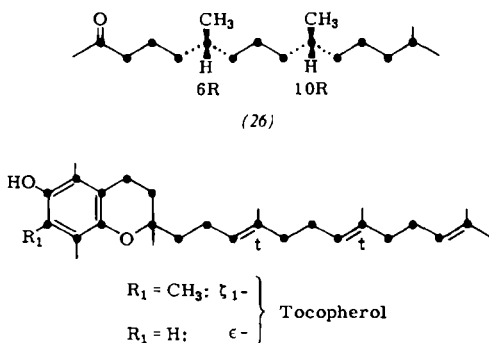


Tocopherol mit deren Überführung in 2R- α -Tocopherol (durch Mannich-Reaktion und/oder katalytische Hydrierung) bestätigt werden.

Außerdem gelang die Bestimmung der R-Konfiguration der beiden Asymmetriezentren in Vitamin K₁ aus Luzernenmehl durch oxydativen Abbau zu dem aus (7R,11R)-Phytol zugänglichen (6R,10R)-C₁₈-Keton (26).



Die bislang noch unbekannte Stereochemie der aliphatischen Doppelbindungen in natürlichem ϵ - und ζ_1 -Tocopherol konnte durch die Synthese der entsprechenden racemischen all-trans-Verbindungen, ausgehend von Dimethyl- oder Trimethylhydrochinon und all-trans-Geranylinalool aufgeklärt werden. Die völlige Identität des spektralen (UV, IR, NMR) sowie des papier- und gaschromatographischen Verhaltens der synthetischen mit den aus Weizenkleie isolierten Verbindungen bewies deren all-trans-Konfiguration.

Die vorliegenden Resultate lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß alle acht in der Natur gefundenen Tocopherole die (2R,4'R,8'R)- bzw. (2R,all-trans)-Konfiguration aufweisen.

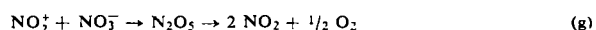
Oxydations-Reduktions-Reaktionen in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel [*]

Joseph Jordan, K. A. Romberger und M. W. Young, University Park, Pa. (USA)

Es wurden bei 365 °C in geschmolzenem KNO₃ Gleichstrom-Spannungskurven aufgenommen, wobei eine scheibenförmige rotierende Mikro-Indikatorelektrode aus Platin (600 U/m) verwendet wurde. Der Anodenstrom entsprach dem Gesamtstromvorgang



Die Einzelschritte sind



Reaktion (f) ist das Dissoziationsgleichgewicht der Lux-Floodschen Base NO₃⁻, die O₂⁻ bildet. Elektrooxydation des O₂⁻ nach Reaktion (h) entspricht der Elektroreduktion des solvatisierten Protons in der konventionellen Säure-Base-Chemie.

Die Lux-Floodsche Base CO₃⁻, in 5·10⁻³ bis 6·10⁻² molaren Mengen in geschmolzenem KNO₃ gelöst, ergab anodische Strom-Spannungskurven, die an polarographische Kurven



erinnerten und mit den Reaktionsschritten (i) und (k) im Einklang stehen. Der Unterschied zwischen dem Zersetzungs-

[*] Die beschriebenen Untersuchungen wurden von der United States Atomic Energy Commission unterstützt. (Kontrakt AT (30-1)-2133 mit der Pennsylvania State University).

potential des reinen KNO₃ und des 10⁻² Mol pro 1000 g Carbonat enthaltenden KNO₃ betrug 1,00 V.

Unter der Annahme, daß auch hier die Nernstsche Gleichung

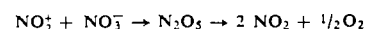
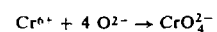
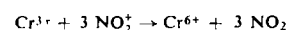
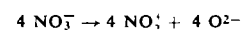
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{O}_2^-]}$$

gilt, wurde das Verhältnis der Lux-Floodschen Dissoziationskonstanten berechnet, nämlich

$$K_{\text{CO}_3^-} / K_{\text{NO}_3^-} = 10^{35}$$

Damit wurde erstmals eine quantitative Angabe mitgeteilt, die erlaubt, eine Lux-Floodsche Basenreihe in geschmolzenen Nitraten aufzustellen.

Thermometrische Titrations ergaben, daß CrCl₃ in einem geschmolzenen LiCl-KCl-Eutektikum bei 400 °C von KNO₃ zu CrO₄²⁻ oxydiert wird. Diese bemerkenswerte Reaktion ist endotherm; das NO₃⁻ wirkt als Lux-Floodsche Base (oxide donor) und das NO₂⁺ als Oxydationsmittel. Für diese Reaktion wurden folgende Gleichungen vorgeschlagen:



Als Bruttoformel ergibt sich:



π -Komplexe von Übergangsmetallen mit Heterocyclen

K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi und W. H. Stubbs, Glasgow (Großbritannien)

π -Pyrrolyl-mangantricarbonyl (27) [11] wurde auch aus Pyrrolkalium und Manganpentacarbonylbromid gewonnen. Pyrrolkalium gab mit Cyclopentadienyl-eisendicarbonylbromid analog Cyclopentadienyl-pyrrolyl-eisen (28). Einkristallaufnahmen ergaben, daß (28) mit Ferrocen isomorph ist und bestätigten somit die Struktur [12]. Das bedeutet aber, daß die Moleküle von (28) wahllos im Kristall verteilt sind, der sich deshalb nicht für eingehendere Untersuchungen eignet.

