

rigem FeCl_3 unter zweifachem Ringschluß in 46 % Ausbeute das kristallisierte Kondensationsprodukt (5) ($\text{Fp} = 239^\circ\text{C}$) mit dem vollständigen Ringgerüst des Galanthamins.

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. J. Lubs und Dipl.-Chem. G. Dunkelmann
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60, Haus 27

Über neue Peroxowolframate

Von J. Fuchs (Vortr.) und J. Kurzidim [*]

Bekannt sind die aus wäßriger Lösung erhältlichen Peroxowolframate $\text{b}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3\cdot 4\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (1) (b = einwertiges Kation, aq = Wasser) und $\text{b}_2\text{O}\cdot 2\text{WO}_3\cdot 4\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (2). Die Frage, ob ferner Salze peroxidierter Polywolframsäuren darstellbar sind, war bisher stark umstritten.

Durch Verseifung von in Äthanol gelöstem Wolfram(vi)-säure-tetramethylester mit 85-proz. Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Basen wurden jetzt weitere Peroxowolframate dargestellt. Sie haben die analytische Zusammensetzung $\text{b}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3\cdot 2\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (3), $3\text{b}_2\text{O}\cdot 6\text{WO}_3\cdot 10\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (4), $5\text{b}_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 20\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (5) und $\text{b}_2\text{O}\cdot 4\text{WO}_3\cdot 4\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (6).

Als Basen wurden Kaliumhydroxid, Ammoniak, Piperidin, Pyridin, Chinolin, Di- und Triäthylamin u.a. eingesetzt. Welcher Verbindungstyp jeweils gebildet wird, hängt von den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Temperatur, dem pK -Wert der Base und möglicherweise vom sterischen Bau der Base ab.

Die IR-Spektren der Verbindungstypen (4)–(6) sind im Wellenzahlbereich der W–O-Schwingungen sehr ähnlich, was auf eine weitgehend gleichartige Struktur ihrer Polyanionen schließen läßt. Die wäßrigen Lösungen der Kaliumsalze vom Typ (4) und (5) enthalten nach Ultrazentrifugenbestimmungen hexamere Anionen. Aus Messungen der kernmagnetischen Protonenresonanz geht hervor, daß die Salze dieser Typen sowohl Kristallwasser als auch OH- (evtl. O–OH-) Gruppen enthalten.

Nach diesen Befunden sind für (4)–(6) wahrscheinlich folgende Formulierungen richtig: $\text{b}_6[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot \text{n H}_2\text{O}$ (4), $\text{b}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot \text{n H}_2\text{O}$ (5) und $\text{b}_3[\text{H}_5\text{W}_6\text{O}_{28}] \cdot \text{n H}_2\text{O}$ (6).

Beim Tempern bis 200°C bildet sich aus $\text{K}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ das peroxidfreie Kaliumparawolframat B (Zwischenstufe der Kaliumparawolframate A und Z), das kürzlich erstmalig von K. F. Jahr, J. Fuchs und E. P. Flindt durch Hydrolyse von Wolframsäureester in Gegenwart von Kaliumacetat erhalten wurde.

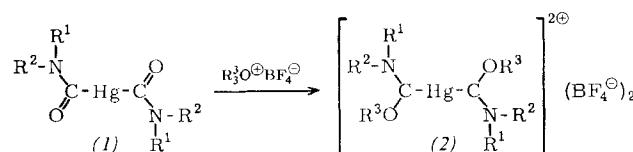
[*] Dr. J. Fuchs und J. Kurzidim
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36

Synthese und Reaktionen stabiler Quecksilber-Carben-Komplexe

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart (Vortr.) [*]

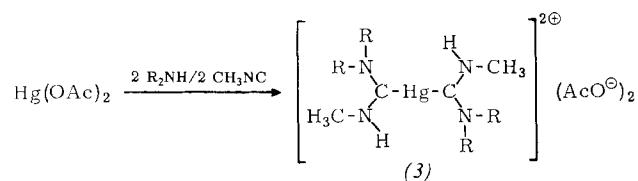
Stabile Carben-Metall-Komplexe^[1] wurden bisher stets aus Metall- π -carbonylen dargestellt. Wir untersuchten nun, inwieweit sich auch σ -Carbonyl-Metallverbindungen in Carben-Komplexe überführen lassen.

