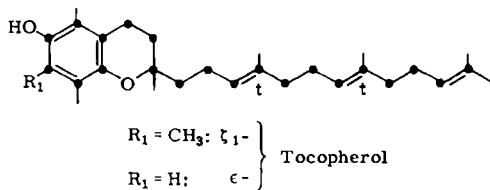
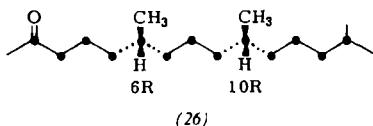


Tocopherol mit deren Überführung in 2R- $\alpha$ -Tocopherol (durch Mannich-Reaktion und/oder katalytische Hydrierung) bestätigt werden.

Außerdem gelang die Bestimmung der R-Konfiguration der beiden Asymmetriezentren in Vitamin K<sub>1</sub> aus Luzernemehl durch oxydative Abbau zu dem aus (7R,11R)-Phytol zugänglichen (6R,10R)-C<sub>18</sub>-Keton (26).



Die bislang noch unbekannte Stereochemie der aliphatischen Doppelbindungen in natürlichem  $\epsilon$ - und  $\delta_1$ -Tocopherol konnte durch die Synthese der entsprechenden racemischen all-trans-Verbindungen, ausgehend von Dimethyl- oder Trimethyl-hydrochinon 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.

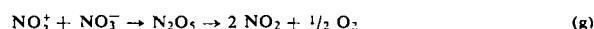
#### Oxydations-Reduktions-Reaktionen in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel [\*]

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

Es wurden bei 365 °C in geschmolzenem KNO<sub>3</sub> Gleichstrom-Spannungskurven aufgenommen, wobei eine scheibenförmige rotierende Mikro-Indikatorelektrode aus Platin (600 U/m) verwendet wurde. Der Anodenstrom entsprach dem Gesamtstrom.

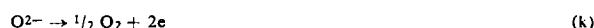


Die Einzelschritte sind



Reaktion (f) ist das Dissoziationsgleichgewicht der Lux-Floodschen Base NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, die O<sup>2-</sup> bildet. Elektrooxydation des O<sup>2-</sup> nach Reaktion (h) entspricht der Elektroreduktion des solvatisierten Protons in der konventionellen Säure-Base-Chemie.

Die Lux-Floodsche Base CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, in 5·10<sup>-3</sup> bis 6·10<sup>-2</sup> molaren Mengen in geschmolzenem KNO<sub>3</sub> 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. (Kontakt AT (30-1)-2133 mit der Pennsylvania State University).

potential des reinen KNO<sub>3</sub> und des 10<sup>-2</sup> Mol pro 1000 g Carbonat enthaltenden KNO<sub>3</sub> betrug 1,00 V.

Unter der Annahme, daß auch hier die Nernstsche Gleichung

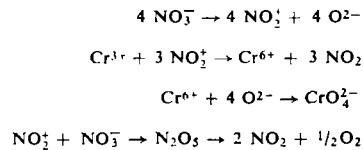
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_2]^{1/2}}{[O^{2-}]}$$

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

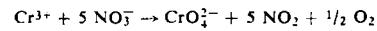
$$K_{\text{CO}_3^2} / K_{\text{NO}_3^-} = 10^{35}$$

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

Thermometrische Titrationen ergaben, daß CrCl<sub>3</sub> in einem geschmolzenen LiCl-KCl-Eutektikum bei 400 °C von KNO<sub>3</sub> zu CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oxidiert wird. Diese bemerkenswerte Reaktion ist endotherm; das NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wirkt als Lux-Floodsche Base (oxide donor) und das NO<sub>2</sub><sup>+</sup> als Oxydationsmittel. Für diese Reaktion wurden folgende Gleichungen vorgeschlagen:



Als Bruttoformel ergibt sich:



#### $\pi$ -Komplexe von Übergangsmetallen mit Heterocyclen

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

$\pi$ -Pyrrolyl-mangantricarbonyl (27) [11] wurde auch aus Pyrrolkalium und Manganpentacarbonylbromid gewonnen. Pyrrolkalium gab mit Cyclopentadienyl-eisendicarbonylbromid analog Cyclopentadienyl-pyrrolyl-eisen (28). Ein-Kristallaufnahmen 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 CH<sub>3</sub>J. Ein reines Reaktionsprodukt wurde noch nicht isoliert; es muß das Cyclopentadienyl-N-methylpyrrolyleisen-Kation (das dem Cyclopentadienylbenzoleisen-Kation entspricht) entstehen. Das N-Methylpyrrolylmangantricarbonyl-Kation wurde aus N-Methylpyrrol, Manganpentacarbonylbromid und AlCl<sub>3</sub> 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 = ClO<sub>4</sub> oder BF<sub>4</sub>) 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).