

## Wasserfreie Fluor-Verbindungen des zweiwertigen Vanadins

H. J. Seifert (Vortr.) und H. W. Loh, Gießen

Auf Grund von Schätzungen der Bildungswärme sollte  $\text{VF}_2$  thermodynamisch stabil sein, jedoch instabil gegenüber dem Zerfall in  $\text{V} + \text{VF}_3$  und gegenüber der Reaktion  $\text{VF}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{VF}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2$ . So entsteht auch bei allen Versuchen,  $\text{VF}_2$  aus Vanadinmetall oder den anderen Dihalogeniden mit Fluorwasserstoff bei erhöhter Temperatur darzustellen, stets  $\text{VF}_3$ . Es wurde daher versucht, durch Arbeiten bei Zimmertemperatur die unerwünschten Zersetzungsreaktionen zu vermeiden.

Das Difluorid konnte so durch Abrauchen des Alkoholats von  $\text{VCl}_2$  mit kondensiertem Fluorwasserstoff erhalten werden. Aus flüßsaurer  $\text{V}^{2+}$ -Lösungen, die durch kathodische Reduktion erhalten wurden, ließ sich ein Kalium-trifluorovanadat(II) fällen, während mit  $\text{NH}_4\text{F}$  das blaue Hydrat  $(\text{NH}_4)_2\text{VF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausfiel, das sich nicht zersetzungsfrei entwässern ließ. Alle dargestellten wasserfreien Fluor-Verbindungen des zweiwertigen Vanadins sind fahlgelb. Sie werden in trockenem Zustand vom Luftsauerstoff unter Erwärmen oxidiert. Ihre Pulveraufnahmen gleichen denen der entsprechenden Nickel-Verbindungen. Auf Grund einer halbempirischen Beziehung ließ sich aus dem V-F-Abstand im  $\text{KVf}_3$  ableiten, daß der Ionenradius des  $\text{V}^{2+}$  so groß wie der des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions ist.

## Der biologische Abbau der Terpene

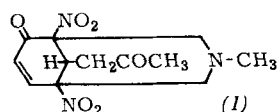
W. Seubert (Vortr.), E. Fass und U. Remberger, Frankfurt/M.

Untersuchungen über den biologischen Abbau mehrfach verzweigter Kohlenstoffketten an den Modellen Citronellol, Geraniol und Farnesol führten zur Aufklärung der folgenden Reaktionsschritte: Es wird primär die alkoholische Gruppe zur Carboxylgruppe oxidiert. Der weitere Abbau verläuft über CoA-aktivierte Säuren und wird auf der Stufe der  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren durch die Carboxylierung der Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe eingeleitet. Nach Eliminierung dieser Methylgruppe mit dem fixierten  $\text{CO}_2$  in Form von Essigsäure wird das Terpenmolekül nach dem Prinzip der  $\beta$ -Oxydation um 2  $\text{C}_2$ -Einheiten (Acetyl-CoA) verkürzt. Durch mehrmaliges Durchlaufen dieses Kreisprozesses ist ein vollständiger Abbau des Terpenmoleküls zu Acetat und Acetyl-CoA möglich. Der Mechanismus dieses Prozesses wurde durch Isolierung der einzelnen Enzyme und mit Hilfe der Isotopentechnik aufgeklärt.

## Anlagerung nucleophiler Agentien an Polynitroaromaten

Th. Severin (Vortr.) und H.-L. Temme, Marburg

Bei der Einwirkung von Aceton auf 2,4-Dinitrophenol in Gegenwart von Natriumäthylat lagert sich der Acetonat-Rest in 3-Stellung an den aromatischen Kern des Phenols an. Das entstehende Salz wird durch Säuren wieder in die Ausgangskomponenten gespalten. Mit Methylamin, Formaldehyd und Essigsäure hingegen entsteht das bicyclische (1).