Bis(dialkylcarbamoyl)quecksilberverbindungen (1)^[2], darstellbar aus Quecksilberacetat, sek. Aminen und CO, ergeben mit starken Protonensäuren (100-proz. H_2SO_4 , 100-proz.

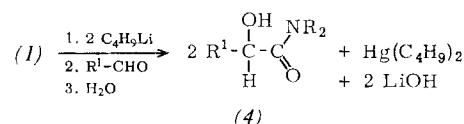


HClO_4) oder mit Trialkyloxoniumfluoroboraten stabile Addukte (2)^[3]. Im Falle $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ (R = Alkyl) erhält man 3 stabile isolierbare Isomere.

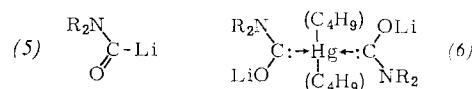
Addukte (3) von Diaminocarbenen erhält man unmittelbar aus Quecksilberacetat, sek. Aminen und Methylisonitril.



Anionische Carben-Addukte versuchten wir aus (1) und 2 mol n-Butyllithium darzustellen. Bei -78°C erhält man in Tetrahydrofuran intensiv gelbe Lösungen, die mit Säurechloriden, Aldehyden und Ketonen glatt Carbamoyl-Addukte wie (4) ergeben^[4].



Bislang kann noch nicht entschieden werden, ob freies Carbamyllithium (5) oder ein Dialkylamino-lithiumoxycarbonylkomplex (6) als reaktive Spezies fungiert.



(5) oder (6) eignet sich bisher als einziges Reagens zur direkten nucleophilen Einführung einer Carbonylgruppe in polare Substrate^[5].

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); P. W. Jolly u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

[3] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem., im Druck.

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem., im Druck.

[5] Ähnliches gelang bisher nur auf Umwegen, vgl. E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075 (1965); E. J. Corey, D. Seebach u. R. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 89, 434 (1967); D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442 (1967).

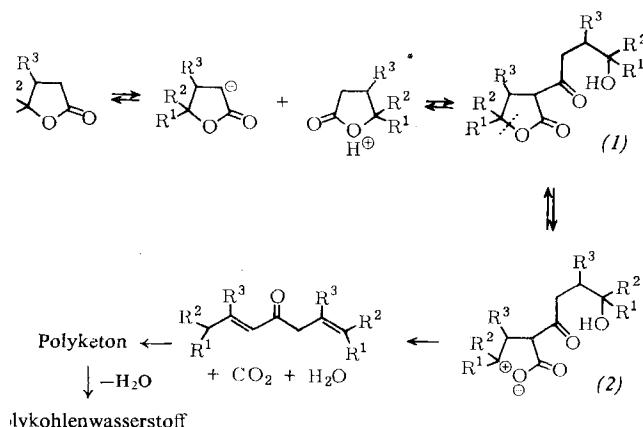
Verhalten von Lactonen unter Drücken von 20–24 kb, eine Modellreaktion zur Entstehung des Erdöls

Von W. Glet (Vortr.) und F. Korte [*]

γ -Butyrolacton kann bei 20–24 kb^[1] zu einem Polyester homopolymerisiert werden^[2]. Die stabileren^[3] alkylsubstituierten γ - und δ -Lactone polymerisieren bei 20–24 kb und 150–200 °C jedoch meistens unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid zu stark verzweigten Kohlenwasserstoffen. Die Reaktion tritt umso leichter ein, je näher sich der Alkylrest am Ringsauerstoffatom befindet. So zeigt δ -Caprolacton nur Decarboxylierung, β -Methyl- δ -valerolacton dagegen neben sehr geringer Decarboxylierung hauptsächlich Polyesterbildung. Vermutlich handelt es sich beide Male um Konkurrenzreaktionen. Die Decarboxylierung könnte begünstigt sein, weil sie irreversibel ist. Ausschlaggebend dürfte aber die Art der Ringöffnung des Lactons sein. Alkylöffnung führt zur Decarboxylierung, Acylöffnung zur Polyesterbildung. Die

Substituenten beeinflussen die Ringöffnung in Abhängigkeit von ihrer Stellung [4,5].

