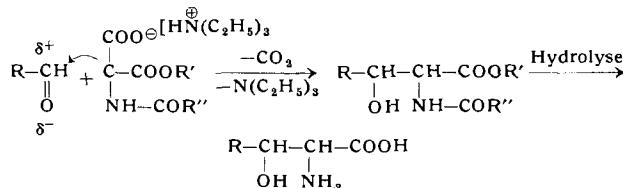


**Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Heidelberg**

am 14. Dezember 1959

H. HELLMANN, Tübingen: *Neue Umsetzungen mit tert. Aminen und mit Aldehyden.*

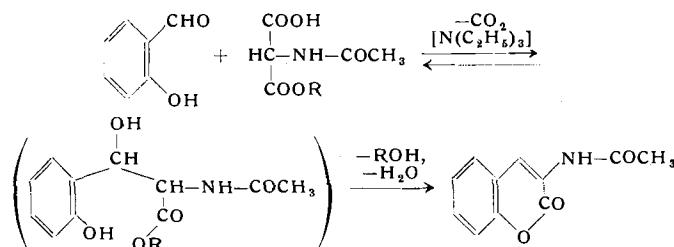
Nach einem Bericht über Ergebnisse weiterer Umsetzungen von orthometallierten Fluoraromaten mit tert. Aminen¹⁾ beschrieb Vortr. eine neue Synthese von α -Amino- β -hydroxy-carbonsäuren, die im wesentlichen in einer Aldol-Reaktion von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden mit Acylaminomalonsäure-monoestern unter gleichzeitiger Decarboxylierung besteht:



Während die Aldol-Reaktion der Acylaminomalonsäure-diester auf den Formaldehyd beschränkt ist (vgl. die bek. Serin-Synthese von A. J. King²⁾), vermögen die Monoester alle Aldehyde zu addieren, deren Reaktionsfähigkeit nicht erheblich durch elektronen-spendende Nachbarschaft eingeschränkt ist. Durch Hydrolyse der Addukte aus Acetaminomalonsäure-monomethylester und den unverzweigten aliphatischen Aldehyden vom Formaldehyd bis zum

¹⁾ H. Hellmann u. W. Unseld, diese Ztschr. 71, 463 [1959].
²⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 2738 [1947]; U.S.-Pat. 2530065, vgl. C. A. 45, 2971 [1951].

Octanal wurde die lückenlose homologe Reihe der α -Amino- β -hydroxy-carbonsäuren vom Serin bis zur 2-Amino-3-hydroxy-caprinsäure gewonnen. In der aromatischen und heterocyclischen Reihe reagieren Benzaldehyd, die isomeren Nitro-benzaldehyde, Chlor-benzaldehyd, Pyridinaldehyd, Terephthalaldehydsäure-methylester und Furfurol glatt bei Raumtemperatur in Gegenwart von Triäthylamin unter Bildung von N-Acyl- β -aryl-serinestern, während 4-Hydroxy-benzaldehyd, 4-Methoxy-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Indol-3-aldehyd zu 93–99 % unverändert zurückgewonnen werden. Die „Reaktionsfreudigkeit“ des Salicylaldehyds erklärt sich durch eine sekundäre Ringschlus-reaktion zu dem als einziges Produkt isolierten 3-Acetamino-cumarin, die das an sich ungünstige Gleichgewicht der Aldol-Reaktion zugunsten des Adduktes verschiebt.



Der derzeitige Entwicklungsstand der Methode der „unsymmetrischen Dreikohlenstoff-Kondensation im Eintopfverfahren“³⁾ wurde umrissen. [VB 282]

³⁾ H. Hellmann u. D. Dieterich, diese Ztschr. 71, 627 [1959].

Rundschau

Erdgas zur Eisen-Erzeugung. W. Starratt berichtete über gute Erfahrungen bei der Erz-Reduktion mit reformiertem Erdgas. Man läßt das Naturgas mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reagieren (durchschnittliche Zusammensetzung des Gasgemisches nach Entfernung von Wasser: 73,1 % H₂, 16,3 % CO, 6,6 % CO₂, 4,0 % CH₄). Das Gas wird dann bei 870 bis 1040 °C durch ein Erzbett geblasen, wobei das Eisenerz zu Schwamm-Eisen reduziert wird. Da bei einem solchen Verfahren die Gangart nicht entfernt wird, müssen hochgradige Erze oder Konzentrate verwendet werden. Am Ende des Prozesses läßt man 10 bis 15 min bei niedrigerer Temperatur Naturgas direkt durch das Eisen-Bett streichen, wobei infolge von Crack-Vorgängen Kohlenstoff auf dem Eisenschwamm abgelagert wird (Endgehalt ca. 0,3 % C). Der Eisenschwamm wird anschließend in Elektroöfen auf Stahl verarbeitet. (J. Metals 1959, 315). — Ko. (Rd 977)

Tetrafluor-hydrazin und Difluor-diazin entstehen nebeneinander aus Stickstofftrifluorid in Gegenwart von Quecksilber bei elektrischen Entladungen, fand J. W. Frazer. Nebenprodukte sind Stickstoff und Quecksilber-fluoride. Abhängig von Strömungsgeschwindigkeit, von Druck und Spannung wurden Umsätze zwischen 5,7 und 16,2 % bei einmaligem Durchgang erzielt; die Ausbeuten betrugen bis zu 67 % N₂F₄ und bis zu 16 % N₂F₂. Zur Reinigung entfernt man das NF₃ durch Destillation im Vakuum bei -186 °C (flüss. Argon) und trennt das Tetrafluorhydrazin und die beiden isomeren Difluor-diazine durch Gas-Adsorptionschromatographie an Silicagel bei -40 °C. (J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 166 [1959]). — Ko. (Rd 39)

