

urements of thermic effects of the order of 0.005 joule, corresponding to temperature differences of 10^{-4} of a degree. Heats of mixing have been measured for the system hexadecane-hexane, the results of which are highly satisfactory.

Institut de Chimie
de l'Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. H. CARROLL & J. H. MATHEWS, J. Amer. chem. Soc. *46*, 30 (1934).
 [2] CH. G. BOISSONNAS & M. CRUCHAUD, Helv. *27*, 994 (1944).
 [3] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *69*, 949 (1950).
 [4] D. S. ADCOCK & M. L. MCGLASHAN, Proc. Roy. Soc. [A] *226*, 266 (1954); J. A. LARKIN & M. L. MCGLASHAN, J. chem. Soc. *1961*, 3425.
 [5] TH. HOLLEMAN, Physica *31*, 1, 49 (1965).
 [6] J. H. VAN DER WAALS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *68*, 181 (1949); *70*, 101 (1951); *idem*, Thesis 1950, University of Groningen.
 [7] M. L. MCGLASHAN & K. W. MORCOM, Trans. Faraday Soc. *57*, 588 (1961).

99. Zur Kenntnis des Fuerstions; Synthesen alkylsubstituierter Phtalsäuren

von J. S. Scarpa [1], M. Ribi [2] und C. H. Eugster¹⁾

(22. XII. 65)

In Fortführung von strukturellen Untersuchungen an neuen chinoiden Blattfarbstoffen [3] haben wir die während einiger Jahre aus äusseren Gründen unterbrochenen Arbeiten an *Fuerstion* wieder aufgenommen. Mit *Fuerstion*²⁾ bezeichnen wir einen sehr labilen Blattfarbstoff, den wir 1951 in der ostafrikanischen Labiate *Fuerstia africana* T. C. S. FRIES entdeckt und in reinem Zustand isoliert hatten [4]. Die damals aus zahlreichen Verbrennungsanalysen abgeleitete Summenformel $C_{20}H_{26}O_3$ war wegen der ausgeprägten Neigung des Pigmentes, bei der Kristallisation die verschiedenartigsten Lösungsmittel im Kristallgitter einzuschliessen, nicht völlig gesichert. Die diterpenoide Formel konnte jetzt durch chemische Abbaureaktionen und Massenspektren bestätigt werden.

Fuerstion ist gegenüber nucleophilen und elektrophilen Reagentien ungewöhnlich labil; beispielsweise tritt Umwandlung in verschiedene Produkte schon beim Kontakt mit Kieselgel oder mit wasserfreiem Magnesiumsulfat ein³⁾. Die Struktur solcher Umwandlungsprodukte wird Gegenstand späterer Arbeiten sein. Die Labilität des *Fuerstions* ist der Grund, weshalb bisher keine einfachen funktionellen Derivate hergestellt

¹⁾ Autor, an den diese Arbeit betreffende Korrespondenz zu richten ist.

²⁾ Da *Fuerstion* kein typisches Chinon ist, wird der von uns in den ersten Arbeiten verwendete Name «*Fuerstiachinon*» sinngemäss abgeändert.

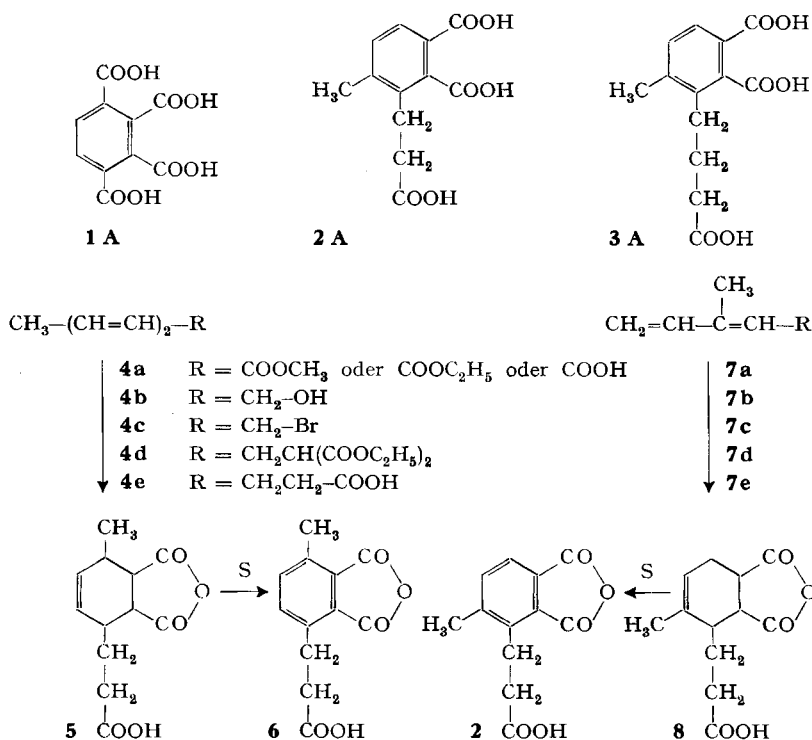
³⁾ Kristallisiertes *Fuerstion* wurde aus Gründen der Vorsicht stets in kleinen Portionen in evakuierten Ampullen aufbewahrt. Trotz dieser Vorsichtsmassnahme erlitten wir Materialverluste durch spontane Zersetzung einzelner Chargen.

werden konnten. Eine Ausnahme bildet wahrscheinlich der früher beschriebene grüne Kupferkomplex.

In dieser Arbeit seien die Ergebnisse der vor etlichen Jahren ausgeführten drastischen Salpetersäureoxydation an Fuerstion beschrieben sowie die in neuerer Zeit durchgeführten Synthesen [1] [2], welche zur Identifikation der früher erhaltenen Tricarbonsäuren notwendig waren. Eine Wiederholung des oxydativen Abbaus an Fuerstion war wegen Materialmangels nicht möglich.

Fuerstion löst sich in konzentrierter Salpetersäure unter Entfärbung auf. Erhitzt man solche Lösungen bis zur Beendigung der hauptsächlichsten Entwicklung von nitrosen Gasen, so erhält man nach dem Eindampfen ein Gemisch verschiedener Carbonsäuren. Wir konnten daraus *Mellophansäure 1A* (als Tetramethylester) sowie die beiden Phtalsäurederivate **2A** und **3A** in Form ihrer gut kristallisierten und im Vakuum sublimierbaren Anhydride isolieren: Anhydrid von **2**, $C_{12}H_{10}O_5$, Smp. 171–171,5°, und Anhydrid von **3**, $C_{13}H_{12}O_5$, Smp. 111,5–112°. Vermutlich enthalten die Mutterlaugen noch andere Carbonsäuren, die wir aber bisher nicht rein dargestellt haben.