α,α -Dimethyl- δ -valerolacton bildet nur Polyester, α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton reagiert überhaupt nicht. α -Methyl- γ -butyrolacton dagegen decarboxyliert. Daraus läßt sich schließen, daß bei Blockierung der α -Stellung keine Decarboxylierung ablaufen kann.



Für das vorgeschlagene Reaktionsschema sprechen folgende Befunde:

1. Der erste Schritt wird durch die Tatsache gestützt, daß die Decarboxylierung durch Basen begünstigt, durch Säuren gehemmt wird.

2. Intermediär wird nach dem Schema ein ω -Hydroxy- α -acyllacton (1) gebildet. α -Acyllactone liefern zunächst Poly- β -oxo-säuren, die erst unter Normaldruck schnell decarboxylieren und in Polyketone übergehen. Wasser wird aus den α -Acyllactonen nicht gebildet, wenn die OH-Gruppe in (1) fehlt. Deswegen wird das Kohlendioxid möglicherweise erst unter Normaldruck abgespalten, denn Wasser scheint bei der CO_2 -Abspaltung unter sehr hohem Druck eine große Rolle zu spielen.

α -Acyllactone zeigen eine größere Tendenz zur Alkylöffnung als Alkyllactone [4,5]. Dadurch werden die weiteren Schritte der Reaktion erleichtert und die relativ große Reaktionsfreudigkeit der α -Acyllactone erklärt.

3. Aus Aceton läßt sich ein Polykondensationsprodukt herstellen, das den aus Lactonen erhaltenen sehr ähnlich ist. Das sollte bei einem Vergleich mit der vorletzten Stufe des Schemas auch erwartet werden, wenn $R^1 = R^2 = H$ ist.

Damit ist unseres Wissens erstmals gezeigt, daß Drücke von 20–24 kb und Temperaturen unter 200 °C Carbonsäurederivate in Kohlenwasserstoffe überführen können. Weil das Erdöl in seiner Entwicklungsgeschichte nicht über 200 °C heiß gewesen zu sein scheint [6], könnte der Druck bei seiner Bildung eine Rolle gespielt haben. Die Reaktion der Lactone könnte als eine Modellreaktion zur Entstehung bituminöser Stoffe aufgefaßt werden.

[*] Dr. W. Glet und Prof. Dr. F. Korte
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. Korte, W. Glet u. H. Lechner, Z. Naturforsch. 20b, 703 (1965).

[2] F. Korte u. W. Glet, Polymer Letters 4, 685 (1966).

[3] O. H. Wheeler u. E. E. Granell de Rodriguez, J. org. Chemistry 29, 1227 (1964).

[4] C. K. Ingold: Strukture und Mechanismus in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 754.

[5] S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964, S. 372 ff.

[6] A. F. Dobrianskii, Trudy Vsesoyuz. Neft. Nauč.-Issledovatel. Geologorazvedoč. Inst. 123, Nr. 5, S. 7 (1958); Chem. Abstr. 53, 13910f (1959); A. I. Bogomolov u. V. K. Shamanskii, ibid. 105, Nr. 4, S. 279 (1957); Chem. Abstr. 53, 7736g (1959).

Untersuchungen zur Biosynthese der D-Apiose

Von H. Grisebach (Vortr.), H. Sandermann und T. Tisue [*]

Unsere Untersuchungen über die Biosynthese der D-Apiose (*3-C-Hydroxymethyl-D-erythro-tetrose*) in Petersilie mit ^{14}C - und T-markierten Vorstufen haben ergeben, daß dieser Zucker aus D-Glucose durch eine intramolekulare Umlagerung unter Ausscheren des C-3 gebildet wird; dabei geht das C-6 der Glucose verloren [1]. Eine Zwischenstufe dieser Biosynthese ist D-Glucuronsäure (möglicherweise in nucleotidaktivierter Form), da sie spezifisch unter Verlust des C-6 in die D-Apiose des Glykosids Apin eingebaut wird [2].

