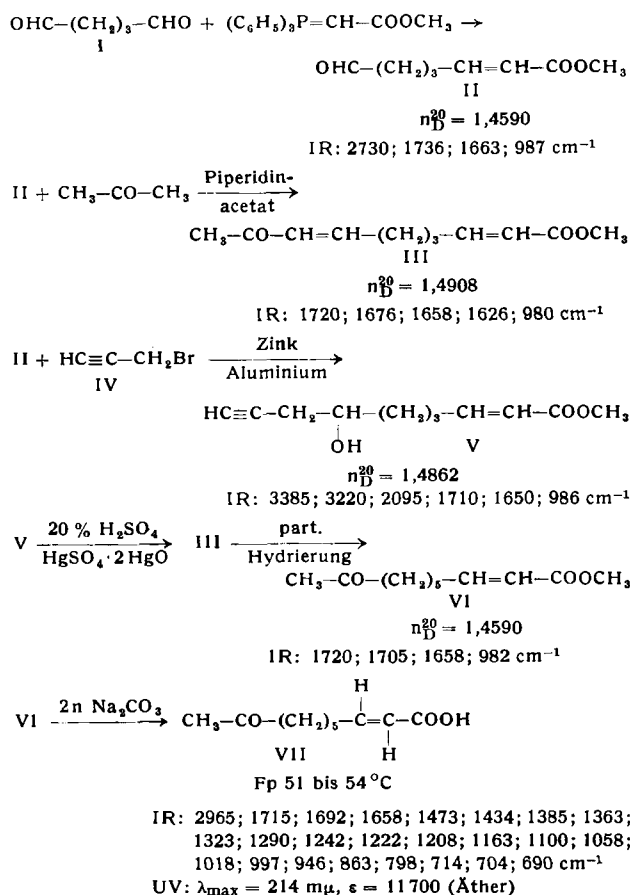


Wir haben den gut zugänglichen Glutarialdehyd I in einer Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen einseitig in fast theoretischer Ausbeute zum 2-Heptenal-(7)-säuremethylester-(1) (II) umgesetzt. Von II aus führten zwei Reaktionsfolgen zur Königinensubstanz²):



II ließ sich mit Aceton nach Knoevenagel nur in schlechten Ausbeuten zum 2,7-Decadienon-(9)-säuremethylester-(1) (III) kondensieren. Die Δ^7 -Doppelbindung von III war so reaktionsfähig, daß sie schon mit vergiftetem Palladium-Katalysator (z. B. Lindlar-Katalysator) zum 2-Decenon-(9)-säuremethylester-(1) (VI) hydriert werden konnte.

Im zweiten Syntheseverfahren haben wir II mit Propargylbromid (IV) und Zink nach Reformatsky oder mit der aluminiumorganischen Verbindung des Propargylbromids IV zum 2-Decenin-(9)-ol-(7)-säuremethylester-(1) (V) in 60 % Ausbeute umgesetzt. Bei der weiteren Reaktion von V mit verdünnter Schwefelsäure und katalytischen Mengen basischen Quecksilber-II-sulfats konnte nach kurzem Erhitzen in homogener Lösung in 60 % Ausbeute III erhalten werden; Wasserabsplaltung und -anlagerung erfolgten also in einer Reaktion. Die Partialhydrierung von III lieferte wieder VI. Verseifung mit 2n Natriumcarbonat-Lösung in Dioxan ergab quantitativ 2-Decenon-(9)-säure-(1), aus der die 2-trans-Verbindung VII mit allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie sie für diese Substanz in der Literatur angegeben wurden, allerdings nur in 40 % Ausbeute abgetrennt werden konnte.

Eingegangen am 24. Juli 1961 [Z 132]

¹) R. C. Callow u. N. C. Johnston, Bee World 47, 152 [1960]; M. Barbier, E. Lederer u. T. Nomura, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1133 [1960]. — ²) K. Eiter, DBP. angemeldet.

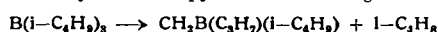
Neue Darstellungsmethode für Bormethyl-Verbindungen

Von Dr. R. KÖSTER und Dr. W. LARBIG

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Pyrolyse von Bortrialkylen und Alkyldiboranen erhält man nicht nur Bor-Heterocyklen¹), sondern auch Bortrialkyle mit Methyl-Gruppen am Bor. Diese bilden sich bevorzugt dann, wenn die Alkyl-Ketten am Bor nur wenige C-Atome enthalten.

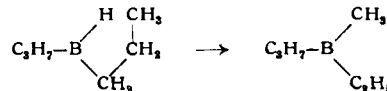
Bor-tri-isobutyl spaltet oberhalb 300 °C i-Buten ab und wandelt sich in Methyl- und Propyl-bor-Verbindungen um.