Formelschema 1



Genauer untersucht wurde das in grösserer Menge erhaltene Anhydrid von **2A**. Ein genetischer Zusammenhang mit der Mellophansäure kam von vornherein in Frage, so dass wir aus den sehr typischen UV.-Spektren (vgl. Tab. 1 und 2) auf ein Methylsubstituiertes Phtalsäureanhydrid schlossen. Das Fehlen von optischer Aktivität

sowie eine später zur Kontrolle aufgenommene Mikro-NMR.-Aufnahme⁴⁾ bestätigten die Abwesenheit von Alkylverzweigung in der carboxyl-substituierten Seitenkette sowie die Anwesenheit der ar. CH_3 -Gruppe. Bei Berücksichtigung dieser Fakten zogen wir von vornherein eine 1,2,3,4-Substitution am Benzolkern in Betracht⁵⁾, so dass

Tabelle 1. *UV.-Spektren von substituierten Phthalsäureanhydriden*
(in Äther; Angaben in nm (log ϵ))

	216 (4,65)	255 (3,59)	308 (3,62)	320 (3,62)
	225 (4,70)	265 (3,69)	314 (3,68)	326 (3,71)
	228 (4,38)	267 (3,47)	~291 (3,17)	302 (3,07)
	218 (4,81)	256 (3,70)	307 (3,71)	317 (3,72)
	222 (4,57)	260 (3,68)	301 (3,53)	310 (3,53) (Abbau)
	221 (4,56)	260 (3,68)	301 (3,50)	311 (3,51) (Synthese)
	222 (4,60)	260 (3,82)	301 (3,59)	310 (3,57)
	220 (4,60)	263 (3,66)	300 (3,54)	310 (3,57)
	222 (4,59)	262 (3,74)	302 (3,57)	311 (3,59)
	220 (4,60)	260 (3,69)	300 (3,55)	310 (3,58)

⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. KORTE, damals SHELL-Grundlagenforschung, Schloss Birlinghoven, für die Ermöglichung einer Mikro-NMR.-Aufnahme bei 25 MHz.

⁵⁾ Eine 1,2,4,5-Substitution kann aus UV-spektroskopischen Gründen ausgeschlossen werden, vgl. z. B. Kurve 3, Fig. 1, sowie Tabelle 1.

Tabelle 2. Vergleich von physikalischen Daten

Verbindung	Smp.	IR.-Banden (cm ⁻¹) (KBr)	λ_{max} UV. (nm) (Äther)	NMR. (δ)	
				CH ₃	Ar-H
Anhydrid 2A	171–171,5°	1845/1770/1711	222	/260/301/310	
3A	111,5–112°	1848/1761/1730	222	/260/301/310	
6	176–177°	1845/1764/1709	218	/256/307/317	
2	173–173,5°	1843/1770/1711	221	/260/301/311	2,59 s
17	145–147°	1838/1770/1710	220	/263/300/310	2,73 s

NMR. 2 A -trime- thylester: (Abbau)	2,40 s (CH ₃),	7,24 d } 7,78 d }	(2 H ar.)	2,72 m (4 H),	3,70 s (OCH ₃)	(CDCl ₃)
					3,95 s (OCH ₃)	
					3,86 s (OCH ₃)	
2 -trime- thylester: (Synthese)	2,40 s	7,24 d } 7,78 d }	(J=8 Hz)	2,72 m	3,70 s	(CDCl ₃)
					3,95 s	
					3,86 s	

Formelschema 2

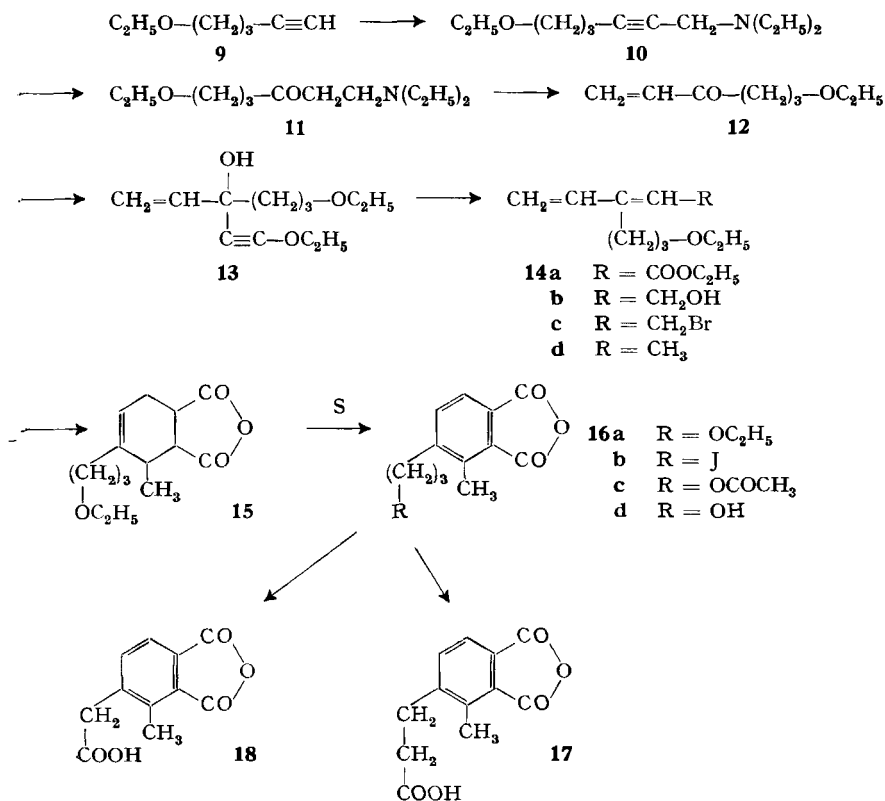
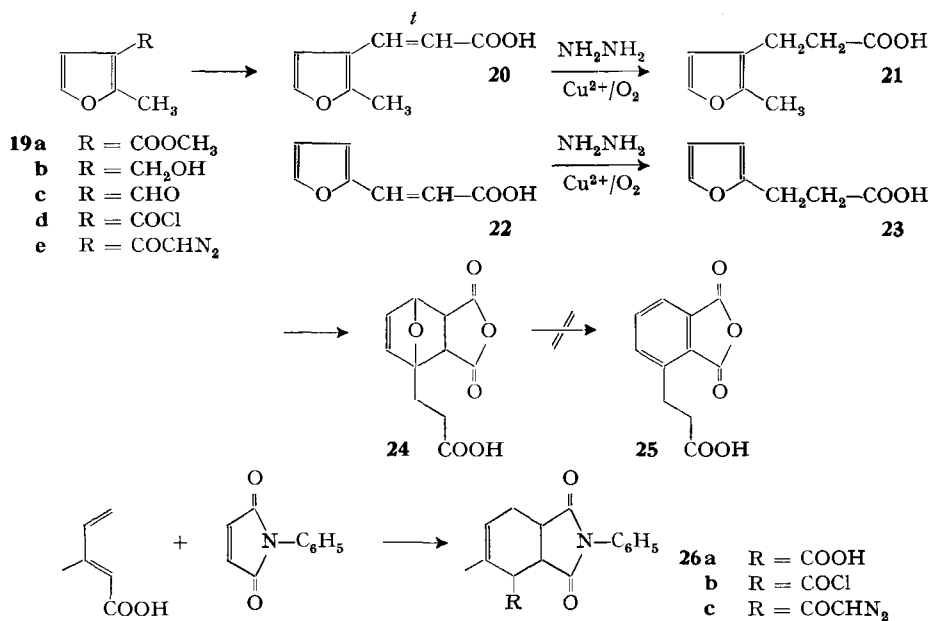


Tabelle 3. UV.-Spektren von substituierten Butadienen

	λ_{max} (nm)	log ϵ	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	253	4,26	(Äthanol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	230	4,30	(Äthanol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	246	4,24	(Äther)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	229	4,31	(Äthanol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	229	4,21	(Äthanol)

