

wir die einfache Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung und gehen letztlich von der Gl. (6) aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit auch für extrem hohe b -Werte berechnen zu können. Dabei wird die Substitution einer Hydroxylgruppe einem „Treffer“ gleichgesetzt, d. h. b kann je nach dem Polymerisationsgrad der Cellulose Werte bis zu einigen Tausend annehmen [17]. Abb. 9 zeigt, wie sich die Verteilung des Substitutionsgrades mit der Acetylierungsdauer ändert. Bemerkenswert ist, daß nur wenige Acetylgehalte mit merklicher Häufigkeit an der Verteilung beteiligt sind, obwohl technisches Celluloseacetat mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von etwa 250 etwa 750 substituierbare Hydroxylgruppen bzw. Substituenten enthält. Während die Häufigkeit benachbarter Acetylgehalte im Verlauf der Acetylierung praktisch gleich bleibt, nimmt die Verteilungsbreite des Acetylierungsgrades mit der Reaktionsdauer ab.

Wie Abb. 9 zeigt, ergibt die Berechnung unerwartet enge Verteilungen, während experimentell bisher stets breitere Verteilungen beobachtet wurden. Der Grund hierfür dürfte u. a. darin liegen, daß die Acetylierung zumindest anfänglich he-

terogen verläuft, und daß für die Berechnung vereinfachend vorausgesetzt wurde, daß man von einem homogenen Material ausgehe, in dem alle Hydroxylgruppen in bezug auf ihre Substituierbarkeit als gleichwertig betrachtet werden dürfen. Entsprechendes gilt für die Verseifung, da man in der Praxis niemals von einem hundertprozentigen Triacetat ausgehen kann. Trotzdem ist anzunehmen, daß die Breite der von uns berechneten Verteilungen in der richtigen Größenordnung liegt. Für sehr enge Verteilungen spricht die Tatsache, daß eine Fraktionierung des Celluloseacetates nach dem Acetylgehalt schwierig ist.

Wir hoffen, daß diese Ausführungen gezeigt haben, wie sich mit Hilfe unserer neuen Berechnungen verschiedenartige Problemstellungen überraschend gleichartig und mathematisch einfach behandeln lassen. Dies zeigt, daß die gründliche Beschäftigung mit einer speziellen Fragestellung zur Schaffung einer gemeinsamen Grundlage für viele Wissensgebiete führen kann.

Die Verfasser sprechen ihren besonderen Dank der Ciba AG, Basel und Wehr/Baden sowie Herrn Dr. A. Comfort, Departement of Zoology, University of London, für die lebenswürdige Überlassung zahlreicher Unterlagen, insbesondere auch eines Bandes der Ciba Foundation Colloquia on Ageing aus.

[17] A. Sippel u. E. Heim, Kolloid-Z. im Druck.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 199]

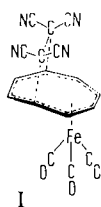
ZUSCHRIFTEN

Neue Reaktionen des Cyclooctatetraeneisentricarbonyls

Von Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. S. Eichler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

An die beiden reaktionsträgen Doppelbindungen im Cyclooctatetraeneisentricarbonyl lagert sich Tetracyanäthylen in Benzol (bereits bei Raumtemperatur) zu einem schwerlöslichen, hellgelben 1:1-Addukt (Zers.-P. 176 °C) (I) an [1].



Bestrahlt man Lösungen von $C_8H_8Fe(CO)_3$ in Benzol in Gegenwart überschüssigen Cyclooctatetraens [2], so bildet sich ein gelbes II (Fp 118 °C) neben Spuren von III (Fp 172 °C, Zers.). II und III entstehen auch bei längerer Bestrahlung von $Fe(CO)_5$ im Gemisch mit überschüssigem Cyclooctatetraen [3]. II und III sind als $Fe(CO)_3$ -Komplexe neuartiger C_8H_8 -Dimerer aufzufassen. H^1 -NMR-Spektren machen wahrscheinlich, daß die beiden C_8H_8 -Moleküle über zwei C-C-Bindungen verknüpft sind und daß offenbar eine 1,4-Addition an die beiden freien Doppelbindungen im $C_8H_8Fe(CO)_3$ erfolgte. Das photochemisch addierte Cyclooctatetraen liegt in II vermutlich als Bicyclo(4.2.0)octadien(1.3)- und in III als Cyclooctatrien(1.3.5)-Einheit vor. Bei der Bestrahlung in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ spalten sowohl II als auch III C_6H_6

ab, und es entsteht aus beiden Komplexen ein gelbroter Zweikernkomplex IV der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ (Zers. P. ~ 170 °C).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z 288]

[1] I haben auch A. Davison et al. beschrieben (Chem. and Ind. 1962, 820).

[2] Gefäßen aus Jenaer Glas; Lichtquelle 200 W Hg-Dampflampe.

