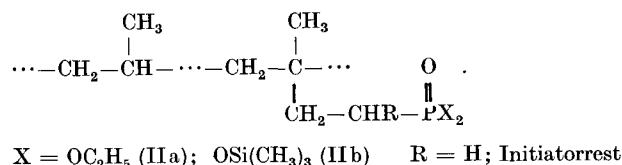


Wie Tab. 1 zeigt, wurden die höchsten Pfropfgrade mit der Phosphonsäure Ia in einem Benzen/DMF-Gemisch erreicht. Die gebildeten Pfropfcopolymeren fallen während der Reaktion aus und sind im feuchten Zustand in siedendem THF und Decalin löslich. Nach kurzer Trockenzeit im Vakuum bei Raumtemperatur werden sie jedoch unlöslich und zeigen im IR-Spektrum die für Vernetzungen sprechenden P—O—P-Valenzschwingungen bei 985 cm^{-1} . Geringere Pfropfgrade ließen sich bei der Pfropfcopolymerisation des Dichlorids Ib auf at. PP erhalten. Die Produkte wurden durch Ausfällen in Petrolether isoliert und zeigen im IR-Spektrum P—Cl-Valenzschwingungen bei 460 und 960 cm^{-1} . Der erzielte Pfropfgrad steigt dabei mit zunehmender Monomerkonzentration in der Ausgangsmischung und mit Verlängerung der Reaktionszeit, während er mit steigender Initiorkonzentration sinkt (Tab. 2). Solche Abhängigkeiten sind charakteristisch für radikalische Pfropfcopolymerisationen in homogener Phase, die nach einem Kettenübertragungsmechanismus verlaufen [4]. Das mit dem Monomeren Ib gepfropfte at. PP unterliegt leicht der Hydrolyse sowie der Veresterung mit Methanol, wobei Umsetzungsgrade von 70% erreicht wurden. Auch diese Pfropfprodukte werden nach dem Trocknen unlöslich. Analog dem chlorophosphonylierten at. PP [6] sind die mit den Monomeren Ia und Ib gepfropften Polymeren bei einem Phosphorgehalt größer 3 Masse-% selbstlöschend. Das aus den Vinylestern Ic und Id erhaltene Pfropfprodukt enthält trotz Variation der Reaktionsbedingungen nur maximal 1,4 Mol-% Ester, was einem Pfropfgrad von 5,6% bei Ic und 9% bei Id entspricht. Die niedrigen Pfropfgrade sind auf die geringe Polymerisationstendenz der Vinylphosphonsäureester, bedingt durch Übertragungsreaktionen zum Monomeren [7], sowie auf die schlechte Pfropfbarkeit des niedrigmolekularen at. PP [8] zurückzuführen und beeinflussen die Löslichkeits-, Filmbildungs- und dynamisch-mechanischen Eigenschaften des eingesetzten at. PP nicht. Die Ergebnisse führen zu der Annahme, daß als Reaktionsprodukte keine echten Pfropfcopolymeren, sondern mutierte Makromoleküle vorliegen, d.h. Copolymer aus Propylen und 2-Methyl-but-1-enphosphonsäurediester (IIa, b).



Der mit steigendem Estergehalt erfolgende Anstieg der Grenzviskosität liegt in der gleichen Größenordnung wie bei Styren/Vinylphosphonsäureester-Copolymeren ähnlicher molarer Zusammensetzung [9]. Bei gleichem Molekulargewicht ($4000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) zeigt at. PP eine Grenzviskosität in Toluol bei 25°C von $22,0\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, die 1,4 Mol-% Ester enthaltenden Copolymeren Werte von $31,0$ (Ic) bzw. $34,0\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Id).