Analog reagieren Derivate des 2,4-Dinitrophenols und andere Ketone wie Cyclohexanon und Acetophenon. Eine Fixierung des Ketons in den Addukten aus Polynitro-Verbindung und Ketonat-Anion erreicht man auch durch Reduktion der Carbonyl-Gruppe. So geht 2,4-Dinitronaphthol durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Aceton, Alkali,

Natriumborhydrid und Säuren in 2,3-Dihydro-2-methyl-4-nitronaphtho[1.2-b]furan über.

Die Anlagerung nucleophiler Reagentien an durch Nitro-Gruppen aktivierte Doppelbindungen kann in der aliphatischen Reihe zur Darstellung von Nitroolefinen ausgenutzt werden.  $\beta$ -Piperidino-nitroäthylen reagiert mit Phenylmagnesiumbromid zu  $\omega$ -Nitrostyrol. Aus  $\beta$ -Piperidino-nitroäthylen, Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat erhält man das Natriumsalz des 3-Nitro-1-propen-1.1-dicarbonsäure-diäthylesters.

## Kinetische und mechanistische Untersuchungen an stickstoffhaltigen Zucker-Derivaten

H. Simon (Vortr.), D. Palm und G. Heubach, München

Durch radioaktive Verdünnungsanalyse wurde die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit mehrerer N-Glucoside vom pH untersucht (Abb. 1).

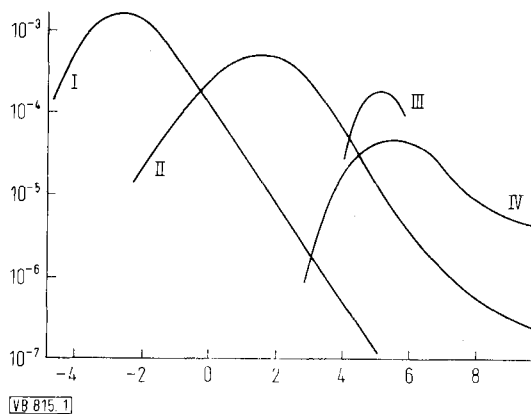


Abb. 1. Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Zucker-Derivaten bei 0,2 °C.

I: p-Nitranilin- $\beta$ -D-glucosid,  
II: p-Toluidin- $\beta$ -D-glucosid,  
III: Benzylamin- $\beta$ -D-glucosid,  
IV: Piperidin- $\beta$ -D-glucosid.

Ordinate: Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $\text{sec}^{-1}$ ].  
Abszisse: pH.

Der für die Bildung von N-[1.2.3-Trihydroxy-1-methyl-cyclopent-2-en-4-yliden]-piperidinium-betaïn aus Hexosen und sek. Aminen vorgeschlagene Mechanismus [129] wird durch die Synthese des Reduktions aus Diacetylformoin und Piperidin gestützt.

Die Struktur eines offenkettigen Reduktions



wird durch Synthese aus Diacetyl bromid und Amin oder aus D-Erythrose und Amin bewiesen. Bei der Darstellung dieses Reduktions aus Tetrose stammt die Methylgruppe nahezu vollständig aus C-1 der Tetrose.

## Eine modifizierte Octantenregel für $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone

G. Snatzke, Bonn

Vorzeichen und Größe des Cotton-Effekts nicht eben gebauter  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone mit einer Absorptionsbande bei etwa 330 m $\mu$  werden durch den Schraubungssinn des  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Systems determiniert [130]. Die Konformation A gibt einen positiven, B einen negativen Zirkulardichroismus. Diese Regel, die unserer Erfahrung nach bei sechs- und sieben-gliedrigen Ringen gilt, wurde an einem vereinfachten

[129] H. Simon, Chem. Ber. 95, 1003 (1962).

[130] W. B. Whalley, Chem. and Ind. 1962, 1024.

Modell des beteiligten  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs abgeleitet. Nach dieser Regel wurde die Konformation einiger Steroide und Triterpenoide bestimmt.