Formelschema 3



für die Struktur der C₁₂-Abbausäure zwischen den Formeln **2**, **6** und **17** zu entscheiden war. Dies wurde durch Synthese dieser drei Anhydride auf eindeutigem Weg erreicht, und damit war die Struktur der Abbausäure **2A** gesichert. Zu diesem Behuf wurden die substituierten Diene **4 e** [5], **7 e** und **14 d** auf den angegebenen Wegen über konventionelle Schritte hergestellt. Es sind dazu nur wenige Bemerkungen notwendig: Die Dien-Additionen mit Maleinsäureanhydrid verliefen ohne Schwierigkeiten. Die Tetrahydrophthalensäureanhydride **5**, **8** und **15** liessen sich durch Erhitzen mit Schwefel gut dehydrieren. Bei der Darstellung von **14 d** konnte der direkte Umsatz an **12** mit Äthylentriphenylphosphoran nach WITTIG nicht realisiert werden, deshalb wurde der Um-

weg über **13** und **14a, b, c** eingeschlagen. Die Reduktion des sehr empfindlichen Halides **14c** gelang glatt mittels LiAlH_4 in Äther. Aus den UV.-Daten der Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass der bathochrome Effekt des Halogenatoms am Diensystem **14c** nicht weniger als 17 nm beträgt! Die in Analogie zum Fuerstion durchgeführte Oxydation von **16a** mittels HNO_3 lieferte anstelle der erwarteten Phenylpropionsäure **17** hauptsächlich deren niedrigeres Homologe **18**, ein Hinweis darauf, dass die abzubauenende Seitenkette in Stellung 3 offenbar stärker geschützt ist als in Stellung 4 der Phtalsäure. Deshalb musste die Äthergruppe in **16a** gespalten werden ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KJ}$ nach [6]). Das erhaltene kristalline Halid **16b** wurde darauf *via* Acetat in den Alkohol **16d** verwandelt, welcher anschliessend mittels $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ aq. die gewünschte Säure **17** ergab.

Eine andere Synthese von **17** wurde durch DIELS-ALDER-Addition von Maleinsäureanhydrid an die synthetisierte 3-(2-Methyl-3-furyl)-propionsäure **21** versucht, doch konnte am (vermutlich uneinheitlichen) Additionsprodukt keine Aromatisierung erreicht werden. Mit der α -Furylpropionsäure **23** wurde das kristalline Addukt **24** erhalten, doch misslang auch hier die Aromatisierung zur entsprechenden Phtalsäure **25**.

In diesem Zusammenhang sei die erfolgreiche Anwendung der *Diimid-Reduktionsmethode* [7] auf Furylacrylsäuren erwähnt. Bekanntlich ist es trotz verschiedener

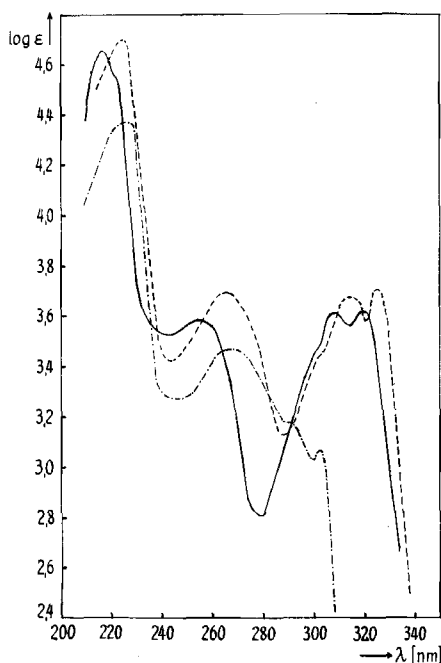


Fig. 1. UV.-Spektren (in Äther) von:

3,6-Dimethylphtalsäureanhydrid: ———
 3,4-Dimethylphtalsäureanhydrid: - - - - -
 4,5-Dimethylphtalsäureanhydrid: ······

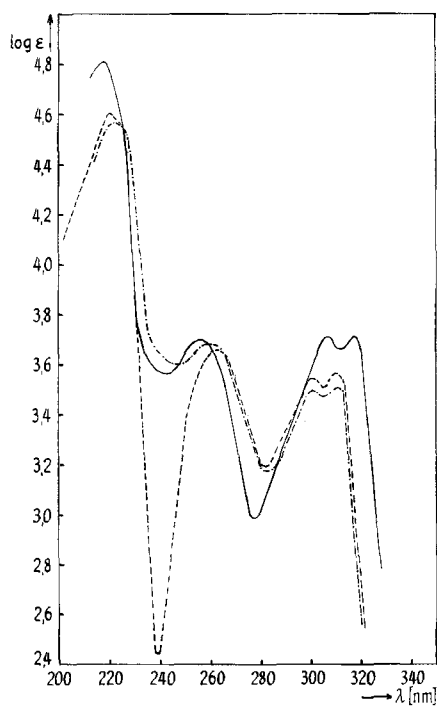


Fig. 2. UV.-Spektren (in Äther) von

6: ——— 2: - - - - - 17: ······

in der Literatur angegebener Methoden nicht immer leicht, mit dem Furankern konjugierte Doppelbindungen in Seitenketten selektiv zu hydrieren (vgl. die Literaturzusammenstellung [8]). Wir fanden die experimentell einfach durchzuführende Reduktion mit der Kombination NH_2NH_2 , Cu^{2+} , O_2 als durchaus brauchbar: bei **20** wurden reproduzierbare Ausbeuten von 45–50% an **21** erhalten, und bei **22** solche von 29–35% an **23**. Zweifellos wird sich diese Methode noch wesentlich verbessern lassen.

Der Vergleich der physikalischen Daten des Anhydrides der Abbausäure **2A** mit denjenigen der Syntheseprodukte **2**, **6**, **17** und **18** (vgl. Tab. 2 und Fig. 2) ergibt, dass trotz des etwas höheren Schmelzpunktes des Anhydrides der Säure **2** die Struktur **2A** für die C_{12} -Abbausäure feststeht. Die viel tiefer schmelzende homologe C_{13} -Abbausäure **3A** ist von uns nicht mehr synthetisiert worden. Ihre Struktur folgt mit Gewissheit aus Analysen, UV.- und IR.-Spektren in Analogie zu **2A**. Leider konnte kein NMR.-Spektrum mehr davon aufgenommen werden.

Mit der Strukturaufklärung der Abbaucarbonsäuren **1A**, **2A** und **3A** sind 13 der insgesamt 20 C-Atome des Fuerstions erfasst worden. Die γ -substituierte Buttersäure in **3A** muss demnach durch Abbau einer längeren Seitenkette in Fuerstion oder einem seiner Umlagerungsprodukte entstanden sein. Weitere Oxydation an **3A** gibt **2A** und **1A**. Die Phtalsäure-Gruppierung verrät den Anschluss des chinoiden Teiles im Fuerstion. Es darf auch angenommen werden, dass im Fuerstion, bzw. in seinen Umlagerungsprodukten, ein 1,2,3,4-tetrasubstituierter Kohlenstoffsechsring enthalten ist. Weitere Schlüsse können nicht gezogen werden, da die Salpetersäureoxydation am Fuerstion zweifellos mit einer Umlagerung verbunden ist.

