

oder säulenchromatographisch mit Äthylacetat auf Kieselgel trennen.

2,4-Dinitrophenyl- β -D-galaktosid und - α -L-arabinosid werden von β -Galaktosidase aus *E. coli* rasch gespalten. Auch 2,4-Dinitrophenyl- β -D-glucosid ist ein – wenn auch sehr

[1] H. G. Latham jr., I. R. E. L. May u. E. Mosettig, J. org. Chemistry 15, 884 (1950).

[2] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita u. W. W. Wells, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).

schlechtes – Substrat der kristallisierten β -Galaktosidase. 2,4-Dinitrophenyl- α -D-galaktosid ist nur Substrat der α -Galaktosidase aus Kaffeebohnen. Verdünntes Alkali hydrolysiert spontan alle in der Tabelle aufgeführten Verbindungen.

Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 993]

[3] W. A. Bonner, J. Amer. chem. Soc. 70, 770, 3491 (1948); F. Weygand u. H. Ziemann, Liebigs Ann. Chem. 657, 179 (1962).

[4] W. Koenigs u. E. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 957 (1901).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

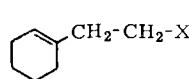
Cyclopropane und Cyclobutane durch Umlagerungen ungesättigter Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 26. Februar 1965

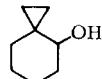
Während offenkettige Homoallyl-Verbindungen glatt zu Cyclopropylmethyl-Verbindungen isomerisieren, sind die Ausbeuten bei cyclischen Homoallyl-Verbindungen geringer. Die primär gebildeten Homoallyl-Kationen stabilisieren sich hier teilweise durch Hydridverschiebung. So isomerisiert Cyclohexen-4-yltosylat bei der Acetolyse nur zu 10% zu den stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hex-2-ylacetaten. Cyclopenten-4-ylsulfonate geben bei der Hydrolyse nur 40% Cyclopenten-4-ol, aber 60% Cyclopenten-3-ol. Auch die nach einem S_N1-Mechanismus verlaufende Umsetzung des 4-Brom-cyclopentens mit Ag₂O in Wasser führt nicht zu einer bicyclischen Verbindung. Die Reduktion des Cyclopenten-4-yl-sulfonats mit LiAlH₄ lieferte dagegen 4% Bicyclopantan, neben anderen Kohlenwasserstoffen.

Die 2-(Cyclohexen-1-yl)-äthyl-sulfonate (1a) lagern unter Hydrolysebedingungen, das 2-(Cyclohexen-1-yl)-äthylamin (1b) bei der Desaminierung mit salpetriger Säure, sowohl in das Spiro[2.5]octan-4-ol (2) als auch in das Bicyclo[4.2.0]octan-1-ol (3) um, beide Alkohole können so in hoher Ausbeute gewonnen werden. 2-(Cyclopenten-1-yl)-äthylamin und

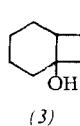


(1a): X = O-SO₂-R

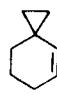
(1b): X = NH₂



(2)

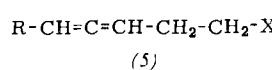


(3)

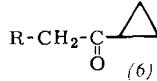


(4)

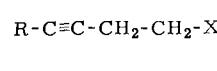
Cyclopenten-1-yl-toluolsulfonat geben dagegen bei der Desaminierung bzw. Hydrolyse überwiegend Bicyclo[3.2.0]heptan-1-ol. Derivate des Bicyclo[4.2.0]octan-1-ols (3) zeigen ein ungewöhnliches Verhalten: so liefert das p-Nitrobenzoat sowohl bei der Pyrolyse wie bei der Eliminierung mit starken Basen überwiegend Spiro[2.5]oct-4-en (4).



(5)



(6)



(7)



(8)

Allene wie (5) (X = O-SO₂-R; -NH₂) lagern bei Solvolysereaktionen ebenfalls leicht und in guten Ausbeuten zu Cyclopropanverbindungen um. Die einer Homoallylumlagerung vergleichbare Reaktion führt zu Alkyl-cyclopropylketonen (6). In stark ionisierenden Lösungsmitteln lassen sich auch Acetylene wie (7) cyclisieren, wobei u.a. Cyclobutanone (8) entstehen.

