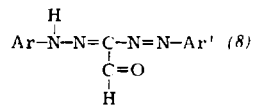


Diese Struktur wird auf Grund der Analysenergebnisse und der IR-Spektren angenommen. Mit konz. Schwefelsäure zeigen diese Farbstoffe die für Formazane charakteristische Blaufärbung.

Im schwach alkalischen Bereich entsteht unter Eliminierung von $R = CH_3CO$ und Aufspaltung des Triazolringes ein roter Farbstoff (6) mit $R = -N = N - C_6H_4 - Cl(p)$, $R' = C_6H_4 - Cl(m)$ und $R'' = C_6H_5$.

Dabei werden Formazylverbindungen gebildet, die sich von einem Diarylformazylaldehyd (8) ableiten.



Spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß (7) mit $Y = C(CH_3)$ sich mit p-Dimethylamino-benzaldehyd zu roten Styrylfarbstoffen (7) mit $Y = C-CH=CH-C_6H_4-(CH_3)$ umsetzen lassen.

Über Vanadinchloridfluoride

L. Kolditz, Berlin, unter Mitarbeit von V. Neumann und G. Kilch

$PCl_5 \cdot VCl_4$ setzt sich mit Arsentrifluorid zunächst unter Entwicklung von PF_5 um. Als Lösungsmittel wurde $AsCl_3$ verwendet. Eine weitere Zugabe von AsF_3 führt zu gemischten Halogeniden $V_2Cl_3F_5$ und $VClF_3$.

Bei Zimmertemperatur haben beide Verbindungen, besonders die letztere, einen merklichen Chlordampfdruck, so daß gemischte Chloridfluoride des Vanadiums durch Chlorierung von Vanadinfluoriden bei höherer Temperatur nicht dargestellt werden konnten. Durch Reaktion von Fluor mit VCl_3 wurden ebenfalls keine gemischten Chloridfluoride erhalten. Die Umsetzung führte bei $180^\circ C$ zu einer noch nicht beschriebenen hellgrünen Modifikation des Vanadin(IV)-fluorids.

Peroxygenierung organischer Verbindungen

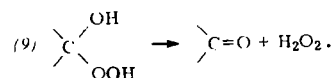
A. Rieche, Berlin

Bei der Reaktion von molekularem Sauerstoff mit organischen Verbindungen werden drei Grundtypen unterschieden:

1. Dehydrierung (Wasserstoff wird entfernt, Sauerstoff tritt nicht ein, evtl. entsteht H_2O_2).
2. Peroxydbildung (O_2 -Molekül tritt als Peroxydgruppe ein). Dafür wird der Ausdruck Peroxygenierung vorgeschlagen.
3. Oxydation (Sauerstoff tritt ein, aber nicht als Peroxydgruppe), zweckmäßig als Oxygenierung bezeichnet.

Verbindungen, die leicht dehydriert werden können, liefern H_2O_2 . Die bei der Phenoldehydrierung als erste Stufe entstehenden Aroxyl-Radikale bilden mesomere C-Radikale und können Dehydropolymerisationen eingehen, z. B. Lignin aus Coniferylalkohol bilden (Freudenberg).

Die Überführung von sekundären Alkoholen in Ketone unter H_2O_2 -Bildung ist keine Dehydrierung, es bildet sich α -Hydroxyhydroperoxyd (9), das in H_2O_2 und Carbonylverbindung zerfällt.



Dagegen ist die Bildung von Propen und H_2O_2 aus Propan (du Pont) eine Dehydrierungskettenreaktion.

Bei Peroxygenierungen treten $HOO\cdot$, $ROO\cdot$ -Radikale, meist stabile Hydroperoxyde $ROOH$, selten Dialkylperoxyde $ROOR$, daneben oft H_2O_2 auf. Die Radikale bilden stabile Peroxyde oder wandeln sich (bei der Oxygenierung) in nicht-peroxydische Sauerstoff-Verbindungen um. $ROOH$ entsteht

immer dann, wenn ein genügend aktiviertes H-Atom vorhanden ist, so daß $ROO\cdot$ einen H-Donator findet.

