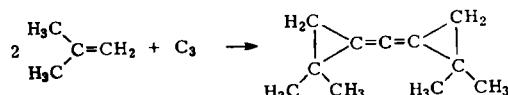


## Organische Reaktionen von C<sub>3</sub>

P. S. Skell und L. D. Wescott, University Park, Pa. (USA)  
vorgetragen von P. S. Skell

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 28. Juni 1963  
in Würzburg

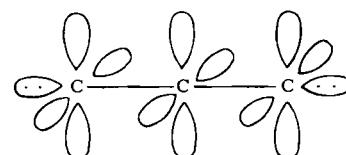
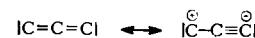
C<sub>3</sub>, das in Kometen und auch unter Laborbedingungen nachweisbar ist, wurde durch Verdampfen von Kohle in der Mitte eines evakuierten Gefäßes erzeugt. Die C<sub>3</sub>-Moleküle wandern zu den kalten Wänden (-196 °C) des Behälters, wo sie mit verschiedenen Substanzen umgesetzt werden können. Mit zwei Molekülen eines Olefins, z. B. Isobutylen, ergibt C<sub>3</sub> das neue Bis-äthanoallens-System in 40 % Ausbeute, bezogen auf verdampften Kohlenstoff.



Diese Untersuchung gibt einen chemischen Beweis für die Existenz des C<sub>3</sub>-Moleküls und führt dazu, das Molekül als Dicarben zu betrachten. Die Reaktion mit cis- und mit

trans-2-Buten ist zu 90–95 % stereospezifisch. Daraus kann geschlossen werden, daß 90–95 % der C<sub>3</sub>-Moleküle im Singulett- und der Rest im Triplettzustand vorliegen.

Die relativen Additionsgeschwindigkeiten von C<sub>3</sub> an Olefine ähneln denen elektrophiler Carbene. Für das C<sub>3</sub> im Singulettzustand werden die folgenden Formeln vorgeschlagen:



Die IR-Spektren der Bis-äthanoallene zeigen eine Bande zwischen 4,85 und 4,90 μ, wie sie für gespannte Allene erwartet wird. Daß die Ebenen der Cyclopropanringe senkrecht aufeinanderstehen, wird dadurch demonstriert, daß es nur ein Isomeres des obigen Bis-äthanoallens, aber drei vom Reaktionsprodukt des C<sub>3</sub> mit Propylen gibt. [VB 747a]

## RUNDSCHAU

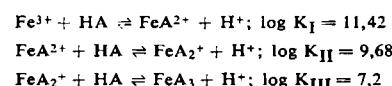
**Resonanzfluoreszenz aus dem ersten angeregten Schwingungszustand des Elektronengrundzustandes** beobachtete erstmals R. C. Millikan am Kohlenmonoxid. CO wurde bei 1 atm mit dem Licht einer methanreichen CH<sub>4</sub>–O<sub>2</sub>-Flamme angeregt. Das CO muß außerordentlich rein sein, da Stöße mit Fremdmolekülen die Anregungsenergie sofort abführen. Auffallend ist, daß die Besetzung der Rotationszustände bei Anregung und Fluoreszenz praktisch nicht geändert wird. / J. chem. Physics 38, 2855 (1963) / –Hz. [Rd 698]

**Die Symmetrie einer Schwingung** bestimmt die Temperaturabhängigkeit der Intensität der zugehörigen IR-Absorptionsbande. Dies fand I. N. Khalimonova an festem Tolan, Stilben und Anthracen, deren Moleküle zur gleichen Punktgruppe und deren Kristalle zur gleichen Raumgruppe gehören. Im Gegensatz zum Verhalten von Flüssigkeiten steigt die Integralabsorption mit steigender Temperatur, wobei die Änderung im wesentlichen durch ein Ansteigen der Halbwertsbreite hervorgerufen wird. Komplikationen treten nur bei Banden auf, die Gitter-(Davydov)-Aufspaltung zeigen. Die relative Änderung der Integralintensität ist für Schwingungen der gleichen Symmetrieklasse bei allen Molekülen gleich. Dieses Ergebnis dürfte die Zuordnung von IR-Frequenzen zu Schwingungen erleichtern. / Optics and Spectroscopy 14, 231 (1963) / –Hz. [Rd 699]