Literatur

- [1] Liepins, R.; Surles, J. R.; Morosoff, N.; Stannet, V.; Duffy, J. J.; Day, F. H.: J. appl. Polymer Sci. **22** (1978) 2403; Jap. Pat. 7328756 (3.2.1969), Teramura, K.; Ishizuka, K.: C. A. **80** (1974) 134868a; Lewis, A. F.; Forrestal, L. J.: Spec. Tech. Publ. No. 360, (1963) 59 (Publ. 1964)
- [2] U. S. Pat. 2083625 (27. 3. 1970), Weil, E. D.; C. A. **77** (1972) 76627b; U. S. Pat. 3291861 (1.8.1963), Lewis, A. F.; C. A. **66** (1967) 38605b
- [3] Brit. Pat. 957753 (23.12.1960), American Cyanamid Co.; C. A. **61** (1964) 5867e
- [4] Porejko, S.; Gabara, W.; Kulesza, J.: J. Polymer Sci. A **1** **5** (1967) 1563
- [5] Horacek, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **27** (1962) 1811
- [6] Rachmanov, A.: Jena, Univ., Diplomarbeit 1978
- [7] Muray, B. J.: J. Polymer Sci. **C16** (1967) 1869
- [8] Pavlinec, J.; Lazar, M.; Manasek, Z.: J. Polymer Sci. **C16** (1967) 1113
- [9] Hipler, U.-Ch.: Jena, Univ., Promotionsarbeit 1979

Manfred Hartmann, Burkhard Schulz und Ulrich Ebenau, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena, Humboldtstr. 10

eingegangen am 22. Juni 1979

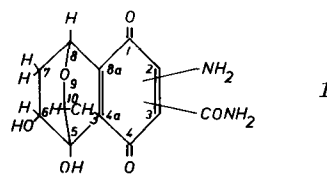
ZCM 6438

Zur chemischen Struktur des Antibiotikums Sarubicin A

Das Antibiotikum Sarubicin A wurde aus Fermentationsansätzen von *Streptomyces* Stamm JA 2861 isoliert. Nach seinen Merkmalen ist der produzierende Stamm mit *Streptomyces violaceoruber* verwandt.

Die Reindarstellung der wirksamen Substanz erfolgte durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und Kieselgel. Sarubicin A bildet rote Kristalle vom Schmp. $194\text{--}195^\circ\text{C}$ (EE). Das Antibiotikum ist wirksam gegen *Sarcina lutea* (MIC etwa $10\text{ }\mu\text{g/ml}$, Agardiffusionstest).

Aus der Präzisionsmassebestimmung des Molekülions M^+ bei $m/e = 294$ im Massenspektrum des Antibiotikums folgt für dessen elementare Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ (gef. Masse: $294,0872$; ber.: $294,0852$). Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen an Sarubicin A und seinem Monoacetat (MS, ^1H - und ^{13}C -NMR, IR, UV/VIS) konnte für das Antibiotikum die Konstitution I abgeleitet werden.



Eine ausführliche Darstellung der experimentellen Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

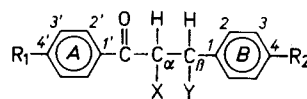
Dieter Tresselt, Günter Reinhardt, Wolfgang Ihn, Klaus Eckardt, Gertraud Bradler, Zentralinstitut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-6900 Jena, Beutenbergstraße 11, und Lajos Radics, Zentralinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, H-1525 Budapest, P.O. Box 17

eingegangen am 30. August 1979

ZCM 6503

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an erythro-2-Halogen-3-fluor-1,3-diarylpropan-1-onen¹⁾

In Weiterführung unserer Untersuchungen an Chalkondihalogeniden [1] interessierte der Einfluß von Substituenten an den Ringen A und B auf charakteristische ^{13}C -NMR-Parameter der Titelverbindungen 1 und 2 [2].



1: X = Br, Y = F 2: X = Cl, Y = F
3: X = Y = Br 4: X = Br, Y = Cl 5: X = Y = Cl
(R₁ und R₂ siehe Tab. 1)

Die Signallage von C_α der 1 bzw. von 2h stimmt mit $48,8 \pm 0,2\text{ ppm}$ bzw. $55,3\text{ ppm}$ gut mit der bei analog substituierten erythro-Isomeren der 3 ($46,8\text{ ppm}$) und 4 ($47,4\text{ ppm}$) [3] bzw. 5 ($56,9\text{ ppm}$) [1] überein. Damit wird nochmals das Vorliegen der 1 sowie von 2h als erythro-Isomere bestätigt, da das Signal von C_α bei den threo-Isomeren der 3–5 um fast 4 ppm (tieffeld) verschoben erscheint [1], [3].