Entsprechend entstehen bei der Pyrolyse aus Propyl-Gruppen am Bor je eine borständige Methyl- und Äthyl-Gruppe. Äthyl-Gruppen werden in Methyl-Gruppen gespalten. Bortripropyl liefert daher Methyl-äthyl-propylborane, aus Bortriäthyl bzw. Äthyl-diboranen werden Methyl-äthylborane gebildet.

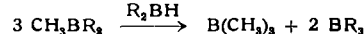
Erhitzt man die Bortrialkyle nicht in geschlossenen Gefäßen, sondern leitet sie in Dampfform kurzzeitig durch auf 300–400 °C erhitzte Röhren²), so verlaufen die Spaltungen besonders glatt und übersichtlich. Die entstehenden Olefine werden so nicht weiter verändert, unerwünschte Nebenreaktionen (Bildung von Alkanen und höhermolekularen Boralkylen) treten praktisch nicht ein.

Die Pyrolyseprodukte sind frei von Verbindungen mit B–H-Bindungen. Borwasserstoff-Verbindungen treten jedoch als Zwischenprodukte bei der thermischen Behandlung auf. Aus ihnen bilden sich die Methylbor-Verbindungen infolge C–C-Spaltung, z. B.:



Bei der Versuchsdurchführung (vgl. Beispiel) ist es vorteilhaft, nur einen Teil (etwa ein Drittel) z. B. aller C₄-Reste im B(i-C₄H₉)₃ in je eine borständige Methyl- und Propyl-Gruppe umzuwandeln. Man vermeidet dadurch weitgehend Nebenreaktionen. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Da unter den Versuchsbedingungen Alkyl-Austausch am Bor³) erfolgt, isoliert man nach der Pyrolyse immer Gemische der Bortrialkyle. Propyl-Reste bestehen dabei aus n- und iso-Propyl-Gruppen (thermische Gleichgewichtsmischung⁴)).

Aus diesen Gemischen kann man nach Zugabe katalytisch wirksamer B–H-Verbindungen^{3,4}) infolge Disproportionierung die niederen Bortrialkyle (etwa Bortrimethyl) leicht herausdestillieren, z. B.:



Nach Abtrennung der Methylbor-Anteile als Bortrimethyl kann die Mischung erneut verwendet werden.

Beispiel:

1,95 kg (10,7 Mol) Bor-tri-isobutyl werden in etwa 20 min durch ein auf 350 °C erhitztes Stahlrohr¹) (wirksame Länge = 10 m; lichte Weite = 5 mm, Wandstärke = 0,5 mm) geleitet (Druck im Reaktor 4 atm; Verweilzeit etwa 0,3 sec). Die am Ende der Apparatur kondensierte Flüssigkeit (1,9 kg) hat bei etwa 11 % Umsatz folgende Zusammensetzung (gaschromatographische Analysen):

- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| a) Kohlenwasserstoffe: | 14 g Propen |
| | 185 g i-Buten |
| | 4 g Hexene |
| | 4 g Isobutan |
| b) Bortrialkyle: | 15 g Dimethyl-isobutyl-bor |
| | 73 g Methyl-propyl-isobutyl-bor |
| | 354 g Methyl-dl-isobutyl-bor |
| | 41 g Dipropyl-isobutyl-bor |
| | 320 g Propyl-dl-isobutyl-bor |
| | 836 g Bor-tri-isobutyl |

- c) Rückstand (nach der Destillation): 50 g

Eingegangen am 28. Juli 1961 [Z 129]

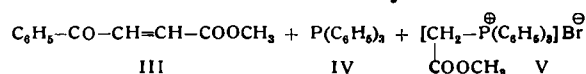
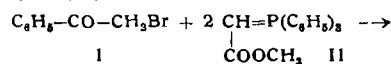
¹) R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138, 563 [1960]. — ²) K. Zosel, Brennstoff-Chem. 41, 321 [1960]. — ³) R. Köster u. G. Schomburg, Angew. Chem. 72, 567 [1960]. — ⁴) R. Köster u. G. Griaznov, ebenda 73, 171 [1961].

Darstellung von α,β -ungesättigten γ -Ketosäureestern

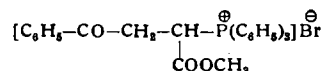
Von Dr. H. J. BESTMANN und Dr. HEINZ SCHULZ

Institut für Organische Chemie der T.H. München

Phenacylbromid (I) reagiert mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (II) folgendermaßen:



Es wird angenommen, daß intermediär aus I und II ein Phosphoniumsalz



entsteht, das durch Einwirkung eines zweiten Moleküls II als Base einem Hofmannschen Abbau zu III, Triphenylphosphin (IV) und dem Phosphoniumsalz V unterliegt.