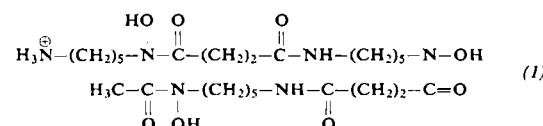
**Optisch angeregte Elektronenzustände mono- und disubstituierter Benzole** (Nitro- und Nitrosobenzol, Dimethyl- und p-Nitro-dimethylanilin, p-Dimethylamino-benzaldehyd), bezüglich Bandenlage und -intensität, Ladungsverteilung, sowie Größe und Richtung der Übergangselemente, maßen und berechneten H. Labhart und G. Wagnière. Den Experimenten liegen Dipolmoment-Messungen angeregter Singulettzustände nach drei Methoden (elektrische Fluoreszenzpolarisation, elektrischer Dichroismus, Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren) zugrunde. Die Rechnung verläuft nach der Pariser-Parr- und Pople-Methode mit „self-consistent“ gemachten Einelektronenfunktionen für den Grundzustand. Aus den Basisfunktionen wurden die π–π\*-Übergänge unter Berücksichtigung der Konfigurationen-Wechselwirkung berechnet. Freie Parameter wurden so angepaßt, daß für einfache Molekülfragmente π-Dipolmomente, π–π\*-Übergänge

und π-Ionisierungsenergien mit den Experimenten optimal übereinstimmen. / Helv. chim. Acta 46, 1314 (1963) / –Jg. [Rd 694]

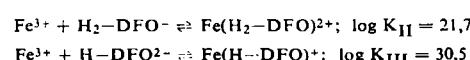
**Die Stabilitätskonstanten der 1:1, 1:2 und 1:3-Komplexe des Fe(III) mit Acet(HA)- und Benzhydroxamsäure** konnten G. Schwarzenbach et al. durch Kombination optischer (FeA<sup>2+</sup>), redoxpotentiometrischer (Fe<sup>3+</sup>) und pH-Messungen bestimmen, wenn die Säurekonstante der freien Hydroxamsäure bekannt ist.



Die Gleichgewichtskonstanten der Fe(III)-Komplexe des Desferri-ferrioxamins B (H<sub>4</sub>-DFO<sup>+</sup>) (I) und ähnlicher mehr-



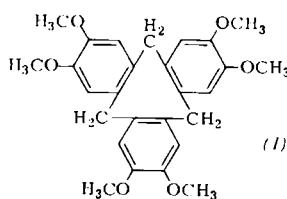
basiger Hydroxamsäuren können wegen der starken Komplexbildung nur optisch aus den Gleichgewichten mit Amino-polycarbonsäure-(Trilon-)Komplexen ermittelt werden.



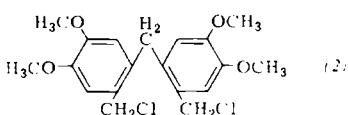
Hydroxamsäure-Komplexe werden von vielen Schwermetallen sowie von Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Th<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> und den Seltenen Erden gebildet. Da diese Komplexe wesentlich schwächer als die des Fe(III) sind, kann man die Komplexbeständen aus den NaOH-Titrationskurven der freien Säuren und der Chelate ermitteln. Hydroxamat-(Hydroxamsäure-)Komplexe des Fe(III) kommen in Mikroorganismen vor. / Helv. chim. Acta 46, 1390, 1400, 1409 (1963) / –Jg. [Rd 693]

**Über Cyclotrimeratrylen und verwandte Verbindungen** berichtet A. S. Lindsey. Veratrol reagiert mit CH<sub>2</sub>O HCl unter Bildung zweier kristallisierte Verbindungen (1), F<sub>p</sub> = 234 °C, (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, und (2), F<sub>p</sub> = 130 °C, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, von denen

(1) eine cyclisches Trimeres ( $n = 3$ ), Cyclotriveratrylen, ist. (1) besitzt ein völlig neuartiges C-Ringsystem, das aus einem Cyclononatrien, kondensiert mit 3 einzelnen substituierten Benzolringen besteht. Nach dem Catalin-Modell ist sterisch eine „Kronen-Konformation“ bevorzugt, und die Molekülstruktur ist in diesem Falle pyramidal. (1) ist leicht zur Hexahydroxy-Verbindung,  $F_p = 335^\circ\text{C}$  (Zers.), entmethylierbar.

