

liefert. Daneben entsteht etwa die dreifache Menge des Phenyl-methyl-butadiens IX. Die Hydrierung von VIII in Cyclohexan oder Äthanol über Palladium-Kohle führt zum gesättigten Ester X. Sehr reine Fraktionen erleiden bei der Hydrierung unter den gleichen Bedingungen hydrogenolytische Spaltung der allylischen Acetat-Gruppierung und werden so quantitativ in 2-Phenyl-pentan (XI) verwandelt.

Eingegangen am 2. Januar 1962 [Z 200]

[*] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

- [1] T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon u. M. MacNicol, J. chem. Soc. (London) 1928, 3193.
- [2] a) C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953, S. 524ff. — b) E. S. Gould: Mechanism and Structure in Organic Chemistry, H. Holt & Co., New York 1960, S. 640f.
- [3] J. H. Brewster u. M. W. Kline, J. Amer. chem. Soc. 74, 5179 (1952).
- [4] T. Thomson u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1932, 1932.
- [5] H. Hellmann, Österr. Chemiker-Ztg. 62, 315 (1961), hat diese 1,4-Wanderung ebenfalls beobachtet und benutzt sie zur Synthese schwer zugänglicher Aldehyde.
- [6] T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1930, 2107; T. Thomson u. T. S. Stevens, ibid. 1932, 55, 2119.
- [7] o-Nitrobenzyl-phenacyl-dimethyl-ammoniumbromid ist etwa 1000, das p-Isomere 100 mal reaktiver als die unsubstituierte Benzyl-Verbindung. Als Nebenprodukt tritt beim letzteren p-Nitrotoluol auf.
- [8] H. Hellmann u. G. Opitz, Chem. Ber. 89, 81 (1956).
- [9] U. Schöllkopf u. W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961); U. Schöllkopf u. D. Walter, Angew. Chem. 73, 545 (1961).
- [10] Bezozen auf $\alpha_D^{25} = -18,2^\circ$ (Höchstwert dieses Alkohols mit gleicher Konfiguration wie Ausgangsamin); P. A. Levene u. R. E. Marker, J. biol. Chemistry 110, 329 (1935).
- [11] Bezozen auf $\alpha_D^{23} = -15,0^\circ$ von optisch reinem XI mit gleicher Konfiguration wie Ausgangsamin; D. Cram, J. Amer. chem. Soc. 74, 2154 (1952).

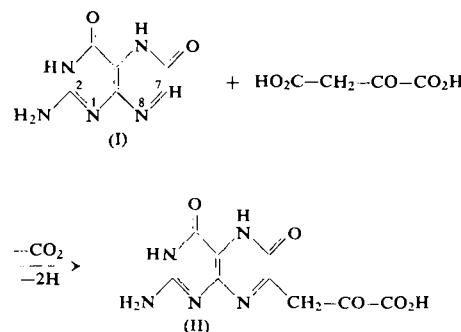
Synthese des Erythropterins aus Xanthopterin

Von Prof. Dr. C. Schöpf und Dr. K. H. Gänshirt

Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

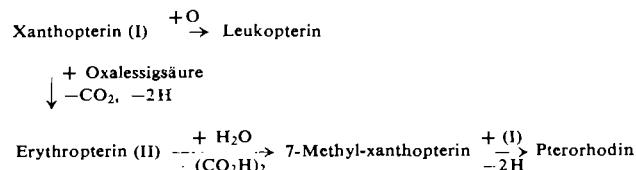
Xanthopterin (I) reagiert in verdünnt wässriger Lösung schon bei 25 °C und pH = 5,8 bis 11,5 an der 7,8-Doppelbindung mit β-Ketosäuren unter Decarboxylierung. Die primär zu erwartenden 7,8-Dihydroverbindungen verlieren 2 Wasserstoffatome, vermutlich an den Luftsauerstoff [1].

Wir haben Xanthopterin jetzt mit Oxalessigsäure (Hydroxymaleinsäure) bei pH = 4,2 und 80 °C umgesetzt und erhielten mit 35 % Ausbeute [2] Erythropterin (II) [3]. Es ist papierchromatographisch sowie IR- und UV-spektroskopisch [4,5] identisch mit aus *Catopsilia argante* isoliertem Erythropterin.



