

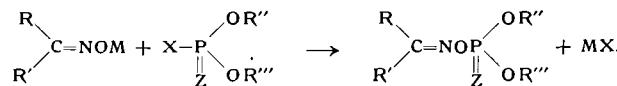
Methyl-kobalttetracarbonyl wurde von *W. Hieber, O. Vohler und G. Braun* erstmals dargestellt, in dem Kobaltcarbonylnatrium und Methyljodid in ätherischer Lösung bei 0 °C umgesetzt wurden. Der Menge des gebildeten Natriumjodids entsprechend ist der Umsatz 70 proz., jedoch konnten nur 2 % isoliert werden, da die Verbindung außerordentlich zersetzt ist. (Z. Naturforsch. 13b, 192 [1958]). — Ost. (Rd 224)

Spuren von Vanadiumbromid, gewöhnlich in Aluminiumbromid als Verunreinigung enthalten, sind für die Wirksamkeit des Katalysators notwendig, mit dem die Bakelite Company der Union Carbide Corp., New York, ein neues Niederdruck-Polyäthylen herstellt. Der Katalysator besteht aus einer klaren Cyclohexan-Lösung von Zintettetraphenyl und Aluminiumbromid (0,5–5 Mole Al pro Mol Sn) und enthält eine optimale Vanadiumbromid-Menge von 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-8}$ Gewichtsteilen (bezogen auf gelöste Bestandteile). Die Gesamtkonzentration der Katalysatorlösung ist 1–10 Millimole pro Liter. In diesem System disproportionieren AlBr_3 und Sn-tetraphenyl zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlBr}_2$, welches mit dem Vanadiumhalid den aktiven Katalysator bildet. Hierbei wird das Vanadium ohne Rücksicht auf seine Ausgangswertigkeit zur zweiwertigen Stufe reduziert und bildet offenbar Organovanadin-Verbindungen vom Typ $\text{C}_6\text{H}_5\text{VBr}$ oder Komplexe wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlBr}_2 \cdot \text{VBr}_2$ oder $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{VBr}$. — Organovanadin-Verbindungen mit 3-, 4- oder 5-wertigem Vanadium als solche sind keine aktiven Katalysatoren. — Bei ca. 3,5 atm und 40–80 °C lassen sich 250 g Polyäthylen pro g Katalysatorlösung gewinnen. (E. F. Bonner, W. L. Carrick, R. W. Kluiber, W. T. Reiche, F. M. Rugg, J. J. Smith u. L. H. Wartman, Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Bae. (Rd 217)

Den Einfluß von Zusätzen auf die Vernetzung von Kautschuk durch Bestrahlung mit Kobalt-60- γ -Strahlung und Reaktorstrahlung untersucht D. T. Turner in Aluminium- oder Glasgefäßen unter Stickstoff oder im Vakuum. Als Zusätze wurden hauptsächlich aromatische Verbindungen verwendet (Nitro-, Amino-, Hydrazo-, Azo-Verbindungen, Phenole, Azobenzol, Chinone, Kohlenwasserstoffe, Ketone); die Mengen dieser Zusätze entsprechen in Moläquivalenten einer Konzentration von 2 % Hydrochinon. Entsprechend der Vorstellung, daß die Hauptreaktion der Strahlung zu einer Spaltung von CH-Bindungen unter Bildung von C-Radikalen und Wasserstoffatomen führt, bewirken typische Radikal-Acceptoren eine starke Verminderung der Vernetzung. m-Dihydroxy-Verbindungen reagieren viel weniger als die o- und p-Verbindungen, ebenfalls sind die Methoxy-Verbindungen viel weniger wirksam als die Hydroxy-Verbindungen. Auch durch Luftsauerstoff kann man die Vernetzung teilweise verhindern; die Wirksamkeit ist aber bei verschiedenen Strahlungsarten sehr unterschiedlich (Reaktor- und γ -Strahlung). Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Ionisationsdichte der beiden Strahlungen. Daß sich die Vernetzung in Gegenwart von Radikalfängern nie ganz unterdrücken lässt, wird darauf zurückgeführt, daß die dafür notwendigen Diffusionsbedingungen, die durch Konzentration der Radikalfänger und die Dichte der entsprechenden Radikalstellen bedingt sind, nicht erfüllt sind. Ionische Reaktionen sollen dabei keine Rolle spielen. Eine Verstärkung der Vernetzung beobachtet man in Gegenwart von Halogenverbindungen (Hexachlorbenzol, Hexachlorathan, N-Bromsuccinimid). Dies kann man erwarten, da der G-Wert für die Spaltung der C-Cl-Bindung ($G =$ Zahl der gespaltenen C-Cl-Bindungen pro 100 eV absorbierte Energie) größer ist als der für die Spaltung von CH-Bindungen. Die bei der C-Cl-Spaltung entstehenden Radikale können eine zusätzliche Vernetzung zu der, die durch die Bestrahlung ohne Anwesenheit von Halogen-Verbindungen entsteht, bewirken, wie man von Photovulkanisationsprozessen her weiß. (J. Polymer. Sci. 27, 503 [1958]). — Wo. (Rd 226)

