

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. 524 ff. — b) E. S. Gould: Mechanism and Structure in Organic Chemistry, H. Holt & Co., New York 1960, S. 640 f.

[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 benützt 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] Bezogen 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] Bezogen auf $\alpha_D^{25} = -15,0^\circ$ von optisch reinem XI mit gleicher Konfiguration wie Ausgangsamin; D. Cram, J. Amer. chem. Soc. 74, 2154 (1952).

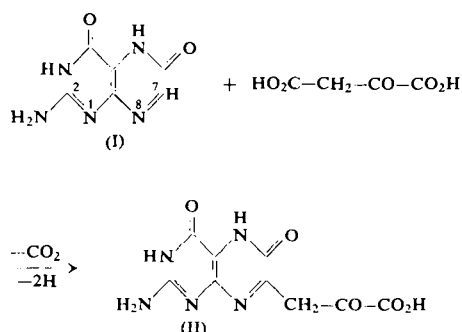
Synthese des Erythropterins aus Xanthopterin

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

Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

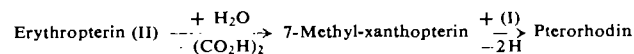
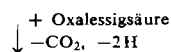
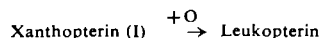
Xanthopterin (I) reagiert in verdünnt wäßriger Lösung schon bei 25°C und $\text{pH} = 5,8$ bis $11,5$ an der 7.8-Doppelbindung mit β -Ketosäuren unter Decarboxylierung. Die primär zu erwartenden 7.8-Dihydroverbindungen verlieren 2 Wasserstoffatome, vermutlich an den Luftsauerstoff [1].

Wir haben Xanthopterin jetzt mit Oxalessigsäure (Hydroxymaleinsäure) bei $\text{pH} = 4,2$ 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. Pfeleiderer, 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. Pfeleiderer, Angew. Chem. 73, 581 (1961).

[4] W. Pfeleiderer, Privatmitteilung.

[5] M. Viscontini u. H. Stierlin, Helv. chim. Acta 44, 1783 (1961).

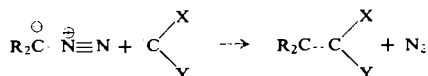
[6] Vgl. dazu F. Weygand u. Mitarb., Angew. Chem. 73, 402 (1961).

Reaktionen der Carbene mit Diazo-alkanen

Von Dr. H. Reimlinger [*]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

Als Quelle für Halocarbene wurden die Haloforme [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 $10-20^\circ\text{C}$ zugetropft. Ein eventueller Überschuß an nichtverbraucht 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

| Ausgangssubstanz | 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. $132^\circ\text{C}/18\text{ mm}$ |
| 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 $132-134^\circ\text{C}$ |
| Fluordibrom-methan | CFBr | II | β -Fluor- β -brom- α,α -diphenyl-äthylen (50). Fp $92-94^\circ\text{C}$ |
| Benzalchlorid | CClC ₆ H ₅ | II | β -Chlor- β -phenyl- α,α -diphenyl-äthylen (40). Fp $120-122^\circ\text{C}$ [4] |
| Benzalbromid | CBrC ₆ H ₅ | II | β -Brom- β -phenyl- α,α -diphenyl-äthylen (25). Fp 130°C [6] |

Tabelle I. Ausgeführte Reaktionen

I = Diphenyl-diazomethan; II = Diazofluoren