

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 3. Juni 1960

EUGEN MÜLLER, Tübingen: *Neues aus der Chemie der Aroxyle.*

Nach der Synthese des ersten, auch in festem Zustand stabilen monomeren Aroxyls, des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls ist eine Reihe weiterer, farbiger, stark paramagnetischer Aroxyle hergestellt worden, darunter solche, die auch ein H-Atom am α -C-Atom einer p-ständigen Gruppe des Phenolkerns tragen. Ferner gelang es Analoga des 4-tert.-Butyloxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls herzustellen, die in festem Zustand farblos und diamagnetisch, in Lösung teilweise oder ganz als freie Radikale vorliegen.

Zur Chinoläther-Bildung wurden drei neuartige Beispiele gegeben: 1. Bildung eines inneren Chinoläthers aus 2,4; 2',4'-Tetra-tert.-butyl-1,1'-dihydroxydiphenyl; es entsteht ein Spiro-[oxa-benzocyclobutan-cyclohexadienon]-Derivat. 2. Der aus „blauem Aroxyl“ und Diphenyl-hydroxylamin entstehende Chinoläther zerfällt thermisch in zwei stabile, durch EPR-Messung nachweisbare Radikale. 3. Oxime bilden ebenfalls leicht Chinoläther. Am Beispiel des Chinoläthers aus 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzal-doxim und „blauem Aroxyl“ wurde die mehrfache, sukzessiv mögliche Dehydrierbarkeit der beiden Hydroxy-Gruppen des Hydroxy-benzal-doxims und die Reihenfolge der Dehydrierbarkeit der beiden OH-Gruppen gezeigt. In diesem und auch in ähnlichen Fällen gelingt die Deutung der komplizierten EPR-Spektren (14, 20, 21 Linien) sowohl nach Zahl der Linien als auch im Hinblick auf das gegenseitige Intensitätsverhältnis. Das statistische Gewicht einiger mesomerer Formen lässt sich abschätzen.

Abschließend wurden Beispiele aus der Naturstoffchemie gegeben. So gelingt der Nachweis intermedial auftretender Aroxyle bei der Dehydrierung substituierter p-Hydroxy-zimtsäureester. Die Versuche bestätigen die Ansicht von K. Freudenberg über die Lignin-Bildung. Auch Griseofulvin-artige Stoffe lassen sich aus entspr. Phenolen durch Dehydrierung mit Aroxyle gewinnen.

Es folgte eine Diskussion des reaktiven Verhaltens der Aroxyle ($5\pi(\pm) + e \rightleftharpoons 6\pi\ominus$) für die als spezifische Radikalreaktion die Chinolätherbildung neben den schon bekannten Radikalreaktionen wie Dimerisierung und Disproportionierung hinzutritt.

[VB 355]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 21. Juni 1960

G. V. SCHULZ, Mainz: *Die Wechselwirkung zwischen Fadenmolekülen und Lösungsmitteln.*

Die Dichte des Knäuels, den ein lineares Fadenmolekül in Lösung einnimmt, wird zweckmäßig durch dessen Trägheitsradius $r^2 = (\sum r_i^2)/N$ ausgedrückt, der durch Messung der Lichtstreuung in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel oder durch Viscositätsmessungen bestimmt werden kann. Die Theorie und Praxis dieser Messung ist heute gesichert.

Der Trägheitsradius wird durch „innere“ und „äußere“ Ursachen bestimmt. Die inneren Ursachen sind Anzahl und Abstand der Kettenatome und Rotationsbehinderung durch die Substituenten an der Kette, die äußere Ursache ist die Wechselwirkung des Knäuels mit dem Lösungsmittel, die, wie durch eine größere Versuchsserie gezeigt wird, allein im 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes (A_2) gegeben ist. Am Θ -Punkt, der Temperatur, bei welcher $A_2 = 0$ ist, sind nur die „inneren“ Ursachen maßgebend, so daß es möglich ist, die Rotationsbehinderung quantitativ zu messen. Ein zweckmäßiges Maß für diese ist der mittlere gesperrte Winkel, der von der Volumbeanspruchung der Seitengruppen im Verhältnis zum Abstand der Kettenatome gegeben ist. Beispiels-

weise ist der gesperrte Winkel im Poly-dimethylsiloxan kleiner als im Polyisobutylene, da der Si—O-Abstand größer als der C—C-Abstand ist.