Trityl-Lithium synthetisierte P. Tomboulian. Die Verbindung wurde aus Li und Tritylchlorid in 1,2-Dimethoxyäthan bzw. Tetrahydrofuran mit 62 bzw. 58 % Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entstand 4-Benzhydryl-tetraphenylmethan (20%). Trityl-Li ist eine starke Base und ein nucleophiles Reagens. Mit siegendem Toluol oder Benzol wird rasch Triphenylmethan gebildet. Aceton zerstellt es bei Raumtemperatur unter Bildung von Triphenylmethan und Mesityloxyd. Mit O_2 entsteht Tritylalkohol. Bei Abwesenheit von Li reagiert Trityl-Li mit einer Anzahl aromatischer CO-Verbindungen, z. B. Benzoylchlorid \rightarrow Benzpinacolon (ca. 25 %), Benzaldehyd \rightarrow Benzpinacolylalkohol. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Ma. (Rd 201)

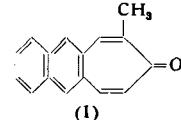
Iminyl-phosphate, eine neue Klasse von Schädlingsbekämpfungsmitteln, synthetisierte M. J. Diamond. Die O-Iminyl-phosphate enthalten die Gruppierung $\text{P}(\text{O} \text{ oder } \text{S})-\text{O}-\text{N}=\text{C}$ und sind durch Umsetzung des Salzes eines Oxims mit Halogenphosphaten erhältlich. Die Verbindungen zeigen mitizide und insektizide, in einigen Fällen systemische Wirksamkeit (vorläufige biologische Prüfung an *Musca domestica* und *Tetranychus bimaculatus*). Die interessierenden Verbindungen wurden aus Diäthyl-phosphorsäurechlorid oder Diäthyl-thiono-phosphorsäurechlorid und den Oximen



$\text{M} =$ Alkalimetall-Ion, $\text{X} =$ Halogen, $\text{Z} = \text{O}$ oder S , $\text{R} =$ Alkyl, Aryl folgender Ketone erhalten: Aceton, Methyl-n-propylketon, Mesityloxyd, Methyl-butyl-keton, Chloraceton, Acetessigester, Cyclohexanon, p-Chlor-Acetophenon, Isophoron, Acetylaceton, Dimethylglyoxim. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Ma. (Rd 203)

Über die katalytische Synthese von Cyclopentadien-Kohlenwasserstoffen berichten N. J. Schujkin und Tatjana J. Narischchina. Zu Cyclopentadien und seinen Homologen führt erstens die katalytische dehydrerende Cyclisierung von Dien-kohlenwasserstoffen. (Piperlylen, 3-Methylpentadien-1,3 und 2-Äthylbutadien). Die wirksamsten Katalysatoren bestehen aus einem Gemisch von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (84:14:2 Mol-%). Die optimale Cyclisierungs-temperatur betrug 600 °C bei 20–25 mm Hg. Die Ausbeuten an Cyclopentadien-Kohlenwasserstoffen betrugen bei Piperlylen 16 %, bei 3-Methylpentadien-1,3 47 %, bei 2-Äthylbutadien 38 %. Der zweite Weg führt über die Dehydrierung fünfgliedriger Cyclane und Cyclene. Es wurde hier der gleiche Katalysator verwandt und bei 500–650 °C und 20–25 mm Hg gearbeitet. Aus Cyclopenten bilden sich bei 600 °C bis zu 58 % Cyclopentadien, aus Methylcyclopenten 47 % Methyl-cyclopentadien. Die Dehydrierung von Cyclopentan ist schwieriger; die Höchstausbeuten an Cyclopentadien betrugen 13–14 %. Methyl-cyclopentan wird wesentlich leichter dehydriert; es wurden 31 % Methyl-cyclopentadien erhalten. (Erdöl u. Kohle 11, 153 [1958]). — Ost. (Rd 219)