IV entsteht in einer Ausbeute von 91 %. Aus V kann das Ausgangsyld II erneut dargestellt werden. Analog erhält man aus Bromaceton und II Acetylacrylsäuremethylester, Fp 60 °C.

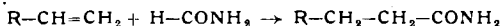
Eingegangen am 30. Juli 1961 [Z 128]

Säureamide aus Olefinen und Formamid

Von Prof. Dr. A. RIECHE, Dozent Dr. ERNST SCHMITZ
und Dipl.-Chem. E. GRÜNDEMANN

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

In Gegenwart zerfallender Peroxyde lassen sich radikalische Anlagerungen von Formamid durchführen. Aus α -Olefinen entstehen durch Anlagerung vom Kettenende her geradkettige Säureamide:



Beim Arbeiten mit Di-tert.-butylperoxyd bei 150 °C erhielten wir aus Hexen-(1) und Decen-(1) in 5- bis 10-proz. Ausbeute Önanthensäureamid und Undecylsäureamid neben erheblichen Mengen an stickstoff-freiem Polymerisat. Bei Verwendung von Mesitylperoxyd (I)¹⁾ stiegen die Ausbeuten auf 35–40 %, und die Olefinpolymerisation unterblieb.

Ausgehend von Derivaten der Undecylensäure erhielten wir Abkömmlinge der C₁₂-Dicarbonsäure. Undecylsäureamid ergab Dodecandisäure-diamid, Fp = 189 °C in 35-proz. Ausbeute; Undecylsäure-methylester lieferte Dodecandisäure-methylesteramid, Fp = 97 °C in 40-proz. Ausbeute.



Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion ist eine gute Durchmischung von Olefin und Formamid. Auch die Anlagerung alkylierter Formamide ist möglich²⁾.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 123]

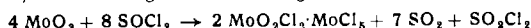
¹⁾ A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Chem. Ber. 93, 2443 [1960]; Angew. Chem. 72, 635 [1960]. — ²⁾ DDR-Pat. und DB-Pat. angemeldet; vgl. auch L. Friedman u. H. Shechter, Tetrahedron Letters 1961, 238.

Eine einfache Darstellungsmethode für Molybdänpentachlorid

Von Dr. H. J. SEIFERT und cand. rer. nat. H. P. QUAK

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Gießen

Hecht¹⁾ und Mitarbeiter erhielten bei der Einwirkung von SOCl₂ auf MoO₃ bei 100 °C im Bombenrohr eine rote Lösung, aus der sie beim Einengen das grüne Oxychlorid MoO₂Cl₂·MoCl₅ isolierten, das nach folgender Gleichung entstanden war:



Die gleiche Umsetzung läuft auch beim Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbad ab. Sorgt man aber durch einen schnellen

Stickstoffstrom für die Entfernung des sich bildenden SO₂ und z. T. auch des SO₂Cl₂, so läuft die Reaktion weiter bis zum reinen MoCl₅, das sich beim Abkühlen in glänzenden schwarzen Nadeln ausscheidet. Nach dem Abgießen des überschüssigen SOCl₂ und Spülen mit niedrigsiedendem Petroläther — alles in Schutzgasatmosphäre — erhält man die reine Substanz. Beim Umsatz von 7,2 g MoO₃ mit 50 ml SOCl₂ in einem N₂-Strom von 50 ml/min betrug die Ausbeute an MoCl₅ nach 12-stündiger Reaktion 70 %.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 121]

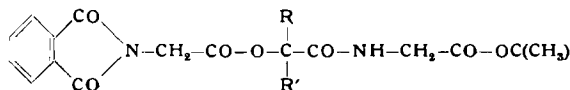
¹⁾ H. Hecht, G. Jander u. H. Schlappmann, Z. anorg. allg. Chem. 254, 255 [1947].

Einfache Synthese von Depsipeptid-Derivaten

Von Doz. Dr. I. UGI und Dr. U. FETZER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die Passerini-Reaktion¹⁾ ermöglicht einfache Synthesen von Depsipeptiden²⁾. Aus acylierten α -Aminosäuren, Aldehyden oder Ketonen und α -Isocyan-carbonsäure-Derivaten³⁾ entstehen Depsipeptid-Derivate. Als Lösungsmittel bewähren sich Acetonitril und Essigester.



