

Wasserfreie Fluor-Verbindungen des zweiwertigen Vanadins

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

Auf Grund von Schätzungen der Bildungswärme sollte 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, VF_2 aus Vanadinmetall oder den anderen Dihalogeniden mit Fluorwasserstoff bei erhöhter Temperatur darzustellen, stets VF_3 . Es wurde daher versucht, durch Arbeiten bei Zimmertemperatur die unerwünschten Zersetzungsreaktionen zu vermeiden.

Das Difluorid konnte so durch Abrauchen des Alkoholats von VCl_2 mit kondensiertem Fluorwasserstoff erhalten werden. Aus flüßsaurer V^{2+} -Lösungen, die durch kathodische Reduktion erhalten wurden, ließ sich ein Kalium-trifluorovanadat(II) fällen, während mit NH_4F 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 KVf_3 ableiten, daß der Ionenradius des V^{2+} so groß wie der des Fe^{2+} -Ions ist.

Der biologische Abbau der Terpene

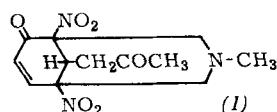
W. Seubert (Vortr.), E. Fass und U. Remberger, Frankfurt/M.

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 β -Methyl- α,β -ungesättigten Säuren durch die Carboxylierung der Methylgruppe in β -Stellung zur Carboxylgruppe eingeleitet. Nach Eliminierung dieser Methylgruppe mit dem fixierten CO_2 in Form von Essigsäure wird das Terpenmolekül nach dem Prinzip der β -Oxydation um 2 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. β -Piperidino-nitroäthylen reagiert mit Phenylmagnesiumbromid zu ω -Nitrostyrol. Aus β -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).

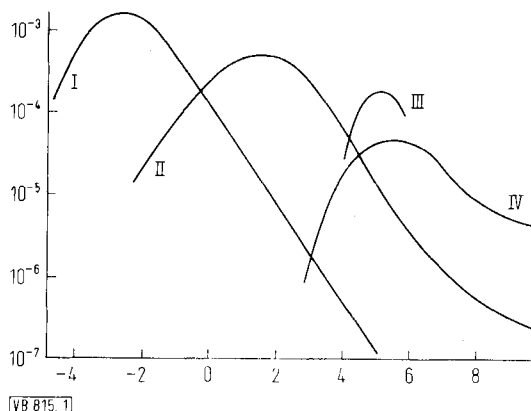


Abb. 1. Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Zucker-Derivaten bei 0,2 °C.

I: p-Nitranilin- β -D-glucosid,
II: p-Toluidin- β -D-glucosid,
III: Benzylamin- β -D-glucosid,
IV: Piperidin- β -D-glucosid.

Ordinate: Geschwindigkeitskonstante k [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 Reduktons aus Diacetylformoin und Piperidin gestützt.

Die Struktur eines offenkettigen Reduktons



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

Eine modifizierte Octantenregel für α,β -ungesättigte Ketone

G. Snatzke, Bonn

Vorzeichen und Größe des Cotton-Effekts nicht eben gebauter α,β -ungesättigter Ketone mit einer Absorptionsbande bei etwa 330 m μ 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.