Mehrere Alkyl-Derivate von (27) und (28) wurden analog dargestellt. Die Fe-Verbindung ist basischer als die Mn-Verbindung; sie bildet ein kristallines Pikrat und reagiert schnell mit CH₃I. Ein reines Reaktionsprodukt wurde noch nicht isoliert; es muß das Cyclopentadienyl-N-methylpyrroyleisen-Kation (das dem Cyclopentadienylbenzoleisen-Kation entspricht) entstehen. Das N-Methylpyrrolylmangantricarbonyl-Kation wurde aus N-Methylpyrrol, Manganpentacarbonylbromid und AlCl₃ erhalten.

Aziridinium-Ringerweiterung mit Aldehyden und Ketonen

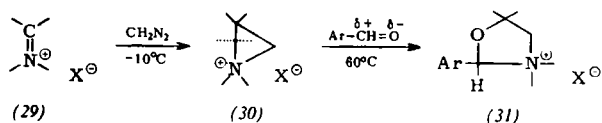
N. J. Leonard, E. F. Kiefer, L. E. Brady und J. V. Paukstelis, Urbana, Ill. (USA)

Die Einführung einer allgemeinen Methode zur Synthese von Aziridinium-Salzen [(30), X = ClO₄ oder BF₄] durch nucleophilen Angriff von Diazomethan auf ternäre Iminium-Verbindungen (29) [13] erlaubte eine eingehende Untersuchung der Chemie des Aziridinium-Ringsystems. Da z.B. die Solvolyse und die thermische Umlagerung von (30) unter Bildung des stabilen Carbonium-Ions verlaufen, welches durch

[11] K. K. Joshi u. P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 326.

[12] O. S. Mills, persönliche Mitteilung.

[13] N. J. Leonard u. K. Jann, J. Amer. chem. Soc. 82, 6418 (1960).



Ringöffnung des Aziridinium-Systems entsteht, erschien es theoretisch möglich, daß ein schwach nucleophiles Reagens, etwa eine Aldehyd- oder Keton-Carbonylgruppe, zu einer Ringerweiterung (31) führt.

Tatsächlich reagieren aromatische Aldehyde mit Aziridinium-Salzen bei Erwärmen zu Oxazolidinium-Verbindungen, indem die Carbonyl-Gruppe in den Ring eintritt. Die Synthese verläuft auch mit aliphatischen und alicyclischen Ketonen. Nitrile führen zu einer Ringerweiterung des Aziridinium-Salzes zum Imidazolinium-Salz.

Die beste allgemeine Methode zur Darstellung mehrerer der als Ausgangsprodukte verwendeten ternären Iminium-perchlorate (29) besteht in der direkten Umsetzung eines Aldehyds oder Ketons mit einem sekundären Amin-perchlorat.

Ionenaustausch- und Lösungsmittel-extraktionsstudien an geschmolzenen Nitraten

R. Marcus, M. Liquornik, L. F. Friedman und M. Zangen, Rehovoth (Israel)

Es wurden Kationenaustausch-Reaktionen zwischen dem Linde-Molekularsieb 4A (synthetischer Zeolith) und geschmolzenen Nitraten untersucht. In den Hohlräumen enthielt der Austauscher ungefähr 9 Moleküle NaNO_3 und 10 Moleküle AgNO_3 sowie 8 bis 9 Moleküle LiNO_3 pro Elementarzelle, aber kein KNO_3 oder TlNO_3 . Aus einer Mischung geschmolzener Salze nimmt der Zeolith bevorzugt Ag und Tl vor Na auf, wie Austauschisothermen ergaben; die Gleichgewichtskonstanten betragen bei 325 °C 12 bzw. 18 (bezogen auf Molenbrüche). Während Ag alles Na ersetzen kann, kann Tl nur 7 von 12 Na-Ionen verdrängen. Der Silberaustausch wurde potentiometrisch verfolgt, und es wurde bestätigt, daß sich $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Schmelzen wie reguläre Lösungen verhalten.

Die Extraktion von Quecksilberhalogeniden aus geschmolzenem $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum in Millimolmengen durch eine eutektische Mischung von Biphenyl und Terphenyl wurde als Funktion der Temperatur und der Konzentration der überschüssigen Halogenid-Ionen in der Schmelze untersucht. Der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten nahm zwischen 150 und 200 °C mit steigender Temperatur ab; die Bildung von HgCl_3^- aus HgCl_2 in der Schmelze wurde bestätigt. Die Verteilungskoeffizienten von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 betragen bei 150 °C 2,7, 8 bzw. 16.