- I, a: R = H, R' = H (Fp 97–98,5 °C; 94 %)
b: R = H, R' = iso-C₃H₇ (Fp 119–121 °C; 85 %)
c: R = H, R' = CH₃-S-(CH₂)₂ (Fp 66–68 °C; 56 %)
d: R = CH₃, R' = CH₃ (Fp 141–142 °C; 51 %)

Die Synthesen von Ia–d aus Phthalylglycin (II), Isocyanessigsäure-tert.-butylester (III) und Formaldehyd (IV) bzw. Isobutyraldehyd (V), β -Methylmercapto-propionaldehyd oder Aceton seien als Beispiele angeführt, desgleichen die Umsetzungen zwischen Formylvalin, III und IV (Fp 139–142 °C; 18 %), Carbo-benzoxylglycin, III und V (Fp 68–70 °C; 80 %), II, IV und α -Isocyan-isovaleriansäure-methylester (Fp 128,5–131 °C; 63 %). Die Schutzgruppen wurden wie folgt variiert: N-Formyl, N-TFA, N-CbO, N-Phthalyl, O-Methyl und O-tert.-Butyl. Es entstehen bei ihrer Abspaltung vorläufig noch Verluste von ungefähr 20 bis 70 %, so daß die Gesamtausbeuten zwischen 15 und 65 % schwanken.

Eingegangen am 17. August 1961 [Z 133]

¹⁾ M. Passerini, Gazz. chim. ital. 61, 964 [1931] und vorangehende Mitteil. — ²⁾ Zusammenfassung: M. M. Shemjakin, Angew. Chem. 72, 342 [1960]. — ³⁾ I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer u. K. Offermann, Chem. Ber. 94 [1961], im Druck.

Versamlungsberichte

V. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie

Vom 29. Mai bis 3. Juni 1961 in Amsterdam

Aus den Vorträgen:

Raman-Spektroskopie

Wie die Vorträge zeigten, wendet sich die Raman-Spektroskopie zunehmend Problemen zu, die erst durch eine verbesserte und spezialisierte experimentelle Technik zugänglich wurden. Die vorgetragenen Arbeiten seien unter folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt: 1. Raman-Intensitäten, 2. Raman-Intensität und Mesomerie, 3. Molekülwechselwirkungen und chemische Reaktionen, 4. Gase, 5. Festkörper, 6. langwellige Anregung, 7. Resonanz-Raman-Effekt

1. Raman-Intensitäten

H. J. Bernstein, Ottawa, behandelte den Zusammenhang zwischen der beobachteten und der wahren Raman-Intensität von Substanzen im flüssigen Zustand im Vergleich zum gasförmigen Zustand. Sind I_g bzw. I_l die im gasförmigen bzw. flüssigen Zustand beobachteten Raman-Intensitäten der gleichen Linie, so gilt I_l = g·f·L·I_g, wo die Faktoren g, f, L den geometrischen Brechungsindex-Effekt, den Effekt des inneren Feldes und den zwischenmolekularen Effekt beschreiben. L hängt mit der Feldstärke E am Ort des Moleküls und der Raman-Intensität in einer reinen Flüssigkeit (Molekül A) durch die Beziehung zusammen:

$$L = L_A^A = 1 + c \cdot I_g^{1/2} \cdot E^2 \quad (c = \text{Konstante}).$$

In Mischungen (φ cm³ Moleküle A vermischt mit (1– φ) cm³ Molekülen B) sind sowohl die A–A- als auch die A–B-Wechselwirkungen bei der Bestimmung der wahren Intensität einer A-Linie zu berücksichtigen. Es gilt in 2. Näherung:

$$L_A^A = \varphi L_A^A + (1-\varphi)L_A^B + c_1\varphi(1-\varphi)(L_A^B - L_A^A),$$

(c₁ Konstante, = 0 in 1. Näherung). Diese Ansätze ermöglichen eine gute Interpretation der Meßergebnisse und gestatten eine Berechnung der Wechselwirkungsfaktoren, z. B. aus einer Mischung CCl₄ (= A)/Cyclohexan (= B): L_B^A = 1,18 L_B^B, L_A^A = 1,03 L_B^B, L_A^B = 0,90 L_B^B.

Zur Bestimmung des wahren Depolarisationsgrades ρ_w von Raman-Linien aus dem beobachteten ρ_b ist der Konvergenzfehler zu eliminieren, der dadurch verursacht wird, daß das Erregerlicht nicht ausschließlich in Ebenen senkrecht zur Streurohrachse einfällt. Von W. Rohmann und M. Schubert, Jena, wurden die Konstanten a, b in der bekannten Relation $\rho_b = a\rho_w + b$ genauer bestimmt: Für einen maximalen Konvergenzwinkel $\theta_0 \leq 45^\circ$ folgt a = 1–q, b = q, wobei q von der Winkelcharakteristik der Einstrahlung L(θ) praktisch unabhängig ist. Das Experiment bestätigt die sich aus der Theorie ergebende (angenäherte) Proportionalität von q mit θ_0^2 .