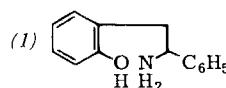
[VB 919]

Neue Umsetzungen in der Chinon- und Heterocyclen-Reihe

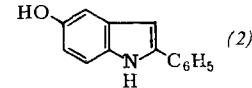
H.-J. Teuber, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 8. April 1965

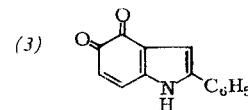
o-Hydroxyphenyläthylaminderivate ergeben bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat 5-Hydroxyindole, aus denen durch weitere Oxydation *o*-Chinone entstehen. Beispielsweise geht (1) über die isolierbare Zwischenstufe (2) zu 80% (Gesamtausbeute) in das rotviolette 2-Phenylindol-4,5-chinon (3) über [1].



(1)

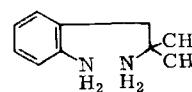


(2)

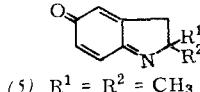


(3)

Ist C-2 des zu bildenden Indolkerns wie in (4) disubstituiert, so erhält man gelbe, cyclische Chinonimine (5), (6).



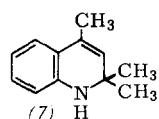
(4)



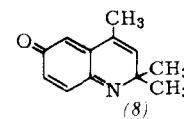
(5), R¹ = R² = CH₃

(6), R¹ + R² = -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₄-

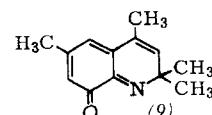
2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (7) [2] liefert ebenfalls ein gelbes *p*-Chinonimin (8), an dessen Stelle bei blockierter *p*-Stellung ein rotes *o*-Chinonimin, z. B. (9), erscheint.



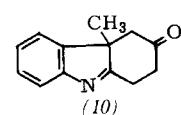
(7)



(8)

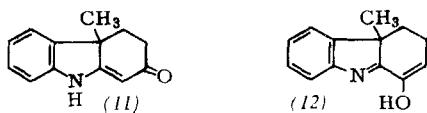


(9)



(10)

Von den Oxotetrahydrocarbazolenen verhält sich nur die 3-Oxo-Verbindung (10) ketonartig [3]. Das 2-Oxotetrahydrocarbazolenin liegt in der vinylogen Amidform (11) vor, 1-Oxotetrahydrocarbazolenin ist diosphenolartig enolisiert (12) (blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion), während 4-Oxo-



tetrahydrocarbazolenin nicht gefasst werden kann, da unter den Bildungsbedingungen eine β -Dicarbonylspaltung [4] eintritt. [VB 930]

[1] Versuche gemeinsam mit O. Glosauer.

[2] G. Reddelien u. A. Thurm, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1511 (1932); D. Craig, J. Amer. chem. Soc. 60, 1458 (1938); D. Craig u. E. C. Gregg jr., ibid. 75, 2252 (1953).

[3] Versuche gemeinsam mit D. Cornelius.

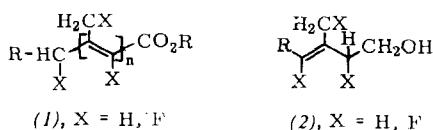
[4] H.-J. Teuber, D. Cornelius u. E. Worbs, Tetrahedron Letters 1964, 331.

Synthesen und Reaktionen organischer Fluorverbindungen

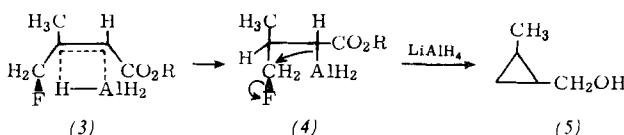
H. Machleidt, Biberach/Riß

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 7. Mai 1965
in Erlangen

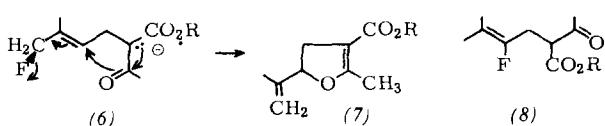
Carbonylolefinierungen von Ketonen oder Fluorketonen mit Diäthoxyphosphinoessigsäure-äthylester oder Diäthoxyphosphino-fluoresigsäure-äthylester oder ihren Vinylogen führen zu fluorsubstituierten α,β -ungesättigten Estern vom Typ (1).



