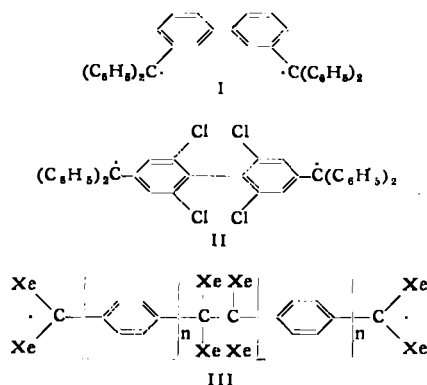
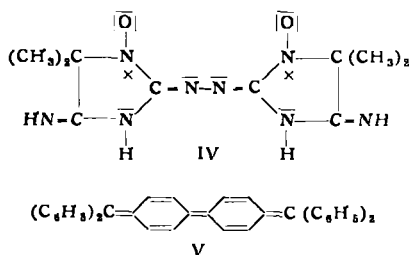


(Übergang  $T = 0$ : diamagnetisch zu  $T = \infty$ : paramagnetisch) wie im Falle des Porpyrindins (IV), eines typischen Biradikaleits. Ist die Temperaturenergie nicht groß genug zur Anregung des Triplettzustandes, so bleiben die Verbindungen im beobachteten

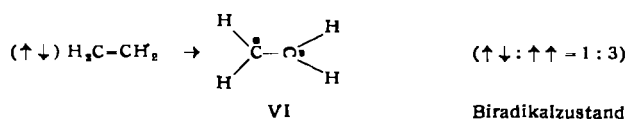


$\text{Xe} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Xe}$ , und  $n = 3$ ,  
dunkelrotgrüne, dichroitische, benzolische Lösung,  
fest: dunkelgrün, paramagnetisch

Temperaturgebiet immer noch diamagnetisch. Ihre Anregungsenergie ist meist größer als 4 kcal, aber kleiner als etwa 10 kcal. Verbindungen dieser Art, die typisch radikalartiges Verhalten zeigen, aber völlig diamagnetisch bleiben, sind Biradikaloide, wie z. B. der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff (V). Die Übertragung auf den Anregungszustand ungesättigter Verbindungen erlaubt den Schluß, daß nur bei besonderen Verhältnissen wirkliche Biradikale entstehen können, während im allgemeinen der Triplettzustand als Anregungszustand angesehen werden kann (VI). Dafür sprechen Versuche von G. N. Lewis über die Phosphoreszenz, sowie der direkte Nachweis des entsprechenden Magnetismus beim Bestrahlen von festen Fluorescein-Lösungen in Borsäureglas im inhomogenen Magnetfeld und anderes mehr.



$(\uparrow\downarrow) \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 + \sim 72 \text{ kcal} \rightarrow \text{HC} \text{---} \text{CH}_2 (\uparrow\uparrow)$  Triplettzustand



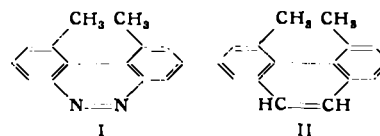
J. COLONGE, Lyon: *Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Benzol-Kernen aus γ-Äthylen-ketonen.*

Bekanntlich führt die Kondensation von Benzol-Kohlenwasserstoffen mit α-Äthylen-ketonen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zu β-Arylketonen, welche in Gegenwart von überschüssigem Kondensationsmittel sehr oft unter Wasserabspaltung einen Ringschluß zu Inden-Kohlenwasserstoffen erleiden. Kondensationen dieser Art mit γ-Äthylen-ketonen wie Allyl-aceton, o-Allyl-cyclohexanon usw. führten zu γ-Arylketonen, welche anschließend durch Behandlung mit HBr cyclodehydratisiert wurden zu Polyhydronaphthalin- und Polyhydrophenanthren-Kohlenwasserstoffen; schließlich wurden die letzteren durch Dehydrierung mit Hilfe von Schwefel in Naphthalin- und Phenanthren-Derivate übergeführt. Auf diese Weise wurden mehrere neue Polymethylnaphthaline und Polymethylphenanthrene erhalten. Es hat sich herausgestellt, daß die Cyclodehydratisierung von β-Arylketonen durch  $\text{AlCl}_3$  begünstigt wird, während man diejenige der γ-Arylketone mit Hilfe von HBr erreicht; offenbar besitzen die Katalysatoren eine gewisse Spezifität:  $\text{AlCl}_3$  für den Fünfringschluß, HBr für den Sechsringschluß. Jedenfalls ist der Ringschluß in beiden Fällen das Ergebnis der intermediären Bildung eines Carbenium-Ions und eines tert. Alkohols, welcher letzterer dehydratisiert wird.