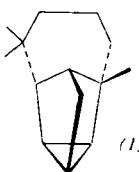


Reduktion von (2) gibt 6,6'-Dimethyl-3,3',4,4'-tetramethoxydiphenylmethan und hat demnach die angegebene Konstitution. Kondensation von (2) mit Veratrol liefert in guter Ausbeute (1), Kondensation mit 2-Methylanisol ein unsymmetrisch substituiertes Cyclotribenzyl,  $F_p = 199^\circ\text{C}$ . Kon-



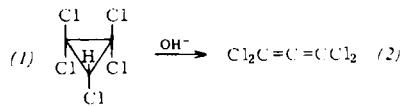
densation von  $\text{CH}_2\text{O}$  mit 2-Äthoxyanisol, 1,2-Diäthoxybenzol und Dioxymethylenbenzol führt zu (1)-analogen Verbindungen. / Chem. and Ind. 1963, 823 / -Ma. [Rd 625]

**Die Konstitution von Longicyclen**, dem ersten tetracyclischen Sesquiterpen, ermittelten U. R. Nayak und S. Dev. Aus indischem Terpentinöl (aus *Pinus longifolia Roxb.*) wurde neben der Hauptkomponente Longifolen ein weiteres, völlig gesättigtes Sesquiterpen, Longicyclen (1),  $C_{15}\text{H}_{24}$ ,  $K_p = 82^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4888$ ,  $[\alpha]_D = +33,6^\circ$ , isoliert. Auf Grund von PMR-, UV- und IR-Spektrum, der gelben Farbreaktion mit  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$



(Nachweis eines 3-gliedrigen Ringes), Molrefraktion und der teilweisen Isomerisierung zu Isolongifolen und (+)-Longifolen mit Cu(II)-Acetat in siedender Essigsäure wird Longicyclen die Konstitution (1) zugeordnet. / Tetrahedron Letters 1963, 243 / -Ma. [Rd 632]

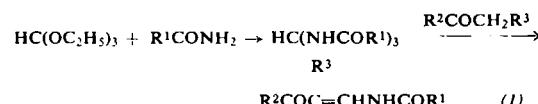
**Tetrachlorallen aus Pentachlor-cyclopropan**, (1), erhielten S. W. Tobey und R. West in 90 % Ausb. beim Behandeln von (1) mit konz. wäßriger KOH. (1) konnte aus Na-Trichloracetat und Trichloräthen in Dimethoxyäthan in 25 % Ausb.



als farblose Flüssigkeit,  $K_{p,1} = 55,5 \cdot 56^\circ\text{C}$  erhalten werden; Destillation bei Normaldruck ergibt  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_3$ . Tetrachlorallen, (2), tränkreizende Flüssigkeit vom  $K_p = 128$  bis  $129^\circ\text{C}$ , zeigt IR-Banden bei  $1055\text{ cm}^{-1}$  (Allen =  $\text{C}=\text{C}=$ ) und  $752\text{ cm}^{-1}$  (=  $\text{CCl}_2$ ). / 144. Meeting, Amer. chem. Soc. 1963, 5 M / -De. [Rd 666]

**Fluor- und Difluor-benzodicarbonsäuren** wurden in einer einstufigen Reaktion in 80 % Ausbeute von G. Valkanas und H. Hopf synthetisiert. Fluor-Xylole werden bei  $200^\circ\text{C}$  unter Druck mit der stöchiometrischen Menge Salpetersäure oxydiert, wobei der Benzolkern nicht nitriert wird. Die halbstöchiometrische Menge Salpetersäure ergibt Fluortoluolcarbonsäuren in ausgezeichneter Ausbeute. Hergestellt wurden alle möglichen Stellungsisomeren der monofluorierten o-, m- und p-Benzodicarbonsäuren sowie 3,6-Difluorphthaläsure, 2,5-Difluorisophthalsäure und 2,5-Difluorterephthalsäure. / J. chem. Soc. (London) 1963, 3475 / -Re. [Rd 680]