Nach dem „RH-Schema“ [14] entstehen außer bei Vorliegen konjugierter Doppelbindungen aus organischen Verbindungen zunächst immer Alkylhydroperoxyde. Diese sind, z.T. erst in letzter Zeit, nachgewiesen und rein dargestellt worden. Hydroperoxyde entstehen auch aus Stickstoff-Heterocyclen bei Vorliegen oder Bildung der Gruppierung $-N=C-C\cdot$.

Bei der Peroxygenierung von N-Aryl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (Rieche, Hüft und Schultze) bilden sich Bis-tetrahydroisochinolinperoxyde; entsprechende Hydroperoxyde konnten dabei nicht isoliert werden.

Der Farmersche α -Methylen-Mechanismus erweiterte das RH-Schema; danach können die Kohlenstoffradikale aus Olefinen in mehreren mesomeren Grenzformen reagieren. Dies ist besonders wichtig für die Frage der ersten Einwirkungsprodukte von O_2 auf ungesättigte Fettsäuren. Linolensäure könnte sieben, Linolensäure zehn Hydroperoxyde liefern. Modellversuche ergaben: Der Ort der „Radikalstelle“ hängt von den die CH-Gruppe aktivierenden Momenten ab. Die Hydroperoxydgruppe tritt nur dann an diese Stelle, wenn keine Umlagerungen unter Verschiebung der Doppelbindungen stattfinden. Sonst treten bevorzugt die sich von den mesomeren Grenzformen ableitenden Hydroperoxyde auf.

Besonders wichtig ist heute die Frage der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Makromoleküle geworden. Nach Rieche, Grimm und Mücke beginnt die HCl-Abspaltung aus Polyvinylchlorid-Suspensions-Polymerisat mit einer Peroxygenierung. Rieche und W. Schön konnten kürzlich das Caprolactamhydroperoxyd rein herstellen.

Eine neuartige Peroxygenierungs-Reaktion fanden Schmitz, Ohme und Schramm: Im 1.1'-Dihydroxyazocyclohexan wurden die N-Atome durch O_2 glatt durch die Peroxydgruppe ersetzt.

Sauerstoff kann auch im lebenden Organismus zu Peroxygenierungen bzw. Dehydrierungen unter H_2O_2 -Bildung führen, z.B. durch Einwirkung von Röntgenstrahlen. H_2O_2 abspaltende Alkylhydroperoxyde wirkten in vitro wachstumshemmend auf die Krebszelle. Auch durch Dehydrierung im Organismus entstandenes H_2O_2 kann therapeutisch wirken.

[VB 717]

[14] A. Rieche, Angew. Chem. 50, 520 (1937).

Das Pentatetraen-Problem

Richard Kuhn und Herbert Fischer

Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung, Heidelberg, am 22. Juli 1963

1. Synthetische Versuche (vorgetragen von R. Kuhn):

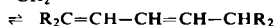
Alle bisher in der Literatur beschriebenen Pentatetraene scheinen andersartige Konstitutionen zu besitzen. Im einzelnen wurde dies bewiesen für das sog. 1.5-Diphenyl-1.5-di-tert.-butyl-pentatetraen [1] und das sog. Tetraphenyl-pentatetraen [2]. Die Ausweichreaktionen (Addition von 2 H-Atomen; Ringschluß zu Inden-Derivaten; Dimerisierung; Dimerisierung unter Addition von 4 H-Atomen) führen meist zu Verbindungen, die im Gegensatz zur Kumulenstruktur, nicht-aromatische Vinyl-protonen im NMR-Spektrum aufweisen.

An Pentadienen, die als Vorstufen für die Synthese von Pentatetraenen dargestellt wurden, zeigte sich [3], daß in protonenaktivierenden Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd sich unter Wanderung der Doppelbindungen ein Gleichgewicht einstellt, z. B.:

[1] R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

[2] R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 75, 452 (1963).

[3] Versuche von D. Rewicki.