Beim Übergang D-Glucose \rightarrow D-Apiose wandert ein H-Atom vom C-4 der Glucose zum C-3' der Apiose, wie mit tritiummarkierter Glucose gezeigt wurde [1]. D-Apiose wurde in Petersilie in der UDP-Zuckerfraktion nachgewiesen.

Die Inkubation von $^{14}\text{C-UDP-D-Glucuronsäure}$ mit einer Proteinfaktion aus Aceton-trockenpulver von Petersilie ergab bei Zusatz von NaF oder NaF + NAD eine neue radioaktive Verbindung, aus der durch Hydrolyse radioaktive D-Apiose erhalten wurde.

[*] Prof. Dr. H. Grisebach, Dipl.-Chem. H. Sandermann und Dr. T. Tisue
Isotopenabteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität
78 Freiburg/Br., Albertstraße 21

[1] H. Grisebach u. U. Döbereiner, Biochem. biophys. Res. Commun. 17, 737 (1964); Z. Naturforsch. 21b, 429 (1966).

[2] H. Grisebach u. H. Sandermann jr., Biochem. Z. 346, 322 (1966).

Enzym-katalysierte Veränderungen der flüchtigen Verbindungen der Erbse

Von W. Grosch [*]

Halbreife, gefriergetrocknete grüne Erbsen wurden mit Wasser extrahiert; der Extrakt wurde nach der Grobfiltration mit $17500 \times g$ zentrifugiert und der Überstand gefriergetrocknet. Während der aeroben Inkubation des in einem Phosphat-Puffer (pH = 6,5) gelösten Überstandes bei 15 °C mit aus Erbsen isolierten Lipoiden [1] zeigte sich die für die lagernde Erbse typische Aromaentwicklung: Das im Laufe der ersten Stunde gebildete Erbsenaroma ging zunehmend in einen Fehlgeruch über.

Zur chemischen Analyse wurden aus den im Puffer emulgierten Lipoiden nacheinander folgende vier Fraktionen im Vakuum abgezogen: 1. die in den Lipoiden gelösten Verbindungen, 2. die während einer „Blindinkubation“ (ohne Überstand) entstehenden Verbindungen, 3. die am der Emulsion zugesetzten Überstand haftenden Verbindungen und 4. die Verbindungen, die sich während der zweistündigen Inkubation der Lipide mit dem Überstand bilden. Das 3. und 4. Destillat wurde mit Äther-Pentan (2:1 v/v) extrahiert und die Extrakte gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Aus den Ergebnissen ließ sich ableiten, daß während der Inkubation bei 15 °C Hexanal, 2-Heptenal, 2,4-Hepta-dienal, Pentanol, 2-Penten-1-ol (?) in höheren Konzentrationen und 2-Pentenal, 2-Hexenal, 3-Pantan, 3-Octanon, 2-Pentylfuran und Hexanol in geringen Konzentrationen entstanden.

Whitfield und Shipton [2] vermuten die Beteiligung des Enzyms Lipoxygenase (EC 1.13.1.13.) an der Bildung von Carbonylverbindungen während der Lagerung unblanchierter Erbsen bei -17,5 °C. Wir isolierten aus gefriergetrockneten Erbsen durch Dialyse und Fällung mit Ammoniumsulfat eine Proteinfaktion [3], deren Lipoxygenase- und Peroxidaseaktivität (bezogen auf das Trockengewicht) 30-mal bzw. 5-mal höher war als in den Erbsen, und inkubierten die Lipide zwei Stunden aerob bei 15 °C mit diesem Präparat. Die gebildeten Carbonylverbindungen wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und analysiert. Ergebnis (in % der gesamten