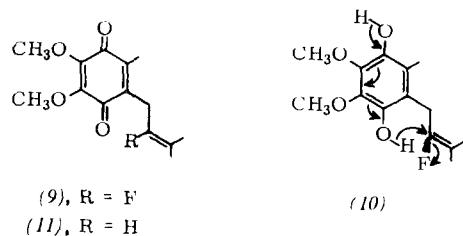
LiAlH_4 reduziert Verbindungen vom Typ (1) [$X = \text{F}$, $n = 1$] bei -78°C zu Fluorisoprenolen. Bei höherer Temperatur tritt eine reduktive Eliminierung des γ -Fluorosubstituenten ein, teilweise unter Isomerisierung der Doppelbindung zu Isoprenolen vom Typ (2). Daneben findet weitgehend temperaturabhängig über (3) \rightarrow (4) eine intramolekulare nucleophile Substitution des Fluars statt. Fortschreitende Reduktion führt zum Cyclopropan-Derivat (5).



Eine ähnliche Substitution des Fluars wird beim β -Ketosäure-ester (6) beobachtet. Hier entsteht ein Dihydrofuran-Derivat (7). Fluor- β -ketosäure-ester vom Typ (8) sind stabil.



Fluorisoprenole dienen zur Synthese von Fluor-Coenzym Q, z. B. FQ₁ (9). Sein Dihydroderivat (10) ist instabil. In einer



intramolekularen Redoxreaktion nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus zerfällt (10) in Coenzym Q₁ (11) und HF.

Fluorisoprenole wurden in ihre Pyrophosphate übergeführt. Einige sind Inhibitoren der Steroidbiosynthese. [VB 927]

Wechselwirkungen zwischen Weichmachern und Polyvinylchlorid

H. Luther, Clausthal

GDCh-Ortsverband Mülheim-Ruhr, am 31. März 1965

Die zwischen Polyvinylchlorid (PVC) und Weichmachern auftretenden Wechselwirkungen wurden mit folgenden Methoden untersucht: infrarotspektroskopische [1], kernmagnetische und dielektrische Messungen [2] an den reinen Substanzen und ihren Lösungen; mikroskopische Beobachtung der Quellung des PVC in einzelnen Weichmachern und in Weichmacher-Gemischen [3]; viscosimetrische Bestimmung der PVC-Löslichkeit in Weichmachern mit dem Rotationsviscosimeter und dem Plastographen [4]; infrarotspektroskopische Beobachtung der Weichmacher-Entmischung [5] und -Diffusion [6].

Weichmacher bilden in PVC keine stöchiometrisch zusammengesetzten Assoziate, sondern Lösungen, deren thermodynamische Funktionen sich nach der statischen Thermodynamik berechnen lassen. Chloroform-Weichmacher-Mischungen können als niedermolekulare Modellsysteme dienen; ihre Mischungswärmen werden aus der Verschiebung von IR-Banden der Weichmacher bei Änderung der Konzentration ermittelt.

Die Löslichkeit von PVC in Estern aus Weichmachern und aliphatischen Alkoholen zeigt ein Maximum bei Estern mit C₃- bis C₄-Alkoholen. NMR-Messungen zeigen, daß sich dieses Lösungsverhalten durch die Dissoziation intramolekularer Assoziate der Weichmacher-Ester mit zunehmender Kettenlänge der Alkohol-Komponente deuten läßt, die eine intermolekulare Assoziation mit dem PVC ermöglicht; mit weiterer Kettenverlängerung wird schließlich auch die Fremdassoziation behindert.

Bei Verwendung von Weichmacher-Gemischen bestimmen die Wechselwirkungen zwischen den Weichmachern ihr Lösevermögen. Die Wechselwirkungskonstanten nach Flory-Huggins geben diese Verhältnisse nicht befriedigend wieder. Die gemessenen (scheinbaren) Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in PVC zeigen einen starken Sprung im Einfrierbereich, sind aber außerhalb dieses Gebietes wenig von der Konzentration abhängig und dem Weichmacher-Dampfdruck bei der Versuchstemperatur proportional. Diese Proportionalität wird damit erklärt, daß bei der Messung der Diffusion von Weichmachern aus PVC-Weichmacher-Platten die angenommenen Randbedingungen meist nicht erfüllt sind. Die Weichmacher-Diffusion wird von Vorgängen überlagert, die bei der Trocknung eines porösen Systems ablaufen und vom Dampfdruck der flüchtigen Komponenten abhängen.