[3] Bei kurzfristiger Bestrahlung entsteht $C_8H_8Fe(CO)_3$ neben etwas $C_8H_8Fe_2(CO)_6$. M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957.

Darstellung von 5-Aminozuckern und deren Umwandlung in Pyridinderivate

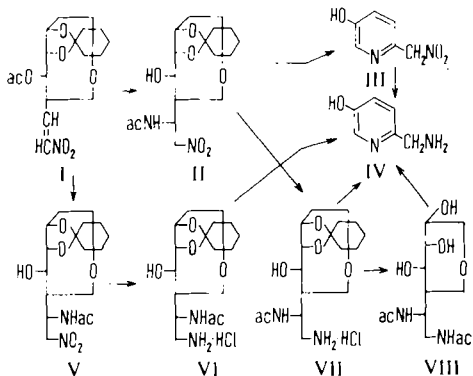
Von Dr. Hans Paulsen

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

5-Aminozucker besitzen wegen der Möglichkeit einer „Oxocyclotautomerie“ zu „Piperidinosen“ besonderes Interesse. Das Nitroolefin I lagert leicht Ammoniak an, wobei unter synchroner Acylwanderung ein Gemisch der 5-Acetamido-6-nitro-zucker II und V entsteht, welches an Kieselgel einfach getrennt werden kann. Die Hydrierung von II und V gibt VII und VI, die N-Acetylierung von VII und milde Hydrolyse liefert den freien 5,6-Diacetamidozucker VIII, der kristallisiert in der Furanose-Form vorliegt.

Milde Hydrolyse von VII führt unter Abspaltung der Cyclohexylen-Gruppe primär zum freien Zucker, der stets weiterreagiert unter Spaltung der 5-Acetamido-Gruppe und anschließender spontaner Abspaltung von 3 Mol H_2O und Aromatisierung zum 2-Aminomethyl-5-hydroxypyridin IV. Mit 2n HCl wird VII und VIII direkt in IV umgewandelt. Die Gluco-Verbindung VI ist durch saure Hydrolyse ebenfalls in

IV überführbar. Der Nitrozucker II ergibt nach Hydrolyse eine Umwandlung des freien Zuckers in das Pyridinderivat III, dessen Hydrierung IV liefert.



Die Versuche zeigen, daß 5-Acetamidozucker (wie VIII) in der Furanose-Form vorliegen, daß jedoch bei Verseifung der 5-Acetamidogruppe eine Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit der Aminogruppe am C-Atom 5 eintritt. Die als Intermediärprodukte angenommenen „Piperidinosen“ spalten sofort, vermutlich über ein Δ_1 -Piperidein und anschließende Enolisierung, 3 Mol H_2O ab unter Aromatisierung zu 3-Hydroxypyridin-Derivaten. Verbindungen die aus sterischen Gründen kein Sechsringacetal bilden können wie 5-Amino-3,6-anhydro-5-desoxy-L-idose [1] (aus VII durch Desaminierung erhältlich) geben diese Umwandlung nicht.

Eingegangen am 14. Mai 1962 [Z 297]

[1] Vgl. M. L. Wolfrom et al., Abstr. Papers 141. Meeting Amer. chem. Soc. 7 D (1962).

Wurtz-Synthesen mit Naphthalin-natrium [1]

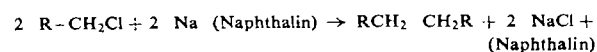
Von Dipl.-Chem. H. Güsten und Prof. Dr. L. Horner

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Bei unseren Untersuchungen über die präparativen Anwendungsmöglichkeiten des Naphthalin-natriums [2, 3] haben wir das von Scott [4] eingeführte Reagenz als „gelöstes Natrium“ verwendet. Besonders gute Resultate erzielten wir bei der Wurtz-Synthese [5]:

Tropft man die grüne Lösung des Naphthalin-natriums, dargestellt in der bereits beschriebenen Apparatur [3], in die auf $-60^\circ C$ gekühlte Lösung eines organischen Halogenids, so entfärbt sich der einfallende Tropfen sofort. Die Lösung trübt sich schnell von ausfallendem Natriumhalogenid. Arbeitet man unter Reinstickstoff in absol. Tetrahydrofuran und mit reinen, trockenen Substanzen, so läßt sich die Reaktion scharf austitrieren. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdestilliert und mit Wasserdampf das zurückgebildete Naphthalin entfernt. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation fällt bei Verwendung von Benzylhalogeniden das Dimerisierungsprodukt meistens sehr rein an. Man kann auch mit katalytischen Mengen an Naphthalin arbeiten; auf die Wasserdampfdestillation kann dann verzichtet werden. Die Rohausbeuten liegen meist über 90 %. (Über ähnliche Versuche mit Tetraphenyläthylen-dinatrium wurde kürzlich von E. Müller und G. Röscheisen [6] berichtet.)