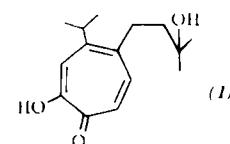
**Synthese und Reaktionen von Trisacylamino-methanen** untersuchten H. Bredereck, F. Effenberger und H. J. Treiber. Orthoameisensäure-äthylester und Carbonsäureamide geben in siedendem Toluol unter Säurekatalyse Trisacylamino-methane, wobei aliphatische Carbonsäureamide glatter reagieren (Ausb. ca. 80–90 %). Trichloracetamid reagiert nicht, p-Nitrobenzamid schlecht. Die höheren Trisacylamino-methane setzen sich bei  $150$ – $200^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Säure mit aromatischen Ketonen zu ( $\beta$ -Acylaminovinyl)-phenylketonen um, die ihrerseits mit Formamid, Formamidinacetat oder dem beim Erhitzen entstehenden  $\text{NH}_3$  Pyrimidine geben, wenn  $R^2$  in (1) keine elektronen-abziehende Wirkung hat.



Mit Guanidincarbonat kann man von (1) zu 2-Aminopyrimidinen, mit Hydrazin zu Pyrazolen gelangen. / Chem. Ber. 93, 1505 (1963) / -Ma. [Rd 687]

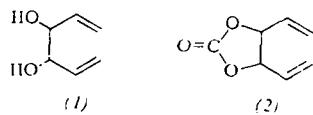
**S-phosphorylierte Thiole**, eine neue Klasse energiereicher Verbindungen, können nach S. Åkerfeldt auf einem neuen Syntheseweg – Alkylierung des  $\text{SPO}_3^{3-}$ -Ions durch substituierte Alkylhalogenide – in hoher Ausbeute erhalten werden. Die als Li- oder Li/Na-Salze abgeschiedenen S-phosphorylierten Thiole (bis zu 95 % Ausb.) wurden der Hydrolyse unterworfen, bei der die S-P-Bindung erst durch Erwärmen in Mineralsäure (z. B. 1 n HCl,  $100^\circ\text{C}$ ) gespalten wird und die auch enzymatisch, z. B. durch Enzyme aus menschlichen Erythrocyten, möglich ist. Diese spalten z. B. Cysteamin-S-phosphat in Cysteamin und Orthophosphat. Unter den synthetisierten Verbindungen besitzen S-(2-Dimethylamino-1-methyl-äthyl)-, S-(2-Guanidinoäthyl)- und S-(3-Guanidinopropyl)-phosphorothioat Strahlenschutzwirkung. S-phosphorylierte Thiole können als Phosphorylierungs-Reagentien sowie als Zwischenprodukte zu Thiolen (hohe Ausbeuten) dienen; die Verbindungen sind biochemisch interessant. / Svensk kem. Tidskr. 75, 4 (1963) / -De. [Rd 691]

**Hydronootkatinol**, ein neues Tropolon, isolierten E. Zavarin und J. Bicho aus dem Kernholz von *Cupressus lindleyi Klotsch*. Die Struktur von Hydronootkatinol, (1), wurde auf Grund der IR-, UV- und NMR-Spektren aufgestellt und durch Synthese (Hydratation der Doppelbindung von Nootkatin durch starke Mineralsäuren) bewiesen. Neben (1) wurden die Tropolon-Derivate  $\beta$ -Thujaplicin, Nootkatin und



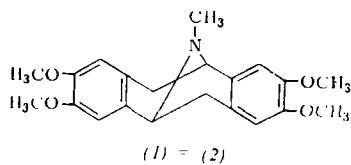
Carvacral in *C. lindleyi* gefunden. (1) ist der einzige bisher isolierte Tropolon-sesquiterpenalkohol. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 10 D / -De. [Rd 668]