¹⁾ 3. Mitteilung über Substituenteneffekte in den ^{13}C -CMR-Spektren von diastereomeren Chalkondihalogeniden; 2. Mitteilung vgl. [1]

Tabelle 1 ^{13}C -NMR-Verschiebungen der 1 und 2 und Substituenteneinflüsse

Ver- bindung	R ₁	R ₂	δ_{CO} ppm	$\delta_{\text{C}\alpha}$ ^{a)} ppm	$\delta_{\text{C}\beta}$ ^{a)} ppm	σ_{R}	σ^{H}
1a	H	H	191,2	44,8 (35,3)	92,3 (175,0)	0	0
1b	Cl	H	190,1	44,8 (35,3)	92,3 (175,0)	-0,22	0,23
1c	Br	H	190,2	44,7 (35,3)	92,2 (175,8)	-0,22	0,23
1d	CH ₃	H	190,8	44,9 (35,3)	92,3 (175,0)	-0,11	-0,17
1e	OCH ₃	H	189,7	44,8 (35,3)	92,4 (174,3)	-0,51	-0,27
1f	H	Cl	191,0	44,7 (36,0)	91,6 (175,7)		0,23
1g	H	Br	190,8	44,6 (36,0)	91,6 (176,5)		0,23
1h	H	CH ₃	191,4	45,0 (36,8)	92,3 (173,6)		-0,17
2h	H	CH ₃	191,6	55,3 (38,2)	92,4 (174,3)		

a) in Klammern: ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten in HzTabelle 2 ^{13}C -NMR-Verschiebungen der 1 und 2^{a)} (in ppm)

Ver- bindung	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-1	C-2	C-3	C-4	R ₁	R ₂
1a	134,3	128,8	128,8	134,0	135,4 (19,1)	127,5 (5,9)	128,4	129,6 (2,2)	—	—
1b	132,8	130,3	129,3	140,7	135,4 (19,9)	127,5 (5,9)	128,5	129,5	—	—
1c	133,1	130,2	132,2	129,4	135,3 (19,9)	127,5 (5,9)	128,5	129,5	—	—
1d	131,9	128,9	129,5	145,2	135,6 (19,1)	127,5 (5,2)	128,4	129,5	21,7	—
1e	127,3	131,3	114,1	164,3	135,7 (19,9)	127,5 (5,2)	128,4	129,6	55,5	—
1f	134,3	128,8	128,8	134,2	134,1 (19,9)	128,8	128,8	135,6	—	—
1g		128,9	128,9	134,2		129,3 ^{b)}	131,7	123,4	—	—
1h	134,5	128,8	128,8	134,0	132,6 (19,9)	127,5 (5,9)	129,2	139,7	—	21,2
2h	134,7	128,9	128,9	134,1	132,3 (19,9)	127,4 (5,2)	129,2	139,6	—	21,2

a) in Klammern: ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten in Hz; ^{b)} überlagert

Das Signal von C_β der 1 und von 2h ist mit jeweils 92 ppm klar vom C_α-Signal getrennt. Der Bereich des CO-Signales weist keinen signifikanten Unterschied zwischen den 1 und 2 und den 3–5 auf. Die bei den 3–5 gemachte Feststellung, daß die Natur der Halogene X und Y keinen Einfluß auf die Lage des CO-Resonanzsignales besitzt, wird hier erneut bestätigt. Dagegen zeigt das CO-Signal deutliche Einflüsse seitens der Substituenten R₁ und R₂. Trotz der begrenzten Zahl der untersuchten 1 lassen die gefundenen Substituentenabhängigkeiten [Gl. (1)–(3)], deren Anstiege ρ in Größe und Vorzeichen den bei den 3–5 ermittelten ρ -Werten gleichen, den Schluß zu, daß die Einführung von Fluor an Stelle von Chlor oder Brom am C_β keinen wesentlichen Einfluß auf die Weiterleitung von Substituenteneffekten bewirkt.

