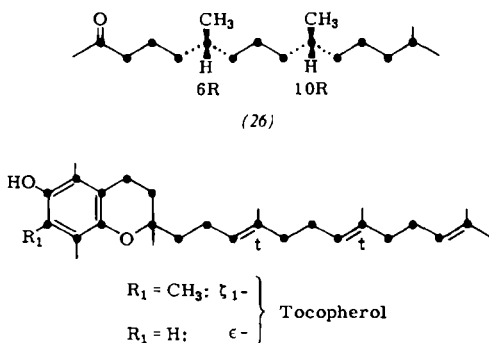


Tocopherol mit deren Überführung in 2R- α -Tocopherol (durch Mannich-Reaktion und/oder katalytische Hydrierung) bestätigt werden.

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.

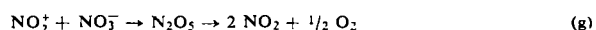
Oxydations-Reduktions-Reaktionen in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel [*]

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 Gesamtstrom.



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

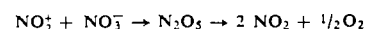
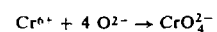
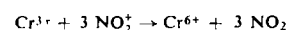
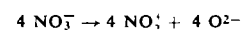
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{O}_2^-]}$$

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).