Die Autoren danken Herrn P. R. O. BALLY, Genf, für seine unermüdliche Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials. Für finanzielle Unterstützung sind wir der GEIGY-JUBILÄUMSPENDE und dem ANNA-FEDDERSEN-WAGNER-FONDS an der Universität Zürich sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 2378) zu Dank verpflichtet. Herrn H. FROHOFER und Mitarbeiterinnen danken wir für Analysen und IR.-Spektren.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen: UV.-Spektren wurden an BECKMAN-DK2- und an UNICAM-SP-500-Spektrophotometer (mit Prisma aus synthetischem Quarz); IR.-Spektren an einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21 mit NaCl-Optik; NMR.-Spektren, sofern nicht anders angegeben, an einem VARIAN-A-60-Spektrometer mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen; Resonanzpositionen sind in δ (ppm) angegeben. Zur Chromatographie diente Silicagel MERCK (0,05–0,2 mm). Smp. sind unkorrigiert.

1. Abbau von Fuerstion mit Salpetersäure. – In 50 ml HNO_3 (65-proz., $d = 1,39$, analyserein) in einem 250-ml-Rundkolben wurde 1,002 g Fuerstion in kleinen Portionen eingetragen und bis zur Auflösung geschüttelt. Hierauf wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht (Ölbadtemperatur 155°). Nach weiteren 5 Std. kochen wurde die Salpetersäure abdestilliert (Temperatur des Ölbades zuletzt 180°). Zum Kolbenrückstand wurden 10 ml Wasser gegeben und hierauf destilliert. Dies wurde solange wiederholt, bis keine nitrosen Gase mehr ins Destillat übergingen. Nach Trocknen des Rückstandes im Vakuum und Aufnehmen in Äthanol wurde mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Die ätherleichtlöslichen Anteile wurden im liegenden Rohr sorgfältigst destilliert und redestilliert. Es wurden erhalten: Fr. 1, Sdp. $112\text{--}115^\circ/10^{-4}$ Torr (186 mg); Fr. 2, Sdp. $125\text{--}135^\circ/10^{-4}$ Torr (402 mg).

Nach Zugabe einiger Tropfen Methanol schieden sich aus Fr. 2 beim Stehen bei 0° 58 mg *Mellyphansäure-tetramethylester* aus. Nach mehrfachen Umkristallisationen aus Äther-Petroläther und Aceton-Petroläther und nach Vakuumsublimation lange, dünne farblose Nadeln, Smp. 125--

125,5°. Misch-Smp. mit einer authentischen Probe: keine Depression; ebenfalls Identität der IR.-Spektren in CCl_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$	Ber. C 54,19	H 4,55	O 41,25	OCH_3 40,01%
(310,25)	Gef. „ 54,26	„ 4,56	„ 40,85	„ 40,12%

Fr. 1 wurde in 10 ml Äthanol mit 2,5 ml 1N NaOH auf dem Wasserbad verseift; Äquivalentgewicht gefunden 115. Nach Isolierung der Säure wurde diese mit Essigsäureanhydrid erhitzt und darauf im liegenden Rohr destilliert. Die bei ca. 130° Badtemperatur (0,01 Torr) erhaltene kristalline Fraktion wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert und erneut im Vakuum sublimiert (110–125°/0,001 Torr), wobei etwas leicht sublimierbare Anteile und später nachkommendes Öl abgetrennt wurden. Nach erneuter Kristallisation aus Tetrahydrofuran-Petroläther klare, durchsichtige Prismen von **2A-Anhydrid**, Smp. 171–171,5°. Beim Trocknen im Vakuum Zerfall zu weissem Pulver.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (234,20)	Ber. C 61,54	H 4,30%	Gef. C 61,45	H 4,53%
---	--------------	---------	--------------	---------

Trimethylester von 2A: 10 mg Anhydrid **2A** wurden mit 1 ml absolutem Methanol gekocht und anschliessend mit ätherischer Diazomethanlösung nachverestert. Der Trimethylester wurde im Kugelrohr bei ca. 120°/0,01 Torr (Badtemp.) destilliert. Gef. Molekel-Ion bei 294 *m/e*. NMR. (CDCl_3): 2,40 s (3 H) ar.- CH_3 ; ca. 2,70 *m* (4 H), A_2B_2 -System $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; 3,70 s, 3,86 s, 3,95 s, je 3 Ester- CH_3 ; 7,24 *d* und 7,78 *d* ($J=8$ Hz) (2 H), *AB*-System der *ortho*-Ar-H.

Die von Mellophansäureester befreite Fraktion 2 (345 mg) wurde mit 4,5 ml 1N NaOH in 10 ml Äthanol auf dem Wasserbad verseift. Äquivalentgewicht gefunden 118. Nach Isolierung der Säure wurde sie mittels Essigsäureanhydrid ins Anhydrid übergeführt und dann im liegenden Rohr destilliert. Man erhielt bei 100–110°/0,001 Torr farblose Nadeln, hierauf bei etwas höherer Temperatur im gleichen Vakuum ein langsam erstarrendes Öl. Destillat und Sublimat wurden mit wenig trockenem Tetrahydrofuran herausgelöst und die Lösung von schwerlöslichen Anteilen abfiltriert. Nach Abblasen des Tetrahydrofurans löste man den Rückstand in Äther und versetzte die Lösung mit dem doppelten Volumen Petroläther. Es fiel ein Öl aus, welches rasch durchkristallisierte. Nach Waschen mit eiskaltem Äther und erneuter Sublimation fast farbloses Anhydrid, noch mit etwas Öl vermischt; nach erneuter Kristallisation aus Tetrahydrofuran-Petroläther und Aceton-Petroläther, lange seidige Nadeln von **3A-Anhydrid**. Ausbeute 22 mg; Smp. 111,5–112°. Zur Analyse wurde resublimiert: unveränderter Smp.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$	Ber. C 62,90	H 4,87	C-Methyl nach KUHN-ROTH 6,03%
(248,23)	Gef. „ 62,95	„ 5,16	„ „ „ 4,38%

2. Dimethylphtalsäureanhydride. – *3,4-Dimethylphtalsäureanhydrid* [9]: aus 1,2-Dimethylbutadien und Maleinsäureanhydrid; Dehydrierung des Zwischenproduktes mittels Pd-Mohr in *p*-Cymol, Reinigung durch Umkristallisationen aus Aceton-Petroläther und Hochvakuumsublimation. Smp. 125°. IR. (KBr): 1845/~/1776/1757 cm^{-1} . – *3,6-Dimethylphtalsäureanhydrid* [10]: analog wie oben aus 2,4-Hexadien, Smp. 142–142,5°. IR. (KBr): 1852/1764 cm^{-1} . – *4,5-Dimethylphtalsäureanhydrid* [11]: analog wie oben aus 2,3-Dimethylbutadien, Smp. 205°. IR. (KBr): 1859/1773 cm^{-1} .