Untersuchungen in Systemen, die Urantrioxyd, Schwefeltrioxyd und Deuteriumoxyd enthalten

W. L. Marshall, E. V. Jones und J. S. Gill, Oak Ridge, Tenn. (USA)

In den kondensierten Systemen $\text{UO}_3-\text{CuO}-\text{SO}_3-\text{D}_2\text{O}$, $\text{UO}_3-\text{NiO}-\text{SO}_3-\text{D}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3-\text{CuO}-\text{NiO}-\text{SO}_3-\text{D}_2\text{O}$ wurden zwischen 260 und 430 °C die Phasengrenzen der leichten und der schweren flüssigen Phasen sowie kritische Erscheinungen untersucht. Die leichten flüssigen Phasen enthielten 0,02–1,0 Mol SO_3/kg . Es wurde gezeigt, daß die schweren flüssigen Phasen bei 350 °C in einigen Bereichen etwa stöchiometrische Mengen von Wasser und Salzen enthielten mit $\text{H}_2\text{O}/\Sigma(\text{Salze}) = 5$ bis 15. Vollständige Zustandsdiagramme wurden für die beiden Vierkomponentensysteme aufgestellt. Im CuO -haltigen System überwogen bei höheren Temperaturen die schweren flüssigen Schmelzen als sättigende Phasen, während im NiO -haltigen System das feste $\text{NiSO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ die vorherrschende sättigende Phase bildete. In

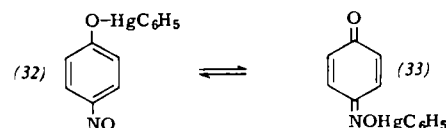
beiden Systemen war eine kritische Oberfläche vorhanden; bei Temperaturen oberhalb dieser Fläche waren die Schmelzen oder das feste $\text{NiSO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ in einer superkritischen Flüssigkeit löslich. Der hydrostatische Druck (bis 300 atm geprüft) erhöhte die Temperatur, bis zu welcher die Schmelzen im System $\text{UO}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ unmischbar waren. Für 0,14 bis 4,5 Mol $\text{UO}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ enthaltende Lösungen betrug die Temperaturerhöhung etwa +0,083 °C/atm. Da $(\delta t/\delta p)$ bei der konstanten Dichte des flüssigen Wassers von 0,712 bei 300 °C +0,094 °C/atm beträgt, scheint die Temperatur, unterhalb derer die flüssigen Phasen unmischbar sind, stark von der Dichte des Lösungsmittels abzuhängen. Der Einfluß des Drucks (bis 350 atm) auf die Bildungstemperatur schwerer, flüssiger Schmelzen aus der superkritischen Flüssigkeit $\text{UO}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 400 °C hing bei konstanter Dichte des Wassers ebenfalls ungefähr von $(\delta t/\delta p)$ ab (bei konstantem Anfangsdruck); der Wert betrug etwa +0,4 °C/atm.

Struktur von Metallverbindungen tautomerer Stoffe

A. N. Nesmeyanov und D. N. Kravtsov, Moskau (UdSSR)

Bisher waren keine einwandfrei festgestellten Fälle der Metallotropie, d.h. der Tautomerie von Metallverbindungen tautomerer Stoffe, bekannt. Für die Verbindungen dieser Art wurde entweder eine mesomere Struktur (Arndt, Eistert) oder eine Struktur mit der homöopolaren – obwohl stark polarisierten – Bindung des Metalls mit einem der äußeren Atome der tautomeren Triade (Nesmeyanov et al.) vorgeschlagen.

Es wurde die Struktur der Arylquecksilber-Derivate einiger tautomerer Stoffe spektroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß in Lösung bei den Arylquecksilber-Derivaten von Nitrosophenolen zwischen Nitrosophenol- und Chinonoximform ein tautomeres Gleichgewicht besteht, z.B. zwischen (32) und (33).



Bei Derivaten der 2- und 4-Acylaminopyridine liegt ein Gleichgewicht zwischen Aminopyridin- und Pyridoniminform vor, z.B. zwischen (34) und (35).



Somit haben Metallverbindungen tautomerer Stoffe nicht in allen Fällen eine Struktur mit einem mesomeren Anion oder liegen in einer der Grenzformen vor; für Verbindungen mit Metallen, die schwach polare und wenig dissoziierte Bindungen bilden, gibt es eine dritte Möglichkeit, die Metallotropie, welche dann am wahrscheinlichsten ist, wenn sich gleiche Atome an den Enden des tautomeren Systems befinden.

Über ein neues Fluorierungsmittel

H. A. Pacini, A. E. Pavlath, E. G. Teach und F. H. Walker, Richmond, Cal. (USA)

Ein neues Fluorierungsmittel, Arsentrifluorid, kann sehr leicht dargestellt werden; organische Fluorverbindungen können damit bequem in Glasapparaturen im Labor gewonnen werden, für die sonst wasserfreier Fluorwasserstoff erforderlich ist. Die Umsetzung zahlreicher organischer Halogen-Verbindungen mit AsF_3 wurde untersucht. Aliphatisch gebundene Halogenatome konnten leicht ersetzt werden, während aromatisch gebundene Halogenatome in allen bisher untersuchten Fällen nicht ersetzt werden konnten.