

Produkte weicht in beiden Fällen von der Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindungen praktisch nicht ab.

Eine Erklärung dieses Verhaltens wird durch Betrachtung der analogen Iridium- und Rhodiumverbindungen nahegelegt. Nach DELÉPINE^{5a}) ist das 1,2,6-[IrCl₃py₃], das je zwei transständige Chlor- und Pyridinliganden aufweist⁶), in Chloroform löslich und bildet die Additionsverbindung 1,2,6-[IrCl₃py₃] · 2 CHCl₃. Die isomere Verbindung 1,2,3-[IrCl₃py₃], bei der alle drei Chlorliganden untereinander und ebenso alle Pyridinliganden untereinander cis-ständig angeordnet sind, wird als in Chloroform sehr wenig löslich beschrieben^{5a}). Eine Addition von Chloroform wurde nicht beobachtet.

Das 1,2,6-[RhCl₃py₃] bildet^{5b}) ebenso wie die entsprechende Iridiumverbindung ein Chloroformat 1,2,6-[RhCl₃py₃] · 2 CHCl₃. SCHMIDTKE^{7a}) ist es kürzlich gelungen, das isomere 1,2,3-[RhCl₃py₃] darzustellen. Im Gegensatz zu den älteren Beobachtungen von COLLMAN et al.⁸) wird es als nahezu unlöslich in Chloroform beschrieben. Auch hier konnte keine Solvatbildung festgestellt werden^{7b}).

Da demnach offenbar nur die 1,2,6-Isomeren Solvate mit Chloroform bilden, dürften die beiden bisher bekannten Verbindungen [CrCl₃py₃] und [MoCl₃py₃] 1,2,6-Konfiguration aufweisen. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen bestätigt⁹).

Wir nahmen zunächst an, daß die beim Zerfall der Chloroformate in geringer Menge anfallenden amorphen Pulver polymere Produkte darstellen. Doch dürfte es wahrscheinlicher sein, daß es sich dabei in Analogie zu den Verhältnissen bei entsprechenden Komplexverbindungen des Iridiums und Rhodiums um die bis jetzt noch unbekannten 1,2,3-Isomeren handelt.

Die Bildung von Chloroform-Additionsverbindungen ist aus dem verhältnismäßig hohen Dipolmoment des Chloroforms ($\mu = 1,10$ D) verständlich und wurde vereinzelt auch bei Kobalt(III)-Komplexverbindungen beobachtet^{5c}).

Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pennsylvania, USA

EDGAR KÖNIG

Eingegangen am 13. April 1963

¹) PFEIFFER, P.: Z. anorg. u. allgem. Chem. 55, 99 (1907); — Chem. Ber. 38, 3594 (1905). — ²) ROSENHEIM, A., G. ABEL u. R. LEWY: Z. anorg. u. allgem. Chem. 197, 202 (1931). — ³) TAFT, J. C., u. M. M. JONES, in KLEINBERG, J.: Inorg. Synthesis, Bd. 7, S. 132. New York: McGraw-Hill 1963. — ⁴) JONASSEN, M. B., u. L. J. BAILIN, in KLEINBERG, J.: Inorg. Synthesis, Bd. 7, S. 140. New York: McGraw-Hill 1963. — ⁵) DELÉPINE, M.: a) Ann. chim. (Paris) [9] 19, 172 (1923); [11] 4, 279 (1935); — Bull. soc. chim. France [4] b) 45, 237 (1929); c) 3, 643 (1908). — ⁶) Die 1,2,6-Anordnung der Liganden wird von manchen Autoren auch mit trans-cis oder assym. bezeichnet; andererseits wird das 1,2,3-Isomere entsprechend als cis-cis oder sym. beschrieben. — ⁷) SCHMIDTKE, H.-H.: a) Z. physik. Chem., N.F. 34, 195 (1962); — b) Privatmittlg. — ⁸) COLLMAN, J. P., u. H. F. HOLTZCLAW jr.: J. Am. Chem. Soc. 80, 2054 (1958). — ⁹) KÖNIG, E.: Naturwissenschaften 50, 641 (1963).

Cis-trans- Glutaconsäureester als Nebenprodukt bei der Herstellung von α -Bromglutarsäureester

Zur Darstellung von α -Bromglutarsäurediäthylester wurde Glutarsäure mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt¹⁻⁴) und ohne vollständige Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids unter Belichtung mit Brom zu α -Bromglutarsäuredichlorid umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das noch SOCl₂ enthaltende Säurechlorid mit einem Überschuß an Äthylalkohol verestert, so daß sich z. B. auch Schwefligsäurediäthylester unter anderem bilden konnten. Beim Destillieren des Gesamtreaktionsprodukts im Vakuum trat nach Entfernung des überschüssigen Alkohols erhebliche Zersetzung und Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Der umfangreiche Vorlauf war getrübt, und nach zweitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur kristallisierte elementarer Schwefel aus. Der erwartete α -Bromglutarsäurediäthylester wurde nur zu 15% d. Th. erhalten gegenüber sonstigen Ausbeuten von 69%. Der Vorlauf, der Kaliumpermanganatlösung sofort entfärbte, wurde vom Schwefel gereinigt und mehrmals über eine Kolonne destilliert. Dabei konnten zwei halogenfreie Hauptfraktionen, klare, farblose Flüssigkeiten, gewonnen werden, deren Brechungszahlen und Dichten beträchtlich von denen des Halogendicarbonsäureesters abwichen. Die gefundenen physikalischen Konstanten wiesen auf Glutaconsäurediäthylester hin, Sdp.₁₂ 116 bis 119°, d_4^{20} 1,0495, n_D^{20} 1,4447 (cis-Glutaconsäurediäthylester) und Sdp.₁₂ 124 bis 127°, d_4^{20} 1,0538, n_D^{20} 1,4471 (trans-Glutacon-