3. 3-Methyl-6-(2'-carboxyäthyl)-phtalsäureanhydrid 6. – *Synthese von 5*: 285 mg **4e** [5] reagierten mit 199 mg Maleinsäureanhydrid in Benzol nach 14 h zu **5**. Nach Umkristallisation aus Aceton-Petroläther, farblose Kristalle, Smp. 185°, Ausbeute 84%. IR. (KBr): 1842/1770/1698 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (238,23)	Ber. C 60,50	H 5,92%	Gef. C 59,85	H 5,72%
---	--------------	---------	--------------	---------

Methylester von 5 (mittels CH_2N_2 hergestellt): Smp. 127° (aus Aceton-Petroläther).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (252,26)	Ber. C 61,89	H 6,39%	Gef. C 62,26	H 6,47%
---	--------------	---------	--------------	---------

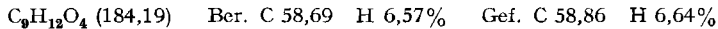
Dehydrierung von 5 zu 6: 240 mg **5** wurden mit 70 mg Schwefel innig gemischt und im Ölbad erhitzt. Bei 210° begann die Schwefelwasserstoffabscheidung. Man hielt 5½ Std. auf 220–225°. Nach Abkühlen wurde der Rückstand mit Aceton extrahiert und das nach dem Eindampfen gewonnene Anhydrid im Vakuum destilliert (165–170° Badtemp./0,01 Torr). Nach mehreren Umkristallisationen aus Aceton-Petroläther, Smp. 176–177°. Ausbeute 45%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (234,20)	Ber. C 61,54	H 4,30%	Gef. C 61,63	H 4,63%
---	--------------	---------	--------------	---------

4. 4-Methyl-3-[2'-carboxyäthyl]-phtalsäureanhydrid 2. – 16,9 g Äthylester von **7a** [12] wurden bei –20° mittels LiAlH_4 in Äther auf übliche Weise reduziert. Nach Zugabe von Essig-

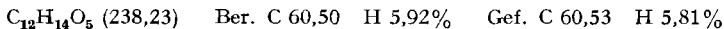
ester und Ammoniumchloridlösung wurde gründlich mit Äther extrahiert, die vereinigten Auszüge mit Sole gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und eingedampft. Der *Alkohol 7b* wurde als farbloses Öl, Sdp. 65–66°/5,5 Torr, erhalten. Ausbeute 90%. λ_{max} (Äthanol): 229 nm, $\log \epsilon = 4,05$. Das *Bromid 7c* wurde aus 4,32 g **7b** mit 1,3 g Pyridin in 60 ml Äther bei -10° durch Umsatz mittels 3,95 g PBr_3 hergestellt. Zur Aufarbeitung filtrierte man von Pyridiniumsalz ab und entfernte den Äther im Vakuum. Der erhaltene hellgelbe, sehr empfindliche Rückstand kann im Rohzustand weiter umgesetzt oder zur Reinigung im Kugelrohr unterhalb 75° in kleinen Portionen destilliert werden.

Malonester 7d: 4,5 g *Bromid 7c* wurden in Petroläther (Sdp. 90–130°) mit frisch hergestelltem Natriummalonsäureester (2,5 g Na, 5,5 g Äthanol, 18,6 g Malonsäureester) durch Kochen unter Rückfluss (24 Std.) umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und fraktionierter Destillation zur Entfernung des überschüssigen Malonsäureesters erhielt man 3,8 g **7d** als Öl, Sdp. 95–97°/1,5 Torr. UV. (Alkohol): λ_{max} 229 nm, $\log \epsilon = 4,62$. Die daraus durch Verseifen mit 8-proz. KOH erhaltene *Malonsäure* hat Smp. 119–121° (unscharf, aus Toluol); UV. (Alkohol): λ_{max} 229 nm, $\log \epsilon = 4,21$.



Zur *Decarboxylierung* wurden 204 mg dieser Malonsäure in 10 ml Chinolin mit 100 mg Kupferpulver 35 Min. über dem Spiegelbrenner gekocht. Nach dieser Zeit war die CO_2 -Entwicklung beendet. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde mit Äther verdünnt und die Säure mit Hydrogencarbonatlösung ausgezogen. Nach der üblichen Aufarbeitung, Kugelrohrdestillation von *Säure 7e*: Sdp. 120–125°/11 Torr, farbloses, viskoses Öl. Ausbeute 58%. UV. (Alkohol): λ_{max} 229 nm.

DIELS-ALDER-Reaktion an 91 mg **7e** mit 64 mg Maleinsäureanhydrid in 15 ml Benzol bei 120° während 14 Std. im Bombenrohr ergab einen kristallinen Anteil sowie ein Öl aus den Mutterlaugen. Nach Umlösen der Kristalle von *Säure 8* aus Tetrahydrofuran-Äther, Smp. 164–165°. IR. (KBr): 1842, 1770, 1698 cm^{-1} ; zur Analyse wurde bei 130–135°/0,0001 Torr sublimiert.



Die öligen Mutterlaugen wurden destilliert, Sdp. 130–140°/0,0001 Torr. Ausbeute 104 mg. Totalausbeute 87%. Zur Dehydrierung eigneten sich die kristalline Fraktion wie auch das Öl.

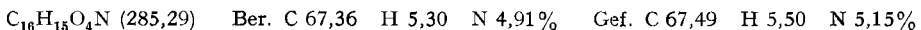
Anhydrid 2: 100 mg **8** wurden mit 26 mg Schwefelpulver 75 Min. auf 220° erhitzt. Nach Abkühlen und Extrahieren des Rückstandes mit Aceton wurde der erhaltene lösliche Anteil im Kugelrohr destilliert: Sdp. 130–135°/0,0001 Torr; Ausbeute 57%. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Tetrahydrofuran-Petroläther und erneuter Sublimation im Vakuum, Smp. 173–173,5° (Mikroskop). NMR. (CD_3COCD_3): 2,59 s (CH_3 ar.); 2,62 t ($-CH_2-$ ar.); 7,82 s (2 H ar.); 3,42 t ($-CH_2-COOH$).



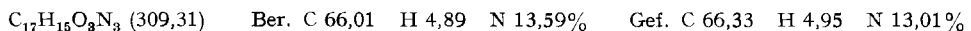
Der *Monomethylester von 2* wurde aus dem Methylester von **7e** durch Umsatz mit Maleinsäureanhydrid in Benzol bei 120° (Bombenrohr) und Dehydrierung des erhaltenen Zwischenproduktes mittels Schwefel (220° , 3 Std.) erhalten. Nach der Reinigung durch Sublimationen und Umkristallisationen, Smp. 111–112°. UV. (Alkohol): λ_{max} 221/260/301/310 nm, $\log \epsilon$ 4,52/3,69/3,50/3,52/.



Aus der Carbonsäure **7a** wurde mit N-Phenylmaleinimid das *DIELS-ALDER-Addukt 26a* in Toluol hergestellt: Smp. 119–121°. IR. (KBr): 1773, 1718, 1698 cm^{-1} .



Daraus das *Diazoketon 26c* über das Säurechlorid ($SOCl_2$) mittels CH_2N_2 : hellgelbe Kristalle, Smp. 148° (Zers.) aus Chloroform-Äther.



Die in der Mutterlauge enthaltene Substanz lässt sich bequem durch Chromatographie aus Chloroform an SiO_2 rein darstellen. Totalausbeute 77%. IR. (KBr): 2101 (Diazo), 1709 (Imid), 1629 (CO) cm^{-1} .

Verschiedene Versuche, das Diazoketon einer WOLFF'schen Umlagerung zu unterwerfen, misslangen.