**Die Synthese von 4,5-Dihydro-oxepin und 1,2-Divinyl-äthylenoxyd** beschreibt *R. A. Braun*. Bimolekulare Reduktion von Acrolein mit Zn-Cu-Legierung und Essigsäure in Tetrahydrofuran oder Dioxan gibt in 90 % Ausb. Hexadien-(1,5)-diol-(3,4),  $K_{p0,2}$  55 °C, das mit Diäthylcarbonat/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sym. Divinyläthylencarbonat (2),  $K_{p0,2}$  64 °C (74 %) übergeht. Pyrolyse von (2) bei 200–210 °C in Gegenwart von LiCl liefert 4,5-Dihydrooxepin (3),  $K_p$  108 °C, und sym. Divinyläthylenoxyd (4),  $K_p$  108 °C,  $F_p$  35 °C, die gaschromatographisch trennbar sind. (4) liegt wahrscheinlich in der



trans-Form vor. IR-, UV- und NMR-Spektren stehen mit der angenommenen Konstitution in Einklang. Die säurekatalysierte Hydrolyse von (3) führt, wahrscheinlich über Adipinaldehyd, zu Cyclopenten-(1)-carboxaldehyd. / *J. org. Chemistry* 28, 1383 (1963) / --Ma. [Rd 676]

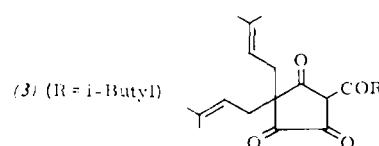
**Die Konstitution des Alkaloids Argemonin**, das ein neues, in der Natur noch nicht gefundenes Ringsystem enthält, klärten *F. R. Stermitz, Shio-w Yueh Lwo* und *G. Kallos* auf. Die auf Grund von Abbauversuchen für (–)-Argemonin (1), das in *Argemone manita* subspec. *rotundata* (*Rybd.*) *G. B. Ownb.*



zusammen mit Norargemonin und Bisnorargemonin vorkommt, angenommene Konstitution eines Tetramethoxy-aporphins war mit den UV-Spektren dieser Alkaloide nicht vereinbar. Die physikalischen Eigenschaften sowie das Verhalten beim chemischen Abbau gleichen denen von N-Methylpavin (2), das durch Reduktion von Papaverin mit Sn/HCl erhalten wurde. (1) und (2) geben nach der gleichen Reaktionsfolge 2,3,8,9-Tetramethoxy-5,6-dihydrobenzo-[a,e]-cycloocten,  $F_p$  156 °C, und sind UV- wie IR-spektroskopisch identisch. Damit ist erstmals das Vorkommen eines natürlichen Tetrahydrodibenzo-cycloocten-Systems mit einer N-Brücke nachgewiesen. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1551 (1963); vgl. auch *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1022 (1963) / --Ma. [Rd 675]

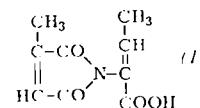
**Enniatin A, (1)**, ein mikrobiologisch aktives Stoffwechselprodukt von *Fusarium oxysporum* Schlecht, das bereits vor 15 Jahren isoliert wurde, haben *P. Quitt, R. O. Studer* und *K. Vogler* synthetisiert und bewiesen, daß (1) ein cyclisches Hexadepsipeptid ist, das alternierend N-Methyl-L-isoleucin, (2), und D- $\alpha$ -Hydroxy-isovaleriansäure, (3), enthält. (1), C<sub>36</sub>H<sub>63</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>,  $F_p$  = 122–124 °C,  $[\alpha]_D^{25} = -94,5^\circ$  (c = 0,74; Chlf.), wurde durch Carbobenzoylierung von (2), Umsetzung mit Benzolsulfochlorid/Pyridin und dem t-Butylester von (3) zu Carbobenzoxy-N-Methyl-L-isoleucyl-D- $\alpha$ -oxy-isovaleriansäure-t-butylester, Überführen in die freie Säure (4), Entfernen der Schutzgruppe zu (5) und Reaktion von (4) und (5) zum Tetrapedopeptidsäureester und dessen Reaktion mit Carbobenzoxy-Didepsipeptidsäure zum geschützten Hexadepsipeptid und dessen Ringschluß in 36 % Ausbeute erhalten. / *Helv. chim. Acta* 46, 1715 (1963) / --De. [Rd 692]

**Die Darstellung der Hopfeninhaltsstoffe Hulupon und Cohulupon** gelang *D. Wright* durch Oxydation von Lupulon, (1), und Colupulon, (2), beim Schütteln der methanolischen (1)- bzw. (2)-Lösung mit Natriumsulfit oder Ascorbinsäure in O<sub>2</sub> bis zur beendeten O<sub>2</sub>-Aufnahme. Hulupon, (3),