Die Umsetzung von Naphthalin-natrium mit Benzylhalogeniden verläuft nach:



Folgende Verbindungen wurden umgesetzt (erste Zahl = Fp $^\circ C$, zweite Zahl = Ausbeute): R=Phenyl (51, 80); α -Naphthyl (163, 71); Benzhydryl (211, 71); 3,4-Dichlorphenyl (184, 6); 9-Bromfluoren (240, 64), Dichlordiphenylmethan liefert Tetraphenyläthylen (220, ca. 50).

Wie die Reaktion mit 3,4-Dichlorbenzylchlorid zeigt, reagiert Naphthalin-natrium mit organisch gebundenem Halo-

gen nicht sehr selektiv. Neben 50 % des unveränderten Ausgangsmaterials entstehen nur 6 % des erwarteten 3,3',4,4'-Tetrachlordibenzyls neben unbekannten Reaktionsprodukten. Die Überführung von α,ω -Dicarbonsäureestern in die cyclischen Acyloine analog zu Hansley-Prelog-Stoll [7] gelingt mit Naphthalin-natrium nicht. Hierdurch wird erneut bestätigt, daß der genannte Acyloin-Ringschluß an der Oberfläche des metallischen Natriums abläuft.

Eingegangen am 30. Mai 1962 [Z 299]

[1] Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] L. Horner, P. Beck u. H. Hoffmann, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).

[3] L. Horner u. H. Güsten, Liebigs Ann. Chem. 652, 99 (1962).

[4] US. Pat. 2027000; C. A. 30, 1392 (1936).

[5] N. D. Scott, J. F. Walker u. V. L. Hansley, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 (1936).

[6] E. Müller u. G. Röscheisen, Chem. Ber. 90, 543 (1957).

[7] V. Prelog et al., Helv. chim. Acta 30, 1741 (1947).

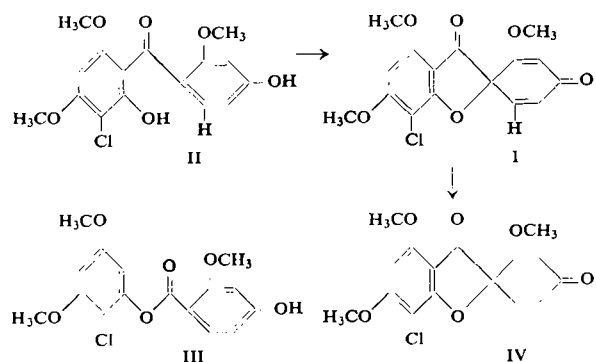
Synthese in der Griseofulvin-Reihe 6'-Desmethyl-griseofulvin

Von Dr. D. Taub und Dr. N. L. Wendler

Merck Sharp & Dohme Research Laboratories,
Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA)

Die Möglichkeit der Herstellung des 6'-Desmethyl-dehydrogriseofulvins (I) aus dem Phenol II erschien uns interessant. Dazu wurde zunächst II durch Kondensation von 2-Chlor-3,5-dimethoxyphenol mit 2-Methoxy-4-acetoxybenzoesäure in Trifluoressigsäureanhydrid bei $20^\circ C$ hergestellt [1]. Aus dem Kondensationsprodukt ließ sich II mit 2-proz. Kalilauge extrahieren; der neutrale Anteil ergab nach milder Verseifung zu III (Fp $192-196^\circ C$) und folgender Friesscher Umlagerung mit $TiCl_4$ in Nitrobenzol-Lösung [2] zusätzliche Mengen von II.

Versuche, II in 6'-Desmethyl-dehydrogriseofulvin (I) mit Kaliumeisens(III)-cyanid zu überführen, gaben nur Ausbeuten von ungefähr 1 %. Hingegen konnte II mit Bleioxyd in 50 % Äther-Aceton [3] glatt in 80–90-proz. Ausbeute in I überführt werden (Fp $345-350^\circ C$).



Das 6'-Desmethyl-dehydrogriseofulvin wurde mit Wasserstoff/Palladium-Kohle reduziert und anschließend mit Zinkstaub in Essigsäure behandelt [4]. Das erhaltene Produkt ließ sich in alkalilösliches Benzophenon, II (35 %) und einen neutralen Anteil zerlegen. Dieser wurde schließlich auf Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt und ergab als Hauptbestandteil (70–80 %) reines 6'-Desmethyl-griseofulvin (IV, Fp $227-228^\circ C$) und 6'-Desmethyl-2',3'-dihydrogriseofulvin.

Eingegangen am 12. Juni 1962 [Z 304]

[1] D. Taub et al., Chem. and Ind. 1962, 557.

[2] N. M. Cullinane u. B. F. R. Edwards, J. chem. Soc. (London) 1957, 3016.

[3] C. H. Hassall u. J. R. Lewis, J. chem. Soc. (London) 1961, 2312.

[4] C. H. Kuo et al., Chem. and Ind. 1960, 1627.