5. 2-Methyl-furan-3-aldehyd. – 1,44 g 2-Methyl-furan-3-carbonsäure-methylester **19a** wurden in Äther mittels LiAlH_4 zum Alkohol reduziert. Nach der Aufarbeitung (Essigester, Ammoniumchloridlösung) erhielt man 93% Alkohol **19b**, Sdp. 76–78°/11 Torr (Kugelrohr, Badtemp.). NMR.: 2,58 (CH_3 , s); 6,62 (d)/7,27 (d), AB-System der Furanprotonen.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (112,12) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,38 H 7,05%

1,06 g in 60 ml CCl_4 wurden mit 15 g MnO_2 [13] während 8 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach erneuter Zugabe von 15 g MnO_2 wurde nochmals 6 Std. geschüttelt. Nach Filtration, Eindampfen und Destillation erhielt man 0,7 g rohen Aldehyd **19c**, Sdp. 70–75°/22 Torr (Kugelrohr, Badtemp.), der ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet wurde. IR. (CCl_4): 2835/2747/1721/1695 cm^{-1} ; NMR.: 2,58 (CH_3 , s); 6,62 (d), 7,27 (d): Furan-AB-System; 9,86 (–CHO). UV.: λ_{max} 262 nm.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (110,11) Ber. C 65,44 H 5,49% Gef. C 66,51 H 5,12%

Der Aldehyd kann auch aus dem Säurechlorid **19d** (aus der Säure mittels Thionylchlorid durch Kochen in Benzol hergestellt, Sdp. 65–70°/11 Torr (Badtemp. Kugelrohr)), mit der ROSENMUND-Reduktion hergestellt werden (Xylol, Pd/BaSO₄ 10-proz. nach SKITA-PAAL, kein Regulator, 120–125°, Dauer 7–8 Std.).

Umsatz des Säurechlorides in Äther mit CH_2N_2 bei –20°, anschliessend bei Raumtemperatur, ergab das Diazoketon **19e**: Smp. 61–61,5°, hellgelbe Kristalle aus Petroläther. IR. (CHCl_3): 2114, 1613 (CO), 1585, 1404, 1353, 841 cm^{-1} . UV.: λ_{max} 289 nm; NMR.: 2,62 (s, CH_3); 5,58 (s, – CHN_2); 6,42 (d) und 7,26 (d): 2 H, AB-System der Furanprotonen, $J = \text{ca. } 2 \text{ Hz}$.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (150,13) Ber. C 56,00 H 4,03% Gef. C 55,73 H 3,98%

Der Aldehyd ist inzwischen auch auf anderem Weg von VALENTA & JANDA [14] hergestellt worden.

6. Furylacrylsäure 20. – 0,70 g Aldehyd **19c** und 500 mg Malonsäure in 3 ml Pyridin wurden mit einigen Tropfen Piperidin versetzt und im Ölbad während 2 h auf 110° erhitzt. Nach der Isolierung der gebildeten Carbonsäure (0,65 g, Smp. 128–129°) wurde sie aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und im Kugelrohr bei 130–135° sublimiert. Smp. 135–136°. IR. (KBr): 1695, 1669, 1634 cm^{-1} . UV.: $\lambda_{\text{max}}^{\text{alko}}$ 285 nm; NMR. (CCl_4) des Methylesters: 2,37 (s, CH_3); 3,77 (s, OCH_3); 6,48 (d), 7,28 (d), AB-System der Furanprotonen; 6,03 (d), 7,55 (d), AB-System der trans-Vinylprotonen ($J = 16 \text{ Hz}$).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (152,14) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 62,87 H 5,32%

7. Reduktionen mit Hydrazin (Diimid-Verfahren). – 200 mg α -Furylacrylsäure **22**, gelöst in 5 ml Methanol, wurden mit 2 ml Hydrazinhydrat und einer Spur CuSO_4 versetzt. Hierauf wurden bei Zimmertemperatur durch ein fein ausgezogenes Rohr 60–70 Blasen O_2 während 90 Min. durchgeleitet. Nach üblicher Säure-Basen-Trennung wurde im Kugelrohr destilliert: Sdp. 70–80°/0,07 Torr. (3-(α -Furyl)-propionsäure **23**). Smp. 56°; Ausbeute 47%; Identifikation durch NMR.

Die Behandlung der Furylacrylsäure **20** mit NH_2NH_2 wie oben, jedoch bei Zimmertemperatur während 2,5 Std., gab 35% an 3-(2-Methyl-3-furyl)-propionsäure **21**, Sdp. 75–80°/0,07 Torr. NMR.: 2,23 (CH_3 , s); 6,18 (d)/7,23 (d): AB-System des Furans.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154,16) Ber. C 62,32 H 6,54% Gef. C 62,22 H 6,85%

Das DIELS-ALDER-Addukt **24** wurde durch Kochen in Benzol erhalten. Aus Äther-Petroläther Smp. 97–98°. IR. (KBr): 1859/1783; 1709 cm^{-1} ; UV.: transparent.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (238,19) Ber. C 55,46 H 4,23% Gef. C 55,33 H 4,23%

Hydrierung mit 7-proz. Pd/BaSO₄ in Dimethoxyäthan gibt 1,1 Mol. H_2 -Aufnahme.

8. Synthese des Butadiens 14d. – 36,86 g 5-Äthoxypentin-(1) **9** [15] wurden unter N_2 mit einer Mischung von 40 g Wasser, 20 g Eisessig, 30 g Diäthylamin, 32 g 38-proz. Formalinlösung und 1 g Cu^I-Chlorid bei 45° in einem geschlossenen System 16 Std. gerührt. Nach Alkalisieren mit 10-proz. NaOH wurde filtriert und mit Äther extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 58,6 g Amin **10**, Sdp. 123°/15 Torr, erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}$ (197,31) Ber. C 73,04 H 11,75 N 7,10% Gef. C 72,92 H 11,90 N 7,40%

Hydratisierung von **10** zu **12**: 19,73 g **10** wurden unter N_2 in 100 ml 10-proz. Schwefelsäure, die 1,5 g Hg^{II} -Sulfat enthielt, während 90 Min. auf 75–80° erwärmt. Nach Kühlen und Alkalisieren

wurde filtriert und mit Äther gründlich extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde über einer VIGREUX-Kolonne destilliert (Zusatz von etwas Hydrochinon). Ausbeute 7,8 g, Sdp. 65–80°/10 Torr. Zur Entfernung von etwas beigemengtem Amin wurde mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und erneut im Kugelrohr destilliert (Hydrochinon!). Sehr empfindliches Vinylketon! IR. (CCl₄): 1685 (CO), 1620, 980, 950 (Vinylgruppe) cm⁻¹. UV. (Alkohol): λ_{max} 210/320 nm mit log ε = 3,96/1,47. NMR. (CCl₄): Multiplette bei 5,7 (1 H) und 6,2 (2 H) ppm.