C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>,  $K_{p10-4}$  = 110 °C (Bad),  $\lambda_{\max}$  (E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup>) = 280 m $\mu$  (268) (angesäuertes Äthanol), 255 (446) und 325 m $\mu$  (299) (in Äthanol) und Cohulupon, (4), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, gelbes Öl,  $K_{p10-4}$  = 100 °C (Bad),  $\lambda_{\max}$  (E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup>) = 280 m $\mu$  (276) (in angesäuertem Äthanol), 255 (401) und 325 m $\mu$  (274) (in alkal. Äthanol), Na-Salz vom  $F_p$  = 115–120 °C. Beide bilden mit o-Phenyldiamin Chinoxaline (3): C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gelbe Prismen,  $F_p$  = 108–110 °C; (4): C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·0,5 H<sub>2</sub>O,  $F_p$  = 107 °C). Die Struktur (3) wurde durch Synthese (Alkylierung von 3-Isovaleryl-5(3-methylbut-2-enyl)cyclopentan-1,2,4-trion) bewiesen. / *J. chem. Soc. (London)* 1963, 1769 / --De. [Rd 645]

**Pencolid, ein Metabolit von Penicillium Multicolor** Grigorieva-Manilova und Poradielova, konnte aus der Kulturlösigkeit des Penicillium-Stammes von *J. H. Birkinshaw, M. G. Kalyanpur* und *C. E. Stickings* isoliert werden. Pencolid (1), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>, farblose Rosetten,  $F_p$  = 135,5 °C, im Hochvakuum bei 110 °C sublimierbar, bildet mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> eine Methoxyverbindung,  $F_p$  = 119–120 °C und einen p-Nitrobenzylester, glitzernde Platten,  $F_p$  = 105 °C. Alkalische Hydrolyse ergab NH<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Oxobuttersäure, Itaconsäure, Mesacon-



säure und Citronensäure. Abbauversuche und die NMR-Untersuchung von *J. K. Sutherland* führten zur Formulierung von (1) als 2-Citraconimidobut-2-ensäure / *Biochem. J.* 86, 237, 243 (1963) / --De. [Rd 646]

**Inkorporation von Nucleotiden in Aminosäuretransfer-RNA** untersuchten *J. L. Starr* und *D. A. Goldthwait* mit *D. A. Anthony* und *D. S. Kerr*. Aus Kaninchenmuskelextrakten konnte ein Enzym gewonnen werden, das beim Einbau von Adenosin-5'- und Cytidin-5'-monophosphat-Einheiten (AMP und CMP) in die terminale Position von Aminosäuretransfer-RNA (aus Hefe) beteiligt ist. CTP konkurriert hemmend beim AMP-Einbau, während ATP den CMP-Einbau stimuliert. p-Hydroxy-mercuribenzoat stimuliert stärker den AMP- als den CMP-Einbau. Die Entfernung terminaler AMP der Transfer-RNA wird durch das Enzym in Gegenwart von organischem Pyrophosphat katalysiert. / *J. biol. Chemistry* 238, 682, 690 (1963) / --De. [Rd 644]

**Glycin-Analoga des Bradykinins** stellen *M. Bodanszky, J. T. Sheehan, M. A. Ondetti* und *S. Lande* nach der p-Nitrophenylester-Methode her; bei Gegenwart einer ungeschützten OH-Gruppe (Serin) wurde jedoch N-Äthyl-5-phenylisoxazolium-3'-sulfonat als Kondensationsmittel benutzt. Die Prüfung der relativen biologischen Aktivität von Bradykinin, (1), im Vergleich zu den synthetisierten Analoga 7-Glycin-(1), (2), 6-Glycin-(1), (3), t-Arginyl-heptaglycyl-L-arginin, (4), und dem Dekapeptid 7-Glycin-kallidin, (5), zeigte, daß bei Ersatz des Serins durch Glycin, [(3)], annähernd die Aktivität von (1) erhalten bleibt, das Dekapeptid (5) noch 1/4 bis volle, (2) nur noch 1/100 und (4) gar keine (1)-Aktivität mehr besitzt. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 991 (1963) / --De. [Rd 638]