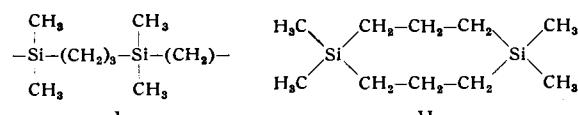
Naphtho-tropone wurden erstmals von W. Ried und H. J. Schwenecke dargestellt. Durch Kondensation von Naphthalin-dialdehyd-(2,3) mit Ketonen erhält man Naphtho-2',3':4,5-tropone-(1). So ergibt z. B. Kondensation von Naphthalin-dialdehyd mit Methyl-äthylketon in methanolischer 2 n NaOH bei Wasserbadtemperatur 2-Methyl-(naphtho-2',3':4,5-tropone-(1)) (I) (70 %



(I)

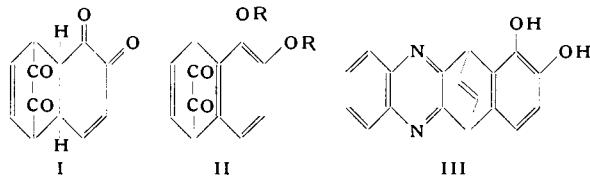
Ausbeute, Fp 214,5 °C). Die Naphtho-tropone schmelzen wesentlich höher als Tropone, sind fast nicht mehr flüchtig und sind im festen Zustand hellgelb. In konz. H_2SO_4 zeigen sie rote Halo-chromie, sie bilden keine Pikrate, sind in Alkalien unlöslich und geben keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. (Chem. Ber. 91, 566 [1958]). — Ost. (Rd 222)

Über Polymerisation und Dimerisierung von Allyl-dimethyl-silan berichten J. W. Curry und G. W. Harrison jr. Allyl-dimethyl-silan wurde aus Allylbromid mit granuliertem Mg und Dimethylchlorosilan in 48 proz. Ausbeute erhalten. Die Polymerisation geschah unter Rückfluß in Gegenwart von Pt (0,06 %)-Kohle-Katalysator. Die Untersuchung der Konstitution der resultierenden polymeren Flüssigkeit (I) durch kernmagnetische Resonanz-Spektralanalyse ergab eine Verknüpfung der Si-Atome durch Trimethylen-Brücken.



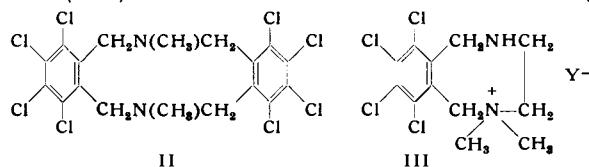
Wurde in Toluol als Lösungsmittel polymerisiert, so entstand neben dem Polymeren 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilacyclooctan (II), eine kristalline Substanz (3 %) und das erste Beispiel für ein 1,5-Disilacyclo-octan-Ringsystem. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Ma. (Rd 200)

Das Dimere von o-Benzochinon erhielten J. Harley-Mason und A. H. Laird. Bei Oxydation von Brenzkatechin mit frisch gefälltem Ag_2O in Aceton entsteht primär o-Benzochinon, das bei mehrstündigem Stehen in das Dimere I umgewandelt wird (Fp 125 bis 130 °C) (teilweise), 194–195 °C, gelbe Platten, λ_{max} 233 m μ . I ist im festen Zustand beständig. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung entsteht ein phenolisches Isomeres (II, R=H), orangegelbe Platten, Fp 195–196 °C; Diacetat, Fp 144 °C, gelbe Prismen.



I entsteht durch Dimerisierung nach einer Diels-Alder-Reaktion. Mit o-Phenyldiamin gibt I ein Chinoxalin-Derivat (III), Fp 333 °C. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1718). — Ma. (Rd 206)

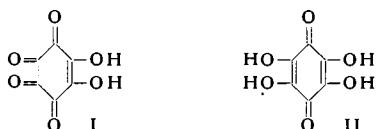
Die neuartige Bildung eines 8- und eines 10-Rings beschreiben W. E. Rosen, V. P. Toohey und A. C. Shabica. Die Methode zur Herstellung 2-substituierter Isoindoline durch Reaktion von o-Oxylyne-dibromid mit einem primären oder sekundären Amin gibt im Falle von CH_3NH_2 und 3.4.5.6-Tetrachlor-o-xylynedibromid (I) nur Spuren des 4.5.6.7-Tetrachlor-2-methyl-isooindolins, als Hauptprodukt jedoch (>50%) 1.2.3.4.8.9.10.11-Octachlor-5.6.7.12.13.14-hexahydro-6.13-dimethyl-dibenzo[c,h][1.6]diazecin (II), Fp 291 bis 295 °C (Zers.). Bei der Reaktion zwischen I und Dimethyl-