C₈H₁₄O₂ (142,19) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,34 H 10,14%

Butadiencarbonsäureester 14a: Zu 32 ml ätherischer, 1,86 M Äthylmagnesiumbromidlösung und 70 ml abs. Benzol wurde in einem 500-ml-Dreihalskolben (N₂) unter Rühren eine Lösung von 5,12 g Äthoxyacetylen in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur getropft. Dann wurde 2,5 Std. auf 40° erwärmt, hierauf auf –15° gekühlt und nun unter Rühren eine Lösung von 8,03 g Vinylketon **12** in 50 ml Benzol innert 30 Min. zugetropft. Nachher wurde noch 1 Std. bei –15° bis –5° und eine weitere Std. nach Entfernen des Kühlbades gerührt. Zur Aufarbeitung tropfte man das Reaktionsgemisch langsam in 100 ml wässrige, eiskalte 20-proz. Ammoniumchloridlösung. Nach der erschöpfenden Extraktion mit Äther wurden die vereinigten Extrakte (300 ml) mit 100 ml 10-proz. Schwefelsäure 20 Min. kräftig geschüttelt. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch 3mal in gleicher Weise extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und nach Trocknen über MgSO₄ destilliert (Zusatz von Hydrochinon): 8,90 g, Sdp. 55–83°/0,005 Torr (Luftbad, Kugelrohr). IR. (CCl₄): u. a. 1710 (Ester), 1626/1600/985/921 cm⁻¹. UV. (Alkohol): λ_{max} 253 nm, log ε = 4,26.

C₁₂H₂₀O₃ (212,28) Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 68,01 H 9,49%

Alkohol 14b: durch LiAlH₄-Reduktion des Esters **14a** in Äther bei –20°. Aufarbeitung mit 70-proz. Methanol und Äther. Ausbeute 81%, Sdp. 65–80°/0,05 Torr (Kugelrohr). IR. (Film): u. a. 3400 (OH), 3100/1640/1605/990/900 cm⁻¹; UV. (Äthanol): λ_{max} 230 nm, log ε = 4,30.

C₁₀H₁₈O₂ (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,31 H 10,55%

Bromid 14c: 2,24 g Pentadienol **14b** wurden in Äther (50 ml) und Pyridin (1,05 g) gelöst und bei –15° unter N₂ langsam mit der Lösung von 2,4 g PBr₃ in 50 ml Äther versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Nach Kugelrohrdestillation (44–55°/0,02 Torr) 2,04 g blassgelbes Öl; tränenreizend, von stechendem Geruch, äusserst feuchtigkeitsempfindlich. IR. (Film): u. a. 3100, 2985, 1605, 990, 910 cm⁻¹; UV. (Äthanol): λ_{max} 246,5 nm (sofort gemessen) → 230 nm (nach einigem Stehen).

C₁₀H₁₇OBr (233,17) Ber. C 51,51 H 7,35 Br 34,28% Gef. C 51,64 H 7,46 Br 34,54%

Dien 14d: In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 80 ml einer 0,23 M ätherischen LiAlH₄-Lösung mit 160 ml abs. Tetrahydrofuran verdünnt. Innert 15 Min. wurde dazu unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 2,14 g Dienbromid **14c** in 25 ml Äther getropft. Nachher 2stdg. Kochen unter Rückfluss. Aufarbeitung durch Kühlen, Zersetzen mit 5 ml 60-proz. Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisch, Filtration, Trocknung mit Pottasche und Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum bei 20°. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und durch neutrales Aluminiumoxid filtriert. Nach Eindampfen und Destillieren farbloses, leicht flüssiges Öl, Sdp. 55–60° (Luftbadtemp., Kugelrohr)/10 Torr. Ausbeute 1,05 g (70%). IR. (Film): u. a. 3100, 2985, 1645, 1610, 990, 892 cm⁻¹.

C₁₀H₁₈O (154,24) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,87 H 11,81%

9. Anhydrid 17. – 970 mg Pentadien **14d** und 620 mg Maleinsäureanhydrid wurden in 20 ml Benzol im Bombenrohr 20 Std. auf 90–100° erwärmt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mit S dehydriert: 660 mg rohes Addukt **15** mit 171 mg S innig gemischt und 90 Min. im Ölbad bei 220–250° gehalten. Nach Erkalten und Extraktion mit Chloroform-Aceton-Gemisch (1:1) wurde der Extrakt durch Kieselgel filtriert und das aus dem Filtrat erhaltene Produkt destilliert. Die Fraktion 95–110°/0,0001 Torr, ein gelbes Öl, Ausbeute 26%, wurde an Kieselgel, beginnend mit Benzol-Äther (4:1) und dann steigendem Äthergehalt, chromatographiert. Die Fraktionen mit Maxima bei 222, 262, 302/311 nm wurden erneut destilliert. Das erhaltene Öl (**Äther 16a**) kristallisierte in Nadeln. Smp. unscharf 35–38°. IR. (CCl₄): u. a. 1845/1779 cm⁻¹ (Anhydrid). NMR. (CCl₄): 7,66 s (2 H ar.); 2,69, s (CH₃ ar.).

C₁₄H₁₆O₄ (248,27) Ber. C 67,73 H 6,50% Gef. C 67,82 H 6,75%

Jodid 16b: 55 mg **16a**, 220 mg KJ und 0,2 ml H_3PO_4 (95-proz.) wurden in einem kleinen Rundkölbchen 5 Std. auf 140–145° erhitzt. Nach Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde mit Salz gesättigt und die Mischung gründlich mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Thiosulfatlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten wurden 70 mg Jodid, das aus Äther kristallisiert wurde. Smp. 99–100°; IR. ($CHCl_3$): u. a. 1852/1779 cm^{-1} ; NMR. ($CDCl_3$): 7,71 (*d*, 2 H), Aromatenprotonen; 2,71 (*s*, 3 H), CH_3 ; 2,08 (*m*, 2 H)/2,92 (*t*, 2 H), 3,24 (*t*, 2 H), Seitenkette.

$C_{12}H_{11}O_3J$ (330,12) Ber. C 43,65 H 3,36 J 38,45% Gef. C 44,62 H 3,55 J 36,90%

Alkohol 16d: 31 mg Jodid **16b** in 4 ml Benzol wurden mit 160 mg Silberacetat (frisch hergestellt, wasserfrei) 8,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration und Eindampfen wurde das erhaltene rohe Acetat **16c** [IR. ($CHCl_3$): 1852/1779 (Anhydrid), 1736 (Acetat) cm^{-1} ; UV. (Äther): λ_{max} 220,5, ~ 225, 261,5, 300, 311 nm] direkt zur Verseifung in 10 ml 2N HCl und etwas Aceton gelöst und 24 Std. unter Rühren auf 110–115° erhitzt. Nach Entfernen der Salzsäure blieb der gesuchte Alkohol (Dicarbonsäure von **16d**) kristallin zurück. Ausbeute 21 mg. IR. (KBr): u. a. 3400, 1736 cm^{-1} .

Anhydrid 17: 21 mg Alkohol (0,088 mMol) **16d** (Dicarbonsäure) in 3 ml Eisessig wurden mit der berechneten Menge CrO_3 (0,13 mMol) in 80-proz. Eisessig 15 Std. verschlossen bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach kurzem Erwärmen auf 45° wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in etwa 5-proz. Schwefelsäure gelöst und die Tricarbonsäure durch 8stdg. kontinuierliche Extraktion mit Äther isoliert. Nach zweimaliger Sublimation der erhaltenen Tricarbonsäure im Hochvakuum (120–155°/0,0001 Torr, Metallblock) wurden 16 mg Anhydrid **17** erhalten. Nach Umkristallisation aus Aceton-Hexan und erneuter Sublimation (130–150°/0,0001 Torr) Smp. 145–147°. IR. (KBr): 3450 (OH), 1838/1770 (Anhydrid), 1710 (Säure) cm^{-1} . NMR. (CD_3COCD_3): 2,73 *s* (CH_3 ar.); 2,70 *t* ($-CH_2-$ ar.); 7,84 *q* (2 H ar.); 3,16 *t* ($-CH_2-COOH$).