1,4-Dien, $F_p = 199-200^\circ C$,

$\lambda_{max} 317 m\mu$; ca. 17 %

$R_2 =$ Biphenylen (Fluorene) Reihe)

1,3-Dien, $F_p = 179-180^\circ C$,

$\lambda_{max} 350 m\mu$; ca. 83 %

Als Aktivierungsenergie ergab sich 15 kcal/Mol.

In den genannten Lösungsmitteln spalten 2,4-Dihalogenpentadiene mit Alkali-hydroxyden schon bei Raumtemperatur in wenigen Minuten 2 Mol Halogenwasserstoff ab, wobei echte monomolekulare Pentatetraene entstehen [4], während man in Methanol oder Äthanol $1/2$ h kochen muß und nur die dimeren Produkte erhält, z. B.:



\downarrow KOH in ROH

$[(R)_2C_5(R)_2]_2$ [5]

$R =$ Phenyl: Zers.-P. = $120-130^\circ C$

$R =$ Anisyl: Zers.-P. = ca. $125^\circ C$

Tetraanisyl- und Tetraphenyl-pentatetraen, die in Nadeln kristallisieren, zeigen keine nicht-aromatischen Vinyl-protonen im NMR-Spektrum und nehmen 4.0 Mol H_2 bei der Hydrierung mit Raney-Nickel auf. Ihre Farbe ist übereinstimmend mit der quantentheoretischen Voraussage von Herbert Fischer [6], heller als die der entspr. Triene (vgl. Abb. 1).

Das Tetraanisyl-pentatetraen wird, im Gegensatz zum entspr. Butatrien und Hexapentaen, schon beim Lösen in Eisessig protoniert (violett Kation), und es liefert mit Jod ein schwarzviolett kristallisiertes Perjodid $C_{33}H_{28}JO_4 \cdot J_3$, dessen IR-Spektrum eine auffallend starke Bande bei $4,85 \mu$ zeigt (W. Otting).

2. Quantentheoretische Berechnungen (vorgetragen von H. Fischer):

Berechnet man die Anregungsenergien für die Tetraphenyl-kumulene nach der Hückelschen Theorie und vergleicht sie mit den gemessenen langwelligen Hauptbanden (Abb. 1), so erhält man die aus dem Korrelationsdiagramm (Abb. 2) hervorgehende gute Übereinstimmung zwischen Theorie und

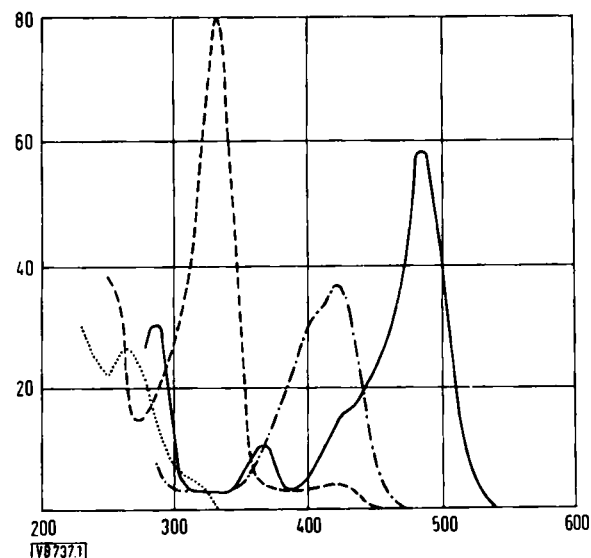


Abb. 1. Absorptionsspektren einiger Kumulene

- Tetraphenyl-allen (farblos)
- Tetraphenyl-butatrien (chromgelb)
- Tetraphenyl-pentatetraen (hellgelb)
- Tetraphenyl-hexapentaen (tiefrot)

Ordinate: Extinktionskoeffizient $\cdot 10^{-3}$. Abszisse: Wellenlänge $[m\mu]$

[4] Versuche von Herbert Fischer u. Hans Fischer.

[5] Konstitution noch unbekannt; vgl. R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[6] In S. Patai: The Chemistry of the Alkenes. Im Druck; Manuskript eingereicht am 1. März 1963.