Die bisher bekannten Umsetzungen lassen es als möglich erscheinen, daß Xanthopterin Primärprodukt bei der Biosyn-

these [6] der Pteridenpigmente ist, aus dem die übrigen Pigmente nach folgendem Schema hervorgehen könnten:



Für synthetisches Xanthopterin und natürliches Erythropterin sowie für präparative Hinweise danken wir Doz. Dr. W. Pfleiderer, Stuttgart. Eingegangen am 8. Januar 1962 [Z 201]

- [1] E. G. Fuchs, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1952.

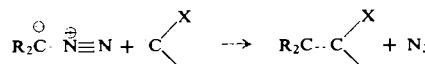
- [2] Die Ausbeute bezieht sich auf ein Präparat, das einmal aus 0,5 n HCl umkristallisiert wurde und das papierchromatographisch eben noch nachweisbare Spuren von Xanthopterin, 7-Methyl-xanthopterin und Pterorhodin enthält. Die Ausbeute ist bei Zimmertemperatur wesentlich geringer.
- [3] W. Pfleiderer, Angew. Chem. 73, 581 (1961).
- [4] W. Pfleiderer, Privatmitteilung.
- [5] M. Viscontini u. H. Stierlin, Helv. chim. Acta 44, 1783 (1961).
- [6] Vgl. dazu F. Weygand u. Mitarb., Angew. Chem. 73, 402 (1961).

Reaktionen der Carbene mit Diazo-alkanen

Von Dr. H. Reimlinger [*]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

Als Quelle für Halocarbene wurden die Haloformen [1], oder für Dichlorcarben der Trichloressigester [2], verwendet. Als Diazokomponenten dienten das Diphenyl-diazomethan oder das Diazo-fluoren. Das Diazo-alkan wurde in Pentan gelöst, eine Suspension von wasserfreiem Kalium-tert.-butylat in Pentan zugegeben und unter heftigem Rühren das Haloform bzw. der Trichloressigester bei 10–20 °C zugetropft. Ein eventueller Überschuß an nichtverbrauchtem Diazo-alkan wurde mit Säure zerstört. Bei äquimolarem Verhältnis Carben/Diazo-alkan liegen die Ausbeuten an Äthylen-Derivat zwischen 20 und 85 %.



X = Y = Cl; X = Cl, Y = Br; X = F, Y = Cl; X = Br, Y = C₆H₅
X = Y = Br; X = F, Y = Br; X = Cl, Y = C₆H₅

Ausgangs-substanz	Carben	Diazo-alkan	Reaktionsprodukt Ausb. (% Ausb.)
Chloroform	CCl ₂	I	β,β-Dichlor-α,α-diphenyl-äthylen (50). Fp 80 °C [3]
Trichlor-methylacetat	CCl ₂	I	β,β-Dichlor-α,α-diphenyl-äthylen (85). Fp 80 °C [3]
Chloroform	CCl ₂	II	β,β-Dichlor-α,α-diphenyl-äthylen (80). Fp 132 °C [4]
Fluordichlor-methan	CClF	I	β-Fluor-β-chlor-α,α-diphenyl-äthylen (50). Fp 38 °C, Sdp. 132 °C/18 mm
Bromoform	CBr ₂	I	β,β-Dibrom-α,α-diphenyl-äthylen (20). Fp 85 °C [5]
Chlordibrom-methan	CClBr	II	β-Chlor-β-brom-α,α-diphenyl-äthylen (66). Fp 132–134 °C
Fluordibrom-methan	CFBr	II	β-Fluor-β-brom-α,α-diphenyl-äthylen (50). Fp 92–94 °C
Benzalchlorid	CClC ₆ H ₅	II	β-Chlor-β-phenyl-α,α-diphenyl-äthylen (40). Fp 120–122 °C [4]
Benzalbromid	CBrC ₆ H ₅	II	β-Brom-β-phenyl-α,α-diphenyl-äthylen (25). Fp 130 °C [6]