$C_{12}H_{10}O_5$ (234,20) Ber. C 61,54 H 4,30% Gef. C 61,32 H 4,10%

10. Anhydrid 18. – 107 mg Äther **16a** wurden mit 6 ml 35-proz. HNO_3 und einer Spur V_2O_5 5 Std. auf 100–110° erhitzt. Nach Eindampfen im Vakuum unter nochmaliger Zugabe von Wasser wurde die erhaltene Tricarbonsäure im Vakuum fraktioniert sublimiert. Die Fraktionen 135–170°/0,0001 Torr wiesen das erwartete UV.-Spektrum auf und wurden aus Aceton-Hexan und Tetrahydrofuran-Hexan fraktioniert kristallisiert. Die Spitzenfraktion vom Smp. 225° wurde resublimiert. IR. (KBr): u. a. 3450, 1838, 1770, 1710 cm^{-1} . NMR. (Deuteroacetone, 100 MHz): 2,69 (*s*, 3 H, CH_3), 3,97 (*s*, 2 H, CH_2), 7,87 (*s*, 2 H, ar.-Protonen).

$C_{11}H_8O_5$ (220,17) Ber. C 60,00 H 3,66% Gef. C 59,99 H 3,74%

ZUSAMMENFASSUNG

Der diterpenoide Blattfarbstoff Fuerstion aus *Fuerstia africana* T. C. E. FRIES lieferte bei der energischen Oxydation mittels HNO_3 Mellophansäure und substituierte Phtalsäuren, von denen zwei als 4-Methyl-3-(2'-carboxyäthyl)-phtalsäure **2A** bzw. 4-Methyl-3-(3'-carboxypropyl)-phtalsäure **3A** strukturell aufgeklärt wurden. Es werden die Synthesen von **2A**, von 3-Methyl-6-(2'-carboxyäthyl)-phtalsäure **6**, von 3-Methyl-4-(2'-carboxyäthyl)-phtalsäure **17** und von verwandten Verbindungen beschrieben. Furylacrylsäuren lassen sich mit Hydrazin (Diimid-Verfahren) zu Furylpropionsäuren reduzieren.

Zürich, Organisch-chemisches
Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] JOANNIS SPIRIDON SCARPA, Dissertation, Univ. Zürich 1964.
- [2] MAX RIBI, Diplomarbeit, Univ. Zürich 1965.
- [3] C. H. EUGSTER, H.-P. KÜNG, H. KÜHNIS & P. KARRER, *Helv.* **46**, 530 (1963) (Coleon A und B); D. KARANATSIOS & C. H. EUGSTER, *Helv.* **48**, 471 (1965) (Coleon A).
- [4] a) P. KARRER & C. H. EUGSTER, *Z. Naturforsch.* **6b**, 276 (1951); b) *Helv.* **35**, 1140 (1952).

- [5] M. JACOBSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2461 (1955).
 [6] H. STONE & H. SHECHTER, J. org. Chemistry **15**, 491 (1950).
 [7] E. J. COREY, W. L. MOCK & D. J. PASTO, Tetrahedron Letters **1961**, 347; S. HÜNIG, H. R. MÜLLER & W. THIER, *ibid.* **1961**, 353; E. J. COREY & W. L. MOCK, J. Amer. chem. Soc. **84**, 685 (1962).
 [8] P. BOSSHARD & C. H. EUGSTER, Adv. in Heterocyclic Chemistry, Ed. A. R. KATRITZKY, Academic Press, Vol. VII, in Press.
 [9] H. DE DIESBACH & E. VON DER WEID, Helv. **10**, 886 (1927); O. BRUNNER, H. HOFER & R. STEIN, Mh. Chem. **63**, 79 (1933).
 [10] M. FREUND, K. FLEISCHER & M. PRAETORIUS, Liebigs Ann. Chem. **411**, 14 (1914); O. DIELS & K. ALDER, Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 554 (1929); K. ALDER & W. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **571**, 137 (1951); M. S. NEWMAN & B. T. LORD, J. Amer. chem. Soc. **66**, 733 (1944).
 [11] K. ALDER, R. MUDERS, W. KRANE & P. WIRTZ, Liebigs Ann. Chem. **627**, 59 (1959); P. Y. BLANC, Helv. **44**, 1 (1961); O. BRUNNER, H. HOFER & R. STEIN, Mh. Chem. **63**, 79 (1933); S. COFFEY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1026 (1923).
 [12] I. HEILBRON, E. R. H. JONES, M. JULIA & B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. **1949**, 1823.
 [13] J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN & T. WALKER, J. chem. Soc. **1952**, 1094.
 [14] M. VALENTA & M. JANDA, Coll. czechoslov. chem. Commun. **29**, 1577 (1964).
 [15] G. EGLINTON & M. C. WHITING, J. chem. Soc. **1950**, 3650.

100. Metallionen und H_2O_2 . VI ¹⁾

Über Struktur und Aktivität der den H_2O_2 -Zerfall katalysierenden Ni^{2+} -Komplexe

von R. Zell und H. Sigel

(23. XII. 65)

Das cyclische Decapeptid Polymyxin B [2] zeigt in Form seines Cu^{2+} -Komplexes mit H_2O_2 als Substrat katalytische Eigenschaften und wird andererseits auch in einer wohl peroxydatischen Reaktion selbst angegriffen [3]; letztere Reaktionsform ist aber auch beim Ni^{2+} -Polymyxin-Komplex zu beobachten [4]. In früheren Untersuchungen konnten wir zeigen, dass die katalytische Aktivität von Cu^{2+} -Komplexen beim H_2O_2 -Zerfall wesentlich von der Zahl der «freien» Koordinationsstellen am Zentral-Ion sowie von der Art der Ligandatome abhängt [5] [1]. Es lag daher nahe zu untersuchen – ähnlich wie wir dies bei den Cu^{2+} -Komplexen durchgeführt haben –, unter welchen Bedingungen Ni^{2+} -Komplexe den H_2O_2 -Zerfall katalysieren.

Als Mass für die katalytische Aktivität der Ni^{2+} -Komplexe wurde wiederum die Anfangsgeschwindigkeitskonstante k des H_2O_2 -Zerfalls pseudo-erster Ordnung in H_2O_2 in Abhängigkeit vom pH in Lösungen dieser Komplexe gemessen [6] [5]²⁾. Es wurden die Ni^{2+} -Chelate folgender Substanzen untersucht: Äthylendiamin (= en), 2,2'-Diaminodiäthylamin (= Diäthylentriamin = dien), N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (= Triäthylentetramin = trien), 2,2'-Bipyridin (= dipy), Pyrophosphat und Äthylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure (= EDTA), sowie diejenigen fol-

¹⁾ V. Mitteilung: [1].

²⁾ Die Versuche wurden wie in [5] bzw. [6] beschrieben durchgeführt. Reagenzien vgl. [5] [1].