Zusätzliche konjugierte Doppelbindungen vergrößern den Cotton-Effekt stark, wenn sie sich etwa koplanar mit dem Chromophor einstellen können. Bei Cyclohexenonen mit ebener Anordnung des  $C=C-C=O$ -Chromophors bestimmt dasjenige C-Atom des Ringes, das aus der Ebene hervorsteht, das Vorzeichen des Cotton-Effekts; liegt es in einem „positiven Octanten“, so ist der Cotton-Effekt negativ und umgekehrt.



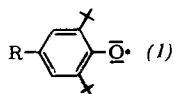
Bei  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -diungesättigten Ketonen gilt wieder die klassische Octantenregel. Wird die Symmetrie des Chromophors jedoch durch weitere Konjugation,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit nichtkonjugierten  $C=C$ - oder  $C=O$ -Gruppen oder durch Wasserstoffbrücken gestört, so wird das Vorzeichen des Cotton-Effekts dadurch wie im obigen Falle bestimmt. Der Zirkulardichroismus mehrerer  $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-ketone der Steroidreihe läßt sich dadurch einfach erklären.

### Eine einfache EPR-Methode zur Messung von g-Faktoren freier Radikale, angewendet auf substituierte Aroxylye

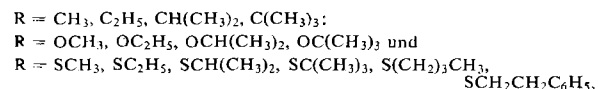
H. B. Stegmann (Vortr.) und K. Scheffler, Tübingen

g-Faktoren freier Radikale kann man mit geringem apparativen Aufwand mit großer Genauigkeit ( $\pm 0,000005$  bis  $\pm 0,00003$ , je nach Linienbreite der untersuchten Signale) ermitteln, im wesentlichen dadurch, daß das EPR-Spektrum eines geeichten Standards, Thiophosphorsäurediphenyl-S-(1-oxyl-2,6-di-tert.butyl-4-phenyl)-ester, simultan mit dem EPR-Spektrum des zu untersuchenden Radikals registriert wird. Die Hyperfeinstruktur des Standard-Radikals ist so beschaffen, daß im zentralen Teil des Spektrums keine Überlappung der beiden registrierten Signale eintritt. Da sich beide Radikale während der Messung am gleichen Ort des  $H_0$ -Feldes eines konventionellen EPR-Spektrographen befinden, müssen zur Ermittlung des gesuchten g-Faktors lediglich die Zentrenabstände beider Signale vermessen werden.

Es wurde der Substituenteneinfluß bei Aroxylen des Typs (1)



untersucht. Dabei zeigte es sich, daß für die Reihen



jeweils praktisch konstante Werte der g-Faktoren, nämlich 2,00451, 2,00461 und 2,00536, gefunden wurden. Für  $R = SeC(CH_3)_3$  fanden wir den g-Faktor 2,00846. Während die Alkylreste also ohne maßgeblichen Einfluß auf die g-Faktoren bleiben, läßt sich eine Abhängigkeit des g-Faktors vom Aroxylyl und Substituent verknüpfenden Atom deutlich erkennen. Damit kann auch eine Beteiligung spinloser Atome am Radikalzustand aus den g-Faktoren nachgewiesen werden.

### Sedimentationsgleichgewichtsmessungen mit der Ultrazentrifuge zur Ermittlung des Polymerisationsgrades des Metavanadat-Ions $(VO_3)_n^{n-}$

H.-P. Stock, Berlin

Mit einer Ultrazentrifuge der Firma Beckman wurde das Sedimentationsgleichgewicht an 0,05 bis 0,2 M  $NaVO_3$ -Lösungen gemessen. Zur elektrostatischen Entkopplung diente NaCl als Fremdelektrolyt. Dabei zeigte es sich, daß das par-

tielle spezifische Volumen des  $NaVO_3$  stark vom NaCl-Gehalt der Lösungen abhängt. Die Wirksamkeit der elektrostatischen Entkopplung setzt beim etwa 20-fachen molaren Überschuß des Fremdelektrolyten ein [berechnet auf  $(NaVO_3)_4$ ].