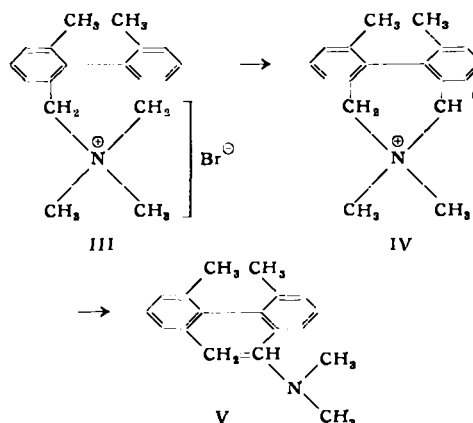
U. SCHIEDT, Tübingen: *Über eine zur qualitativen und quantitativen IR-spektrophotometrischen Untersuchung von polaren Substanzen geeignete Präparationsmethode<sup>4)</sup>.*

G. WITTIG, Tübingen: *Zur Synthese und Stereochemie des 4,5-Dimethylphenanthrens.*

Im 4,5-Dimethyl-phenazon (I) und 4,5-Dimethyl-phenanthren (II) sollten die beiden Benzolscheiben gegeneinander verdreht liegen, da die beiden Methylene der komplanaren Einstellung einen Widerstand leisten:



Die daraus sich ergebende Molekelasymmetrie ließ optisch aktive Formen erwarten, die jedoch bei I trotz aller Bemühungen nicht aufgefunden wurden. Da die Aussichten dazu bei dem bereits von Newman entdeckten Kohlenwasserstoff II noch ungünstiger waren, wurde versucht, II aus einem optisch aktiven Diphenyl-Derivat über metallorganisch geleitete Synthesen zu gewinnen. Es war dann zu prüfen, ob die Aromatisierung von einer Racemisation begleitet war oder ob die optische Aktivität erhalten blieb. Die gegebene Ausgangsverbindung war die bereits bekannte optisch aktive 2,2'-Dimethyl-diphensäure, die zum Dimethyl-phenanthren-quinon und zum Dimethyl-dihydrophenanthren abgewandelt wurde. Beide Verbindungen waren jedoch optisch inaktiv. Die weiteren Bemühungen waren darauf gerichtet, II über eine bereits vorgebildete optisch aktive Ringverbindung zu gewinnen. Als hierfür geeignet erwies sich das noch aktive cyclische Ammoniumsalz III, das mit protoneneinfangenden Mitteln wie Phenyl-lithium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak über das Ylid IV das optisch aktive Dihydrophenanthren-Derivat V lieferte:



Beim Hofmannschen Abbau über dessen Jodmethylat, das ebenfalls noch aktiv war, entstand jedoch das inaktive 4,5-Dimethylphenanthren II, obwohl der Abbau bereits bei Raumtemperatur erfolgte. [VB 453]

## GDCh-Ortsverband Bonn

am 17. Dezember 1952

H. W. BERSCH, Braunschweig: *Zum Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumhydroxyde.*

Für das Eintreten eines normalen Hofmann-Abbaues unter Bildung einer Doppelbindung muß ein β-H-Atom vorhanden, genügend aktiviert und nicht sterisch gehindert sein. Auch muß es zum Stickstoff eine trans-Lage einnehmen können. Bei den Diastereomerenpaaren der beiden inaktiven 4-Methyl-tetrahydroberberine einerseits und Corydalin-Mesocorydalin andererseits mag zwar bei cis-Ständigkeit der α- und β-H-Atome eine trans-Ständigkeit des β-H-Atoms zum Stickstoff bevorzugt sein, obwohl der Stickstoff im Ring keine cis- oder trans-Stellung des β-H-Atoms zum N ermöglichen sollte, doch läßt sich der Unterschied im Hofmann-Abbau bei diesen Verbindungen nicht allein durch trans-Abspaltung erklären. Sind andere aktivierte H-Atome vorhanden, so führt der Hofmann-Abbau auch zu cyclischen Äthern, Carbocyclen oder Umlagerungen über Ylid-Reaktionen. Die Umsetzung quartärer Mannich-Basen mit tertiären Aminen kann nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus angenommen werden.

B. [VB 446]

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 188 [1953].