Tabelle 1. Ausgeföhrte Reaktionen

I = Diphenyl-diazomethan; II = Diazo-fluoren

Die in der Tabelle angeführten Ausbeuten wurden bei Testreaktionen mit kleinen Ansätzen erreicht. Sie erheben keinen Anspruch auf Maximalausbeuten und sind stark abhängig von der Konzentration der Diazoverbindung. Bei der Reaktion mit Benzalchlorid oder Benzalbromid wurden sämtliche Komponenten in Hexan während 12 h auf 70 °C erwärmt. Beiprodukte sind Azin (ungef. 20 % d.Th.) und polymeres Material.

Eingegangen am 10. Januar 1962 [Z 207]

[*] Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[1] I. Hine, J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 (1950).

[2] W. E. Parham u. F. C. Loew, J. org. Chemistry 23, 1705 (1958).

[3] H. Biltz, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1952 (1893).

[4] H. Staudinger u. I. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 847 (1920).

[5] E. E. Harris u. G. B. Frankforter, J. Amer. chem. Soc. 48, 3144 (1926).

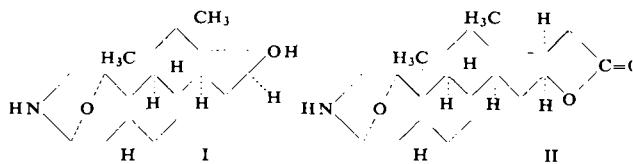
[6] E. D. Bergmann, A. Heller u. H. Weiler-Feilchenfeld, Bull. Soc. chim. France 1959, 634.

Konstitution und Konfiguration des Samandaridins

Von Dr. G. Habermehl

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Aus dem Hautdrüsensekret des Feuer- und Alpensalamanders (*Salamandra maculosa* bzw. *atra* Laur.) konnten C. Schöpf u. Mitarbb. das Hauptalkaloid Samandarin $C_{19}H_{31}NO_2$ (I) [1] sowie 6 Nebenalkaloide isolieren [2]. Unter diesen befinden sich das Samandaron (I; CO statt CHO) und das Samandarin $C_{21}H_{31}NO_3$, dessen Struktur jetzt geklärt werden konnte. Chemisch war bereits eine sekundäre Aminogruppe und ein γ -Lactonring (Bande bei 1760 cm^{-1}) bewiesen worden [3]. Eine Doppelbande bei 830 und 840 cm^{-1} weist auf einen Oxazolidinring. Aus der röntgenographischen Untersuchung des Samandarin-hydrobromids [4] ergibt sich die Konstitution (II).



Auch die Konfiguration läßt sich aus der zweidimensionalen Elektronendichtheprojektion ableiten. Molekülmodelle zeigen, daß mit dieser nur die in Formel II wiedergegebene Verknüpfung der Ringe in Einklang steht. Samandarin besitzt also, wie das Samandarin, das für Naturstoffe neuartige Grundgerüst des 3-Aza-A-homo- 5β -androstans.

Eingegangen am 15. Januar 1962 [Z 202]

[1] E. Wölfele, C. Schöpf, G. Weitz u. G. Habermehl, Chem. Ber. 94, 2361 (1961).

[2] C. Schöpf, Experientia 17, 285 (1961).

[3] C. Schöpf u. K. Koch, Liebigs Ann. Chem. 552, 37 (1942).

[4] Die Arbeit wird ausführlich in Chem. Ber. veröffentlicht.

Reaktion von Tetracarbonylferrat(-II) mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Von Prof. Dr. W. Hieber und Dr. H. Beutner

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der T. H. München

Bei der Einwirkung von hydroxylamin-O-sulfonsaurem Alkali auf eine wäßrig-alkalische Tetracarbonylferrat-Lösung fällt bei 0 °C augenblicklich eine feinkristalline, gelbe Substanz aus, der nach Analyse die Summenformel $Fe(CO)_4NH_3$ zukommt. Nach den für Hydroxylamin-O-sulfonsäure sonst beobachteten Reaktionsweisen, wobei speziell dem NH-Radikal eine bedeutende Rolle zugeschrieben wird [1], ist folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:



Danach erscheint es naheliegend, das Reaktionsprodukt zunächst als Hydrogenisentetracarbonylamid, $HFe(CO)_4NH_2$, anzusprechen. Die in Benzol und polaren Mitteln gut, in Petroläther sowie in Wasser mäßig lösliche, nur unterhalb 0 °C beständige Verbindung sublimiert im Vakuum bei 40 °C unter beträchtlicher Zersetzung in großen, durch Spuren Zersetzungspunkte rubinrot gefärbten, jedoch nach Analyse und IR-Spektrum mit dem Ausgangsprodukt identischen Kristallen. Die Substanz ist diamagnetisch und der Molekulargewichtsbestimmung zufolge monomer. Das IR-Spektrum (W. Beck) zeigt neben den intensiven C=O-Absorptionen zwei scharfe N-H-Valenzschwingungen bei 3399 und 3327 cm^{-1} . Zwei Bändern bei 1623 und 1256 cm^{-1} dürften antisymmetrische und symmetrische NH₃-Deformationsschwingungen darstellen, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Absorptionsstellen der von H. Behrens und W. Kleck [2] untersuchten Verbindung $Cr(CO)_5NH_3$ (bei 1602 und 1214 cm^{-1}) zeigt. Demnach handelt es sich bei der Substanz um eine echte NH₃-Koordinationsverbindung, nämlich Tetracarbonylammineisen(0), $Fe(CO)_4NH_3$. Es liegt ein echtes Substitutionsprodukt von Eisenpentacarbonyl vor, dessen Struktur als Betain-Form von

$HFe(CO)_4NH_2$ gemäß $(CO)_4Fe\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{H}_3$ mit seiner Sublimierbarkeit und Wasserlöslichkeit im Einklang steht. Die Verhältnisse entsprechen damit denen der Hydroxylamin-O-sulfonsäure, die nach neueren, insbesondere IR-Untersuchungen [3] ebenfalls die Betainstruktur $H_3N^+O^-SO_3^-$ besitzt.

Eingegangen am 15. Januar 1962 [Z 209]

[1] R. Appel, W. Büchner u. G. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 (1958) und dort zit. Lit.

[2] H. Behrens u. W. Kleck, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151 (1957).

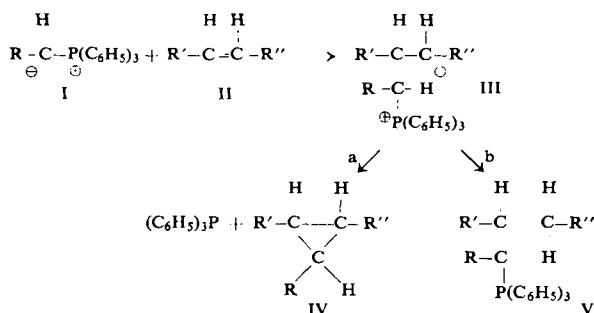
[3] U. Wannagat u. P. Pfeiffenschneider, Z. anorg. allg. Chem. 297, 151 (1958).

Reaktion von Triphenylphosphin-alkylenen mit aktivierten Doppelbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. F. Seng

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Triphenylphosphin-alkylene (I) reagieren mit Verbindungen, die aktivierte Doppelbindungen besitzen (II):



Das polare Anlagerungsprodukt III vermag sich in zwei Weisen zu stabilisieren: 1. Durch Bildung eines Cyclopropan-Derivates (IV) unter Abspaltung von Triphenylphosphin (Weg a), wie dies in einem Fall bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-butyle mit 9-n-Butylen-fluoren schon einmal beobachtet wurde [1]. 2. Durch Protonenwanderung, wobei praktisch eine Michael-Addition von I an II zu einem neuen Ylid (V) erfolgt (Weg b). Unsere bisherigen Untersuchungen lassen schließen, daß bei Verwendung von Phosphinalkylenen mit R = Alkyl bzw. Gruppen mit + I-Effekt der Weg a bevorzugt wird, während resonanzstabilisierende Gruppen mit -I-Effekt die Reaktion weitgehend nach dem Weg b ablaufen lassen.