Die Gleichgewichtskurven wurden mit einer Schlierenoptik aufgenommen und

$$\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dc}$$

als Funktion von  $r^2$  aufgetragen. ( $r$  = Abstand vom Rotationszentrum,  $c$  = Konzentration an  $NaVO_3$ ). Es ergaben sich dabei Geraden, aus deren Anstieg  $\varphi$  sich das Molekulargewicht des Polyanions nach

$$M = \frac{2RT}{(1 - v_p) \cdot w^2} \lg \varphi$$

errechnen läßt ( $R$  = Gaskonstante,  $v$  = partielles spezifisches Volumen des Gelösten,  $\rho$  = Dichte der Lösung,  $w$  = Umdrehungsgeschwindigkeit). Der so erhaltene Mittelwert betrug 419 und liegt demnach um 6 % über dem Wert 395,8 für ein tetrameres Metavanadat-Anion. Die Möglichkeit eines einen Kondensationsgrad 4 vortäuschenden Gemisches aus Tri- und Dekavanadat-Ionen, wie sie von Schiller und Thilo angenommen wird, ist auszuschließen, da hierbei die Kurven

$$\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dr} = f(r^2)$$

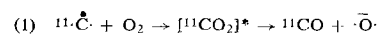
erheblich gekrümmt wären.

### Reaktionen von Rückstoß-Kohlenstoff und seiner Folgeprodukte Methin und Methylen

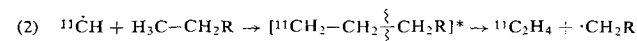
G. Stöcklin (Vortr.) [\*] und A. P. Wolf, Upton, N.Y. (USA)

Die Erzeugung von Rückstoß-Kohlenstoff in situ in organischen Verbindungen bietet eine Möglichkeit, Reaktionen energetischer Kohlenstoffatome zu untersuchen. Die trägerfreien, markierten Reaktionsprodukte können radiogaschromatographisch quantitativ bestimmt werden.

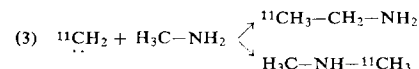
Die Reaktion von Rückstoß-Kohlenstoff mit reinem Sauerstoff – über den  $^{16}O(p, n\alpha)^{11}C$ -Prozeß – ergibt mit etwa 98 % der induzierten Gesamtaktivität  $^{11}CO$ :



Reaktionen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen ( $C_1$  bis  $C_5$ ) – über den  $^{12}C(n, 2n)^{11}C$ -Prozeß – führen zu Acetylen und Äthylen als Hauptprodukte. Während die Bildung von Acetylen auf C-Insertion in C-H-Bindungen zurückgeführt werden kann [131], läßt sich die Entstehung von Äthylen durch eine Insertion von Methin deuten:



Hierbei ist die Äthylenausbeute der Zahl primärer C-Atome des Substratmoleküls direkt proportional. Die Reaktion am sekundären Kohlenstoff führt zu Propen. Die Bildung der nächst höheren gesättigten Homologen und Isomeren des Substrates (Nebenprodukte) läßt sich auf  $CH_2$ -Insertion zurückführen. Mit Methylamin [ $^{14}N(p, \alpha)^{11}C$ -Prozeß] [131] treten neben Acetylen und Äthylen u.a. die erwarteten  $CH_2$ -Insertionsprodukte Äthylamin und Dimethylamin auf:



Während in Reaktion (3) bei der Insertion zwischen C-H- und N-H-Bindung nicht unterschieden wird [Ausbeute  $(CH_3)_2NH/C_2H_5NH_2 = 2/3$ ; flüssige Phase in Gegenwart von Propylen], scheint eine analoge Insertion von C und CH an N-H-Bindungen nicht zu stabilen Produkten zu führen.

[\*] Arbeitsgruppe, Institut für Radiochemie, Kernforschungsanlage Jülich.

[131] Zur Einführung und Übersicht: A. P. Wolf in V. Gold: Advances in Physical Organic Chemistry. Vol. II, Academic Press, New York 1964.