säurediäthylester). Die Verseifung mit konz. Salzsäure in Eisessig ergab nach Umkristallisation aus Benzol-Äthanol eine Säure vom Schmp. 138°, welche als trans-Glutaconsäure identifiziert werden konnte⁵). Der cis-trans-Glutaconsäureester wurde bei der Reaktion zu 28% d. Th., bezogen auf die eingesetzte Glutarsäure, erhalten. Der Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen mit demselben Ergebnis wiederholt. Wurde jedoch unter Versuchsbedingungen gearbeitet, die ein Vorhandensein von überschüssigem Thionylchlorid und Bildung organischer Schwefelverbindungen ausschlossen (sorgfältiges Absaugen des SOCl₂ und Destillation des Glutaconsäuredichlorids), so zeigte der Vorlauf des nach Bromierung und Veresterung erhaltenen Rohprodukts keine Kaliumpermanganat entfärbenden Substanzen. Nach Zugabe von etwas Schwefel, Thionylchlorid und Schwefligsäurediäthylester zu α -Bromglutarsäurediäthylester konnte durch Erhitzen des Gemischs und Destillieren im Vakuum wiederum cis-trans-Glutaconsäurediäthylester in 15- bis 18%iger Ausbeute aus dem Vorlauf isoliert werden.

Institute für Medizin und Biologie der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

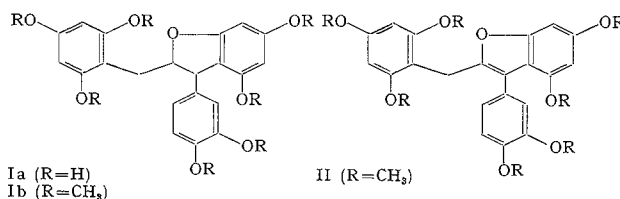
B. TEICHMANN

Eingegangen am 24. Mai 1963

¹) PERKIN, W. H., u. G. TATTERSALL: J. Chem. Soc. 87, 366 (1905). — ²) INGOLD, C. K.: J. Chem. Soc. 119, 316 (1921). — ³) SCHWENK, E., u. D. PAPA: J. Am. Chem. Soc. 70, 3626 (1948). — ⁴) TEICHMANN, B.: Collection (im Druck). — ⁵) CAPPUYNS, L.: Bull. soc. chim. Belges 54, 73 (1945).

Ein weiterer Beweis für die Struktur der Kondensationsprodukte von Catechinen mit Phloroglucin*)

Nach unserer letzten Mitteilung¹) besitzen die Kondensationsprodukte der Catechine mit Phloroglucin die Struktur Ia. Eine weitere Bestätigung findet diese Struktur nun durch die Feststellung der Identität des durch Dehydrierung aus Ib und des durch Synthese erhältlichen Cumaronderivates II.



Verbindung Ib dehydriert mit Chloranil in Eisessig bzw. mit Selen in Naphthalin zum Cumaronderivat II²). Dieses schmilzt bei 152 bis 154° und ist durch Verlust der Asymmetriezentren optisch inaktiv. C₂₈H₃₀O₈ (494,5). Ber.: C 68,00, H 6,11, OCH₃ 43,93. Gef.: C 68,09, H 6,31, OCH₃ 43,78.

Zur Synthese der Verbindung II kondensierten wir zunächst 4,6-Dimethoxy-cumaranon-(3)³) mit Trimethyläther-phloroglucin-aldehyd⁴) zum 4,6,2',4',6'-Pentamethoxy-benzal-cumaranon-(3) (Schmp. 178°). Das durch Hydrierung hieraus erhältliche Benzylcumaranon-derivat (Schmp. 142 bis 144°) kondensiert mit 4-Lithiumveratrol⁵) und liefert nach Wasserabspaltung das 2(2',4',6'-Trimethoxybenzyl)-3(3',4'-dimethoxyphenyl)-4,6-dimethoxycumaron (Formel II).

C₂₈H₃₀O₈ (494,5) Ber.: C 68,00 H 6,11 OCH₃ 43,93
Gef.: 67,83 6,21 44,16

Die Verbindung schmilzt bei 152 bis 154° und zeigt im Gemisch mit dem Dehydrierungsprodukt aus Ib keine Schmelzpunktsdepression. Beide Proben zeigen in Dünnschichtchromatogrammen gleiche R_F-Werte. Ihre Identität erweist sich auch durch die Übereinstimmung der IR- und der UV-Spektren.

Organisch-chemisches Institut der Universität, Heidelberg

WALTER MAYER und RALF LEMKE

Eingegangen am 29. Mai 1963

*) Über Kondensationsreaktionen der Catechine. V. Mitteilung.

¹) MAYER, W., F. MERGER u. G. FRANK mit K. HEYNS u. H.-F. GRÜTZMACHER: Naturwissenschaften 50, 152 (1963). — ²) Siehe hierzu auch K. FREUDENBERG, K. WEINGES u. V. NAYA: Naturwissenschaften 50, 354 (1963). — ³) FRIEDLÄNDER, P., u. L. C. SCHNELL: Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2153 (1897). — ⁴) HERZIG, J. F. WENZEL, E. KERENYI u. H. GEHRINGER: Mh. Chem. 24, 833, 866 (1903). — ⁵) Darst. nach J. C. REID in Isotopic Carbon, S. 183, New York: J. Wiley and Sons, Inc.; London: Chapman & Hall 1949.