

Nordwestdeutsche Chemiedozenten-Tagung

Braunschweig, am 18. und 19. Mai 1963

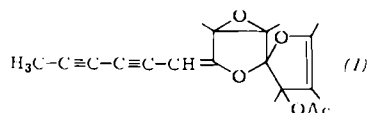
Aus den Vorträgen

Über ein Epoxyd aus der Reihe der Enolätherpolyline

Ch. Arndt, Berlin

Bei früheren Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Chrysanthemum leucanthemum* L. waren neben mehreren anderen Enolätherpolylin-spiroketalen sehr geringe Mengen einer Verbindung isoliert worden, deren Struktur ungeklärt blieb.

Die Summenformel wurde zu $C_{15}H_{12}O_5$ bestimmt. Im IR-Spektrum ist neben Enolätherbanden als funktionelle Gruppe nur ein Acetat zu erkennen. Da die Substanz ein Sauerstoffatom mehr als die bereits bekannten Verbindungen dieser Reihe besitzt, mußte dieses also ätherartig gebunden sein. Bei der Ozonisierung entsteht, wie erwartet, Hexadiinsäure. Die sehr milde Verseifung liefert einen Alkohol. Bei der Umsetzung mit Natriummethylat erhält man ein Diol mit einer zusätzlichen Äthergruppierung. Da Epoxyde in Allylstellung mit Natriummethylat aufspaltbar sind, wäre Struktur (1) für das Epoxyd möglich:

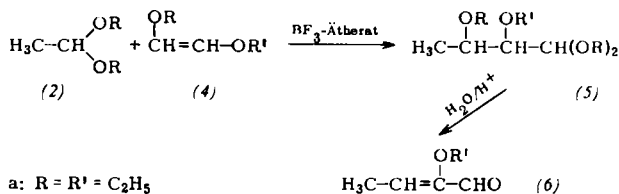


Die NMR-Spektren des Naturstoffes und seiner Reaktionsprodukte stehen völlig im Einklang mit dieser Formulierung.

Additionsreaktionen an 1,2-Dialkoxyäthen

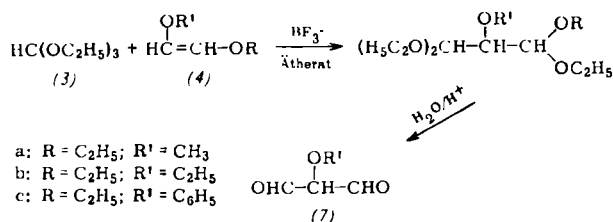
H. Baganz, Berlin

Acetaldehyd-diäthylacetal (2) und Orthoameisensäure-triäthylester (3) lassen sich unter der katalytischen Wirkung von Bortrifluorid-Ätherat an symmetrisch substituierte Äthylen-derivate vom Typ (4) addieren. Die Addition von (2) ergibt die entspr. α,β -Dialkoxy-butylaldehyd-dialkylacetale (5), die sich zu den bisher noch unbekannten α -Alkoxy-crotonaldehyden (6) verseifen lassen.



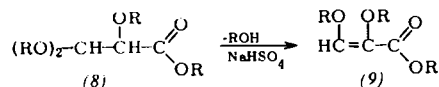
a: $R = R' = C_2H_5$
b: $R = C_2H_5$; $R' = C_6H_5$

Die Addition von (3) ermöglichte eine einfache Synthese von Trioseredukton-2-äthern (7).



a: $R = C_2H_5$; $R' = CH_3$
b: $R = C_2H_5$; $R' = C_2H_5$
c: $R = C_2H_5$; $R' = C_6H_5$

1 Chlor-1,2-diäthoxy-äthen ergab durch Addition von (3) α,β,β -Triäthoxy-propionsäureester (8). Durch Alkoholabspaltung ließ sich daraus α,β -Diäthoxy-acrylsäureester (9) $[IR: CO 1722 cm^{-1}]$ darstellen.

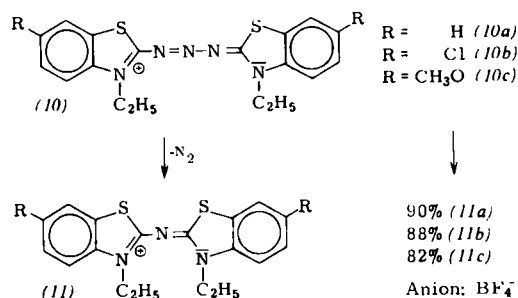


Durch Chloranlagerung an (9) wurde 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxypropionsäureester erhalten und aus diesem durch Alkoholyse $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraäthoxy-propionsäureester. Die IR-Spektren dieser beiden Ester zeigen eine Carbonylabsorptionsbande bei $1770 cm^{-1}$.

Zur Umwandlung von Triaza-trimethincyaninfarbstoffen in Azamonomethincyanine

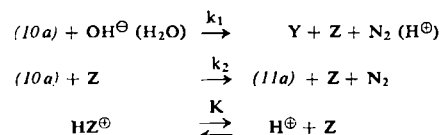
H. Balli, Karlsruhe

Benzthiazol-triazatrimethincyanine (10) sind in wasserfreien, inerten Lösungsmitteln (z. B. o-Dichlorbenzol, Benzonitril) auch bei höherer Temperatur weitgehend stabil, wandeln sich aber in wasserhaltigen Medien unter Stickstoff-eliminierung in Azamonomethincyanine (11) um.



Der Zerfall von (10a) mit ClO_4^- als Anion wurde in Wasser/Dimethylsulfoxyd in Gegenwart des Puffersystems Äthyl-diisopropylamin/Äthyl-diisopropyl-ammoniumperchlorat bei $80^\circ C$ spektralphotometrisch untersucht.

Die beobachtete Reaktionskinetik läßt sich einem konkurrierenden System zuordnen:



Z: 3-Äthyl-benzthiazolin-imin-2 Y: 3-Äthyl-benzthiazolon-2

Aus den integrierten Differentialgleichungen konnten die scheinbaren RG-Konstanten

$$a = k_1[OH^-] + k'_1[H_2O] \text{ und } b = k_2 \frac{K}{K + [H^+]} \text{ zu}$$

$$a = (6.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} [min^{-1}], b = 8.1 \pm 0.4 [l/Mol min]$$

ermittelt werden.