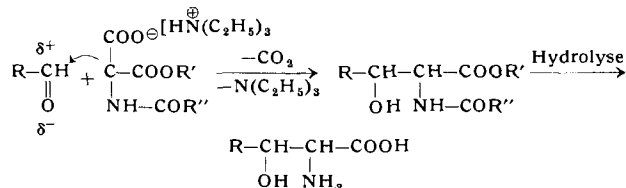


am 14. Dezember 1959

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

Nach einem Bericht über Ergebnisse weiterer Umsetzungen von orthometallierten Fluoraromaten mit tert. Aminen<sup>1)</sup> beschrieb Votr. eine neue Synthese von  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -hydroxy-carbonsäuren, die im wesentlichen in einer Aldol-Reaktion von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden mit Acylaminomalonsäure-monoestern unter gleichzeitiger Decarboxylierung besteht:

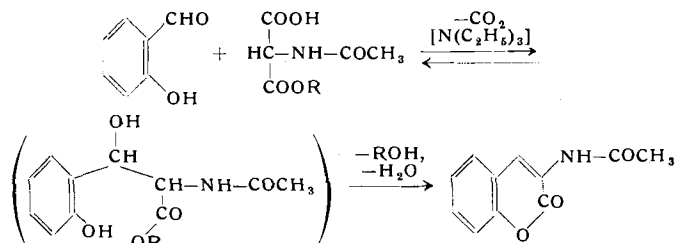


Während die Aldol-Reaktion der Acylaminomalonsäurediester auf den Formaldehyd beschränkt ist (vgl. die bek. Serin-Synthese von A. J. King<sup>2)</sup>), vermögen die Monoester alle Aldehyde zu addieren, deren Reaktionsfähigkeit nicht erheblich durch elektronenspendende Nachbarschaft eingeschränkt ist. Durch Hydrolyse der Addukte aus Acetaminomalonsäure-monomethylester und den unverzweigten aliphatischen Aldehyden vom Formaldehyd bis zum

<sup>1)</sup> H. Hellmann u. W. Unseld, diese Ztschr. 71, 463 [1959].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 69, 2738 [1947]; U.S.-Pat. 2530065, vgl. C. A. 45, 2971 [1951].

Octanal wurde die lückenlose homologe Reihe der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -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-benzaldehyde, Pyridinaldehyde, Terephthalaldehydsäuremethylester und Furfurol glatt bei Raumtemperatur in Gegenwart von Triäthylamin unter Bildung von N-Acyl- $\beta$ -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 Ringschlußreaktion zu dem als einziges Produkt isolierten 3-Acetaminocumarin, die das an sich ungünstige Gleichgewicht der Aldol-Reaktion zugunsten des Adduktes verschiebt.



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

<sup>3)</sup> 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 Gasgemischs nach Entfernung von Wasser: 73,1 % H<sub>2</sub>, 16,3 % CO, 6,6 % CO<sub>2</sub>, 4,0 % CH<sub>4</sub>). 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 % N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und bis zu 16 % N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Zur Reinigung entfernt man das NF<sub>3</sub> durch Destillation im Vakuum bei –186 °C (flüss. Argon) und trennt das Tetrafluorhydrazin und die beiden isomeren Difluor-diazine durch Gas-Adsorptionsschromatographie an Silicagel bei –40 °C. (J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 166 [1959]). —Ko. (Rd 39)

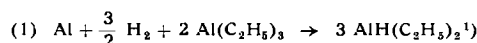
**Cyclooctatrien-metall-carbonyl- $\pi$ -Komplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Eisens** stellten E. O. Fischer, C. Palm und H. P. Fritz dar. Mo(CO)<sub>6</sub> lieferte mit einem Isomeren-Gemisch aus Cyclo-octatrien-(1.3.5) und -(1.3.6) in Petroläther bei 125 bis 140 °C die Verbindungen (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub> (I), orangerot, Fp 115 bis 118 °C (Zers.), und (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> (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-Trien in I alle drei  $\pi$ -Elektronenpaare zur Bindung benutzt, stehen in II nur zwei  $\pi$ -Paare dafür zur Verfügung, wahrscheinlich die konjugierten. I tauscht das Cyclo-octatrien-(1.3.5) leicht gegen Mesitylen aus unter Bildung von s-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>. Cr(CO)<sub>6</sub> lieferte mit dem Cyclo-octatrien-Isomeren-Gemisch nur die I entsprechende Verbindung, während mit W(CO)<sub>6</sub> nur der II entsprechende Komplex isoliert wurde. Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> bzw. Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> reagierten mit dem Isomeren-Gemisch zu (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> (III), goldgelbe Flüssigkeit, Fp ~ 8 °C, und einer roten, kristallisierten Verbindung der Bruttoformel Fe<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (IV). Beide sind diamagne-

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

**Pentafluor-selen-hypo-fluorid F<sub>5</sub>SeOF (I) und Bis-(pentafluor-selen)-peroxyd F<sub>5</sub>Se-O-O-SeF<sub>5</sub> (II)** erhielten G. Mitra und G. H. Cady bei der Fluorierung von SeO<sub>2</sub> neben SeF<sub>6</sub> als Hauptprodukt. Die besten Ausbeuten ergaben sich, wenn die Fluorierung bei 80 °C mit einem N<sub>2</sub>-verdünnten F<sub>2</sub>-Strom vorgenommen wurde. II entsteht neben SeF<sub>6</sub> auch bei der Fluorierung von SeOCl<sub>2</sub>. Die Fluorierung von II bei 70 °C lieferte 18 % I neben 78 % SeF<sub>6</sub>. I, Fp ~ –54 °C, Kp ~ –29 °C, ist außerordentlich reaktionsfähig; mit H<sub>2</sub>O entsteht quantitativ Sauerstoff. II, Fp –62,8 °C, Fp + 76,3 °C, ist wesentlich weniger reaktionsfreudig. Mit KJ wird, im Gegensatz zu I, nur langsam J<sub>2</sub> freigesetzt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2646 [1959]). —Ko. (Rd 42)

**$\alpha,\beta$ -ungesättigte Zirkon-alkoxylyate** entstehen aus Zirkontetrachlorid und Ketonen, fanden P. T. Joseph und W. B. Blumenthal. Während ZrCl<sub>4</sub> und Aceton bei –5 °C eine Cl<sub>2</sub>Zr-O-C=CH<sub>2</sub> 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(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (I) ist, wie auch andere Organo-aluminium-Komplexe, mit AlH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II) beschränkt, mit Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (III) praktisch nicht mischbar. Die flüssige Phase aus I und II besitzt ungefähr die Grenzzusammensetzung NaF·2 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·3 AlH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Bei ihrer Elektrolyse werden an Ag- und Cu-Anoden zur Hauptsache H<sub>2</sub>, an Fe-, Ni- und Pt-Anoden überwiegend Kohlenwasserstoffe (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) 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 H<sub>2</sub>-Abscheidung reichert sich der Elektrolyt an Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 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)



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