A-substituierte 1:

$$\delta_{\text{CO}} = 2,960 \sigma_{\text{R}} + 191,04 \quad (1)$$

$$r = 0,946 \quad s = 0,22 \quad n = 5$$

B-substituierte 1:

$$\delta_{\text{CO}} = -1,258 \sigma^{\text{H}} + 191,17 \quad (2)$$

$$r = 0,948 \quad s = 0,10 \quad n = 4$$

$$\delta_{\text{C}\alpha} = -0,842 \sigma^{\text{H}} + 44,84 \quad (3)$$

$$r = 0,960 \quad s = 0,06 \quad n = 4$$

(δ-Werte in ppm)

Für C_α und C_β bei den A-substituierten und für C_β bei den B-substituierten 1 wurden keine akzeptablen Korrelationen gefunden. Problematisch bleibt dabei, daß nach Gl. (3) ein elektrophiler Substituent am Ring B eine Hochfeldverschiebung, ein Elektronendonorsubstituent dagegen eine Tieffeldverschiebung des C_α-Signales bewirkt. Analoge Ergebnisse wurden nicht nur bei den 3–5 [1], [3], sondern auch bei p-substituierten Alkylbenzenen gefunden [4], [5].

Experimentelles

Die ^{13}C -NMR-Spektren der 1 und 2 wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung mit einem JNM-PFT-100-Spektrometersystem, JEOL (Japan), bei 25,15 MHz nach dem Fourier-Transform-Prinzip bei Zimmertemperatur (Pulslänge 12 μs , Pulsabstand 3 s, 8K-Speicher, Spektralbereich 6 kHz) gemessen. Zur Untersu-

chung gelangten gesättigte Lösungen in CDCl₃ (D-Lock). Hexamethyldisiloxan diente als innerer Standard, die chemischen Verschiebungen wurden auf TMS umgerechnet.

Die in Tab. 2 aufgeführten Signale der Substituenten R₁ und R₂ an den Ringen A und B (gültig für CH₃ und OCH₃) liegen in charakteristischen Bereichen [6]. Die Übergänge der C-Atome 2, 3, 2' und 3' treten mit doppelter Intensität auf und sind leicht von den intensitätsschwachen Signalen der C-Atome 1, 4, 1' und 4' zu unterscheiden (längere Spin-Gitter-Relaxationszeit und verminderter Kern-Overhauser-Effekt, außer C-4 und C-4' im Falle von R₂ bzw. R₁ = H).

Literatur

- [1] Radeglia, R.; Weber, F. G.: Acta chim. Acad. Sci. hung., im Druck
- [2] Weber, F. G.; Giese, H.; Köppel, H.: J. prakt. Chem., im Druck
- [3] Weber, F. G.; Radeglia, R.: J. prakt. Chem. **321** (1979) 935
- [4] Bromilow, J.; Brownlee, R. T. C.; Craick, D. J.: Austral. J. Chem. **30** (1977) 351
- [5] Adcock, W.; Kitching, W.; Alberts, V.; Wickham, G.; Barron, P.; Doddrell, D.: Org. Magn. Resonance **10** (1977) 47
- [6] Clerc, J. T.; Pretsch, E.; Sternhell, S.: ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie, Bd. 16 der Methoden der Analyse in der Chemie, Frankfurt a. M., Akademische Verlagsgesellschaft 1973

Fritz Gerd Weber, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-104 Berlin, Invalidenstr. 42, und
Reiner Radeglia, Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee

eingegangen am 27. Juli 1979

ZCM 6471

Reduktive Elektrocboxylierung von Azomethinen

Elektrophile Additionen von CO₂ an elektrochemisch generierte Anionradikale von Aromaten, Olefinen und Carbonylstrukturen sind schon seit längerer Zeit bekannt [1]. Hingegen wurde die reduktive Elektrocboxylierung an der —CH=N-Doppelbindung von Azomethinen bisher nur am N-Benzyliden-anilin (I) beschrieben, die in CO₂-gesättigtem geschmolzenem Tetraethylammonium-p-toluensulfonat zu DL-2,N-Diphenylglycin führt [2].