amino-äthylamin werden bis 78% 7.8.9.10-Tetrachlor-1.2.3.4.5.6-hexahydro-2.2-dimethyl-2.5-benzodiazocinium-dibromid (III), Fp 214–215 °C (Zers.), nicht aber das erwartete Isoindolin, erhalten; aus III und H_2CBr 7.8.9.10-Tetrachlor-1.2.3.4.5.6-hexahydro-2.2.5-trimethyl-2.5-benzodiazocinium-dibromid, Fp 284–286 °C (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 80, 935 [1958]). — Ma. (Rd 197)

Die Trimerisierung aromatischer Nitrile zu s-Triazinen unter extrem hohen Drücken untersuchte J. S. Bengelsdorf. Aromatische Nitrile trimerisieren bei 35000–50000 atm und 350–500 °C in wenigen Minuten zu den entsprechenden 2.4.6-Tris-aryl-1.3.5-triazenen. Die Reaktion verläuft entweder termolekular zwischen 3 neutralen Nitril-Molekülen oder über eine dipolare Zwischenstufe, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{N}}:$, die unter den extremen Bedingungen durch Selbstionisation entsteht. Die quantitative Trimerisierung von o-Tolunitril in Gegenwart eines sauren Katalysators ist ein Beispiel für eine Reaktion, bei der durch extreme Bedingungen die sterische Hinderung eines ortho-Effekts überwunden wird. Die Ausbeuten waren in manchen Fällen fast quantitativ. Vorläufige Versuche mit aliphatischen Nitrilen sprechen für eine nicht zu s-Triazinen führende Polymerisation. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1442 [1958]). — Ma. (Rd 204)

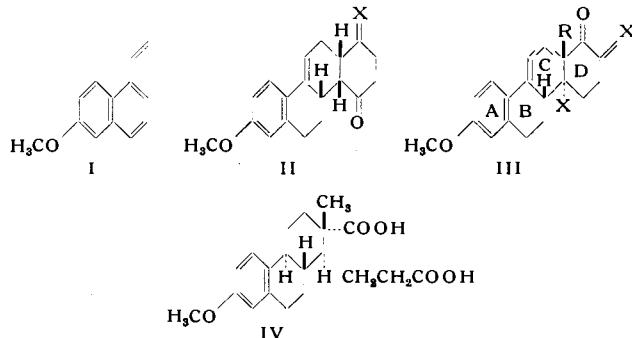
Rhodizonsäure (I) und Tetraoxychinon (II) zur Entfernung radioaktiven Strontiums aus dem Körper empfehlen A. Lindenbaum, J. Schubert und J. F. Fried. Die Gefährlichkeit von ^{90}Sr , das bei radioaktiver Verseuchung mit der Nahrung aufgenommen wird,



beruht nicht zuletzt darauf, daß es wegen seiner chemischen Ähnlichkeit mit Calcium in den Knochen abgelagert und nicht wieder ausgeschieden wird. Chelatbildende Agentien wie Äthylendiamintetraessigsäure haben sich zur Entfernung eingewanderten Strontiums als wenig wirksam erwiesen. Die Na- oder K-Salze von I und II vermögen Sr auch in Gegenwart eines großen Überschusses von Ca selektiv zu binden. Sie sind wenig toxisch und können oral, intravenös oder intraperitoneal verabreicht werden. Der Sr-Spiegel kann in 24 h um $1/5$ bis $1/3$ gesenkt werden, wobei das Sr als komplexe Verbindung – der Bindungsmechanismus ist noch nicht eingehend geklärt – über die Nieren ausgeschieden wird. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Bae. (Rd 218)