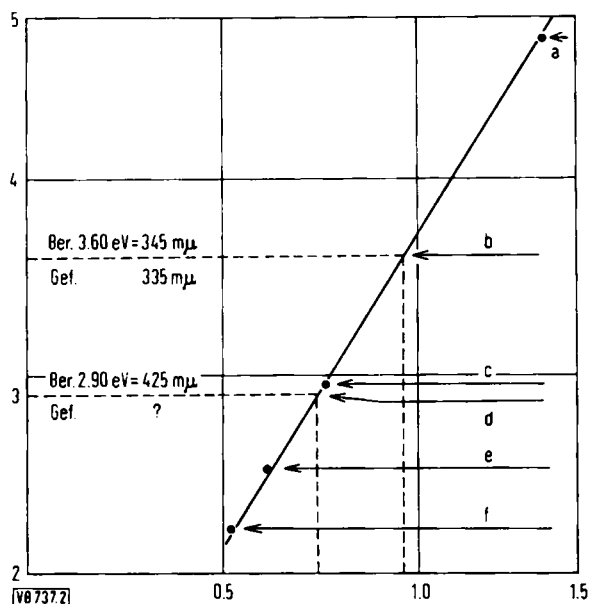


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für Tetraphenyl-kumulene

a = Allen, b = Pentatetraen, c = Butatrien, d = Heptahexaen, e = Hexapentaen, f = Oktaheptaen.

Ordinate: Energie der gemessenen Absorptionsbande [eV]

Abszisse: Berechnete Anregungsenergie $[\beta]$

Experiment. Die schwache Vorbande des Tetraphenylpentatetraens bei $420 m\mu$ (Abb. 1; beim Tetraanisylpentatetraen liegt sie bei $434 m\mu$) läßt sich durch eine kleine Wechselwirkung zwischen den beiden normalerweise unabhängigen π -Systemen erklären, deren Knotenflächen im Tetraphenylpentatetraen aufeinander senkrecht stehen (zwei 1,1-Diphenyl-butadien- π -Systeme). Durch eine solche Wechselwirkung wird die vorhandene Entartung in den Energieniveaus beseitigt, und man erhält neben der nach der elementaren Hückel-Theorie berechneten Absorptionsbande noch je eine langwellige und eine kurzwellige Bande. Beide sollten jedoch weit geringere Intensität aufweisen als die Hauptbande. Die Energieniveaus der Butatriene und Hexapentaene sind nicht entartet. Eine kleine Wechselwirkung zwischen den beiden unabhängigen π -Systemen wird bei ihnen daher kaum eine Wirkung haben.

Die Beobachtung, daß Tetraaryl-allene und Tetraaryl-pentatetraene sehr viel leichter protonierbar sind als die entspr. Butatriene und Hexapentaene (Bildung tieffarbiger Kationen, z. B. beim Versetzen der Lösungen in Aceton mit etwas 70-proz. Perchlorsäure), erklärt sich aus der Tatsache, daß bei letzteren die Differenz der π -Elektronenenergie zwischen Kumulen und protoniertem Kumulen erheblich größer ist als bei den zuerst genannten Kumulenen. [VB 737]

Versuche zur Synthese des Vitamins B_{12}

R. B. Woodward, Cambridge, USA

Basler chemische Gesellschaft, am 6. Juni 1963

Woodward zerlegt das Problem der Synthese des porphinoide Kobaltkomplexes (1) in drei Teilaufgaben: das stereochemische Problem (das Gesamtmolekül enthält neun Asymmetrie-Zentren, davon sechs im Teil A); den makrocyclischen Ring-schluß; den Einbau von Metall und P-haltiger Seitenkette. Die bisherigen Ergebnisse betreffen die möglichst stereoselektive Synthese des Teilkerns A.

Aus m-Anisol wird über das bekannte Indol (2) ein erstes Asymmetrie-Zentrum (3) geschaffen; eine Isomerentrennung ist erforderlich. Ab hier verlaufen die Reaktionen (s. Formelschema) ganz oder nahezu stereoselektiv. (4) enthält den Pyrrolin-Kern A_1 von (1) in der richtigen Konfiguration.