacetats.

Reaktion von ClNO_2 mit Vinyl-Metall-Verbindungen

Von Dr. W. FINK¹⁾

Monsanto Research S. A., Zürich

Setzt man Chlornitrat (I) bei -70 bis -30°C in einem indifferenten Lösungsmittel mit Vinyl-Metall-Verbindungen (II) um, so erhält man in glatter und eindeutiger Reaktion die bisher nicht beschriebenen Metall-äthylnitrate (III):



Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ, so daß auch die nicht destillierbaren III mit genügend großer Reinheit gewonnen werden können. U. a. wurden dargestellt:

$\text{As(R-NO}_2)_3$	nicht destillierbar	Fp $\sim 0^\circ\text{C}$	Ausb. 98,6 %
$\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2(\text{R-NO}_2)$	Kp _{0,1} 114–115 °C	Ausb. 97 %	n_D^{20} 1,4522
$\text{Cl}_2\text{Si(R-NO}_2)_2$	Kp _{0,05} 42 °C	Ausb. 95 %	n_D^{20} 1,4800
$\text{Cl}_2\text{Si(R-NO}_2)_2$	nicht destillierbar	Ausb. 93,2 %	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si(R-NO}_2)_2$	Kp _{0,15} 67–68 °C	Ausb. 89 %	n_D^{20} 1,4723
$\text{Cl}_2\text{Sn(R-NO}_2)_2$	nicht destillierbar	Ausb. 87 %	

$\text{R} = -\text{CHCl}-\text{CH}_2-$

Die noch Halogen enthaltenden III, insbes. die Silicium-Äthyl-nitrate, können weiter zu den nitrat-haltigen Silanolen und Äthyl-nitrat-siliconen umgesetzt werden²⁾.

Eingegangen am 12. Juli 1961 [Z 115]

¹⁾ Reaktionen des Chlornitrats, 2. Mittlg. Das Verfahren wurde 1960 zum Patent angemeldet. — 1. Mittlg.: W. Fink, Angew. Chem. 73, 466 [1961]. — ²⁾ Veröffentlicht in Vorbereitung.