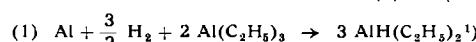
Cyclooctatrien-metall-carbonyl- π -Komplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Eisens stellten E. O. Fischer, C. Palm und H. P. Fritz dar. Mo(CO)₆ lieferte mit einem Isomeren-Gemisch aus Cyclo-octatrien-(1.3.5) und -(1.3.6) in Petroläther bei 125 bis 140 °C die Verbindungen (C₈H₁₀)₂Mo(CO)₃ (I), orangefarben, Fp 115 bis 118 °C (Zers.), und (C₈H₁₀)₂Mo(CO)₂ (II), gelb, Zers. ~ 160 °C. Durch Synthese mit den reinen Cyclo-octatrienen ließ sich zeigen, daß I ein Derivat des 1.3.5-Triens, II ein Abkömmling des 1.3.6-Isomeren ist. Beide Verbindungen sind diamagnetisch. Während das 1.3.5-Tri en in I alle drei π -Elektronenpaare zur Bindung benutzt, stehen in II nur zwei π -Paare dafür zur Verfügung, wahrscheinlich die konjugierten. I tauscht das Cyclo-octatrien-(1.3.5) leicht gegen Mesitylen aus unter Bildung von s-(CH₃)₃C₈H₄Mo(CO)₃. Cr(CO)₆ lieferte mit dem Cyclo-octatrien-Isomeren-Gemisch nur die I entsprechende Verbindung, während mit W(CO)₆ nur der II entsprechende Komplex isoliert wurde. Fe₂(CO)₉ bzw. Fe₃(CO)₁₂ reagierten mit dem Isomeren-Gemisch zu (C₈H₁₀)₂Fe(CO)₃ (III), goldgelbe Flüssigkeit, Fp ~ 8 °C, und einer roten, kristallisierten Verbindung der Bruttoformel Fe₂C₁₅H₁₂O₆ (IV). Beide sind diamagne-

tisch. III erwies sich als ein Derivat des 1.3.6-Triens, das hier wieder nur mit zwei π -Elektronenpaaren gebunden wird. (Chem. Ber. 92, 2645 [1959]). — Ko. (Rd 976)

Pentafluor-selen-hypofluorit F₅SeOF (I) und **Bis-(pentafluor-seleno)-peroxyd** F₅Se—O—O—SeF₅ (II) erhielten G. Mitra und G. H. Cady bei der Fluorierung von SeO₂ neben SeF₆ als Hauptprodukt. Die besten Ausbeuten ergaben sich, wenn die Fluorierung bei 80 °C mit einem N₂-verdünnten F₂-Strom vorgenommen wurde. II entsteht neben SeF₆ auch bei der Fluorierung von SeOCl₂. Die Fluorierung von II bei 70 °C lieferte 18 % I neben 78 % SeF₆. I, Fp ~ -54 °C, Kp ~ -29 °C, ist außerordentlich reaktionsfähig; mit H₂O entsteht quantitativ Sauerstoff. II, Fp -62,8 °C, Kp + 76,3 °C, ist wesentlich weniger reaktionsfreudig. Mit KJ wird, im Gegensatz zu I, nur langsam J₂ freigesetzt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2646 [1959]). — Ko. (Rd 42)

α , β -ungesättigte Zirkon-alkoxylate entstehen aus Zirkontetrachlorid und Ketonen, fanden P. T. Joseph und W. B. Blumenthal. Während ZrCl₄ und Aceton bei -5 °C eine Cl₃Zr—O—C=CH₂ Additionsverbindung liefern, wird beim Kochen fahlbraunes Trichlor-zirkon-isopropen-oxylat (I) gebildet. Analog reagiert Methyl-isopropylketon. In Wasser hydrolysiert I zu Zirkonylchlorid und Aceton. (J. org. Chemistry 24, 1371 [1959]). — Ko. (Rd 37)

Die elektrolytische Raffination von Aluminium beschreiben Karl Ziegler, H. Lehmkuhl und E. Lindner. Der Komplex NaF·2 Al(C₂H₅)₃ (I) ist, wie auch andere Organo-aluminium-Komplexe, mit AlH(C₂H₅)₂ (II) beschränkt, mit Al(C₂H₅)₃ (III) praktisch nicht mischbar. Die flüssige Phase aus I und II besitzt ungefähr die Grenzzusammensetzung NaF·2 Al(C₂H₅)₃·3 AlH(C₂H₅)₂. Bei ihrer Elektrolyse werden an Ag- und Cu-Anoden zur Hauptsache H₂, an Fe-, Ni- und Pt-Anoden überwiegend Kohlenwasserstoffe (C₂H₆, C₂H₄, C₄H₁₀) entwickelt; andere Anodenmaterialien (Pd, Au, Graphit, Messing) nehmen eine Mittelstellung ein. — Die Wasserstoff-Entwicklung an einer Cu-Anode steigt 1. mit dem Hydrid-Gehalt der Lösung, 2. mit der Temperatur, 3. bei Anoden-Rührung; sie nimmt ab mit steigender Stromdichte, bleibt jedoch oberhalb 10 Amp/qdm etwa konstant. Durch die H₂-Abscheidung reichert sich der Elektrolyt an Al(C₂H₅)₃ an, das sich wegen seiner geringen Mischbarkeit mit dem Elektrolyten als leichtere Phase abscheidet. Diese kann man laufend abziehen und nach Gl. (1) mit (unreinem)



¹⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl u. W. Pfohl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].