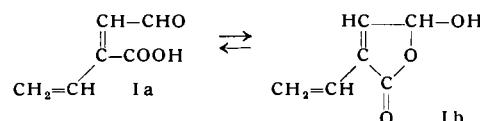
DL-7-Methyltocol (γ-Tocopherol) haben H. K. Pendse und P. Karrer synthetisiert, indem Monomethyl-hydrochinon mit Phytol kondensiert wurde. 5 g des Chinons, 50 ml Phytol, 50 ml Benzol und 50 ml wasserfreie Ameisensäure wurden im Stickstoff-Strom 4 h zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel im Vaeum abdestilliert, der Rückstand mit 300 ml Wasser aufgenommen und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers verbleibt ein dunkles Öl, das in einer mit Al_2O_3 gefüllten Säule chromatographiert wurde. 9 g des Öls in 24 ml trockenem Pyridin mit 2,5 ml Essigsäureanhydrid acetyliert ergaben 7,1 g Monomethyl-tocol-acetat. 1 g des Acetates wurde mit 7,2 g KOH in 40 ml Methanol 1 h in Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Aus dem dunklen Rohprodukt lassen sich durch Destillation unter 0,001 Torr 0,75 g farbloses Methyltocol gewinnen. (Helv. chim. Acta 41, 396 [1958]). — Ost. (Rd 223)

Die stereospezifische Totalsynthese von Östron gelang J. E. Cole jr., W. S. Johnson, P. A. Robins und J. Walker. Das 1:1-Addukt des Dien I mit Chinon wurde mit Zn-Essigsäure zu II reduziert ($\text{X}=\text{O}$) und dieses mit CH_3OH -Essigsäure in das Monoketal II ($\text{X}=(\text{CH}_3\text{O})_2$, Fp 161–163 °C, übergeführt. Mit Alkali-Hydrizinhydrat folgten $\text{C}_{(14)}$ -Epimerisierung und Reduktion zum Monoketon III ($\text{R}=\text{H}, \text{X}=\text{H}_2$, Fp 203–204 °C, dessen Furfurylidien-Derivat ($\text{R}=\text{H}, \text{X}=\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=$), Fp 178,5–180,5 °C, bei Einwirkung von K-tert. Butylat- CH_3J ein Gemisch der $\text{C}_{(13)}$ -Epimeren, mit vorwiegend dem gewünschten C/D-trans-Methylierungsprodukt III ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{X}=\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=$), Fp 193,5–194,5 °C, dessen Oxydation mit alkalischem H_2O_2 und Reduktion des sauren Materials



mit Na-flüss. NH_3 den bekannten (\pm)-Homomarianolsäuremethyläther (IV) gaben. Die Umwandlung des Äthers in Östron ist bekannt. (Proc. chem. Soc. [London] 1958, 114). — Ma. (Rd 205)

Ein neues Antibioticum, 3-Carboxy-2,4-pentadienol-lactol, fanden H. Els, B. A. Sabin und W. D. Celmer im Filtrat eines nicht-identifizierten *Streptomyces*-Stammes. Isolierung: Extraktion des Filtrates mit Methyl-isobutylketon; Extraktion der organischen Phase mit Phosphat/Essigsäure-Puffer (pH 6,8); Überführung aus der Puffer-Lösung in Essigester, anschließend Chromatographie über eine Al_2O_3 -Säule zu einem viscosen, leicht polymerisierbaren Öl. Identifizierung: Als Ba-Salz und durch IR-Spektroskopie (5-Ringcarbonyl-Bande, OH-Funktion, CC-Doppelbindung). Das UV-Spektrum wies auf ungesättigte Carbonyl-Gruppe, das Na-Salz (nach Titration) auf eine $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Carbonyl-Gruppe hin.



Diese Befunde sowie Hydrierung zur Tetrahydro-Verbindung und Synthese der letzteren führten zur Struktur I. Im neutralen bzw. schwach sauren Medium liegt die Verbindung hauptsächlich als tautomerisches Lactol, Ib vor. (J. Amer. chem. Soc. 80, 878 [1958]). — Gä. (Rd 254)

1,2-Dihydro-pyracylen synthetisierten A. G. Anderson jr. und R. G. Anderson. Im Rahmen von Versuchen zur Herstellung des konjugiert-ungesättigten Kohlenwasserstoffs Pyracylen wurde durch Einwirkung von Chloranil oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon auf Pyracen in siedendem Xylo 1,2-Dihydropyracylen (I), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, Fp 155–156 °C, erhalten; Ausbeute 51 bzw. 45 %. I absorbiert bei 240, 320, 342, 357 m μ sowie bei 6,20 μ . Die Verbindung ist in der Kälte unter N_2 beständig, wird jedoch bei Raumtemperatur zerstört. Bei Versuchen, 1,5(bzw. 1,6)-Diacetoxypyracen durch Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure in Pyracylen überzuführen, polymerisierte das Pyrolysat bei der Isolierung. (J. org. Chemistry 23, 517 [1958]). — Ma. (Rd 258)

