

lenbindung vorliegt. Weder das 60-MHz- noch das 220-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gestatten eine Entscheidung über die Stereochemie, da die olefinischen Protonen magnetisch äquivalent sind. Im NMR-Spektrum werden bei  $\delta=0.91$  (s) sowie 0.81 ppm (s) drei Methylgruppen beobachtet; bei 1.06 bis 1.07 ppm liegen die Signale für elf  $\text{CH}_2$ -Gruppen sowie eine C—H-Gruppe als Multiplett, bei 2.93 ppm finden sich die Signale für die der *cis*-Äthylen-Gruppe benachbarten beiden Methylengruppen als Dublett, bei 5.37 ppm liegt das Triplet der olefinischen Protonen mit  $J=5$  Hz. Die IR-Spektren von (5) und (6) unterscheiden sich nur wenig; das Massenspektrum von (6) zeigt das Molekülion.

Die Epoxidierung des 2-Methyl-7-*cis*-octadecens (6) mit *m*-Chlorperbenzoesäure verlief problemlos und gab in praktisch quantitativem Umsatz 97-proz.<sup>[3]</sup> 7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan (1). Das IR-Spektrum zeigt um 1270  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande der Epoxidgruppe; im NMR-Spektrum

findet man die *cis*-Protonen des Dreiringes nunmehr als Multiplett bei 2.88 ppm. Im Verein mit der Elementaranalyse konnte so die Struktur gesichert werden. Das Massenspektrum zeigte unter den angewandten Bedingungen völlige Fragmentierung.

Sowohl im Laboratorium als auch im Freiland besitzt 7,8-*cis*-Epoxy-2-methyloctadecan (1) hervorragende biologische Aktivität<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 27. September 1971 [Z 532]

[1] B. A. Bierl, M. Beroza u. C. W. Collier, *Science* 170, 87 (1970); zur Vorgeschichte s. K. Eiter in R. Wiegler: *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Bd. 1, Springer, Berlin 1970, S. 497; K. Eiter, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 28, 204 (1971), und dort zit. Lit.

[2] E. A. Bried u. G. F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 1717 (1938).

[3] Gaschromatographisch ermittelt.

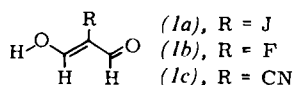
[4] Noch unveröffentlicht.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

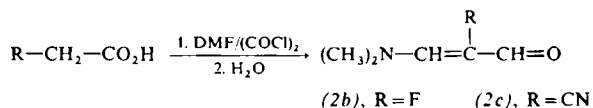
### Darstellung und Reaktionen von Halogenmalondialdehyden

Von Klaus Halbritter, Wolf-Dieter Kermer und Christian Reichardt (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Die Reihe der Halogenmalondialdehyde wurde durch Synthese der noch fehlenden Glieder Jod- und Fluormalondialdehyd ergänzt<sup>[1]</sup>. Die Darstellung des Jodmalondialdehyds (1a) gelingt durch Substitution des Malondialdehyds mit Jod(I)-chlorid in 85-proz. Ausbeute.



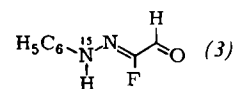
Der Fluormalondialdehyd entsteht durch alkalische Hydrolyse des 2-Fluor-3-dimethylamino-acroleins (2b), das durch Vilsmeier-Formylierung von Natriumfluoracetat in Gegenwart von Triäthylamin mit 40- bis 50-proz. Ausbeute nach einem im Prinzip von Arnold<sup>[2]</sup> angegebenen Verfahren erhalten wurde.



Die Vilsmeier-Formylierung von Cyanacetylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin führt zunächst zum 3-Dimethylamino-acrylonitril, das bei erneuter Formylierung 2-Cyan-3-dimethylaminoacrolein (2c) ergibt und aus dem der Cyanmalondialdehyd (1c) durch Hydrolyse erhalten werden kann. Acetonitril läßt sich mit DMF/ $\text{POCl}_3$  in 32-proz. Ausbeute direkt zu (2c) umsetzen.

Alle drei Dialdehyde liegen in Lösung in den durch intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierten Enolformen (1a)–(1c) mit Z-Konfiguration vor, wie IR- und NMR-spektroskopische Messungen ausweisen.

Die Kondensation des Fluormalondialdehyds mit heterocyclischen *N*-Alkyl-immoniumsalzen ergibt neuartige  $\gamma$ -Fluor-pentamethincyanin-Farbstoffe; die Kupplung mit Aryldiazoniumsalzen führt unter Japp-Klingemann-Spaltung zum 2-Fluor-glyoxal-2-phenylhydrazon (3), dessen Konstitution und Konfiguration durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren einer  $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ -markierten Verbindung gesichert wurde.



Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von markiertem (3) wurde erstmals eine über drei Bindungen vermittelte  $^{19}\text{F}$ — $^{15}\text{N}$ -Kopplung von 11 Hz beobachtet.

Halogenmalondialdehyde sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Gewinnung halogen-substituierter Heterocyclen. Aus (1b) und (2b) konnte durch Kondensation mit geeigneten bifunktionellen Reaktionspartnern eine große Zahl von Fluor-Heterocyclen erhalten werden, die bisher nicht oder nur schwer zugänglich waren: 4-Fluor-pyrazole, 2-substituierte 5-Fluor-pyrimidine ( $\text{R}^2=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2$ ), 3-Fluor-2*H*-indazolo[2,3-*a*]pyrimidin aus (1b) und 3-Amino-indazol sowie 1,4-Diphenyl-6-fluor-2,3-dihydro-1,4-diazepiniumsalze aus (1b) und 1,2-Dianilinoäthan.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 21. Oktober 1971 in Stuttgart] [VB 323]

[\*] Dr. K. Halbritter, Dipl.-Chem. W.-D. Kermer und Prof. Dr. C. Reichardt  
Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge

[1] C. Reichardt u. K. Halbritter, *Liebigs Ann. Chem.* 737, 99 (1970).

[2] Z. Arnold, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 26, 3051 (1961).