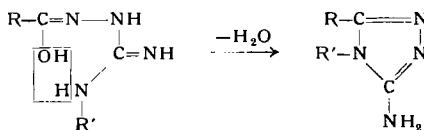
Durch Messung des Trägheitsradius in Lösungsmitteln mit verschiedenen Θ -Punkten lässt sich die Rotationsbehinderung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Beim Polymethylmethacrylat nimmt die so bestimmte Rotationsbehinderung im Temperaturbereich von -40° bis $+60^\circ\text{C}$ unerwarteterweise mit wachsender Temperatur zu. Dies wird darauf zurückgeführt, daß eine Konkurrenz zwischen den Rotationsfreiheitsgraden der Substituenten und den Rotationsfreiheitsgraden der Kettenatome besteht. [VB 348]

GDCh-Ortsverband Aachen

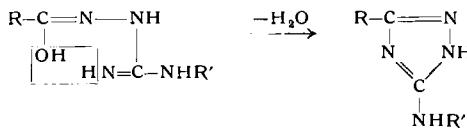
am 20. Mai 1960

H. GEHLEN, Potsdam: *Neue Wege zur Darstellung von Derivaten des 1,2,4-Triazols.*

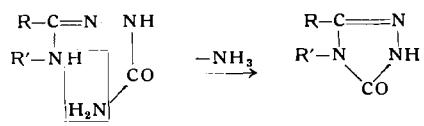
Die bekannte Überführung der 1-Acyl-semicarbazide in Triazolone durch alkalisches Verkochen¹⁾ läßt sich auf die 2- und 4-substituierten 1-Acyl-semicarbazide mit guter Ausbeute übertragen²⁾. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung von 1-Acyl-amino-guanidinen bilden sich Derivate des Aminotriazols



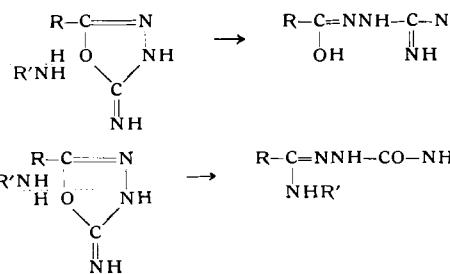
Verkochen in alkalischer Lösung liefert in der Amino-Gruppe substituierte Triazole:



Substituierte Ureido-amidine liefern beim Schmelzen oder alkoholischen Verkochen unter Ammoniak-Entwicklung Triazolone:



Die Acylamino-guanidine und Ureidoamidine entstehen beim Erhitzen von 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen mit Arylamin-hydrochloriden, wobei der Oxadiazol-Ring in Abhängigkeit von der Art der Substituenten der Reaktionspartner in verschiedener Weise aufgespalten wird:



[VB 342]

¹⁾ H. Gehlen, Liebigs Ann. Chem. 563, 185 [1949].

²⁾ H. Gehlen u. W. Schade, Naturwissenschaften 46, 667 [1959].

Rundschau

Nakaseit, ein andorit-ähnliches, neues Mineral, beschrieben Tei-ichi Ito und Hisashi Muraoka. Das in der Nakase-Grube, Japan, in gold-führenden Stibenit- und Quarzadern, meist vergesellschaftet mit Freibergit und Zinkblende vorkommende Mineral hat die Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Cu Sb}_2\text{S}_{24}$. Es ist von hellgrauer Farbe mit metallischem Glanz und monoklin. Die Koeffizienten sind: $a = 13,02$, $b = 19,18$, $c = 102,24 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle, $d_x = 5,37$. (Z. Kristallogr. 173, 94 [1960]). — Ma. (Rd 304)

Neue Kernspaltprodukte in der Atmosphäre. Die durch elektrische Abscheidung sowie mittels Membranfilter beim Royal Cancer Hospital in London gesammelte atmosphärische Radioaktivität zeigte vom 28. Febr. — 1. März 1960 eine Erhöhung etwa um den Faktor 10. Die Abfallkurve der Spaltprodukte und die γ -Spektren

lassen einen starken Anteil kurzlebiger Nuclide erkennen, die dem französischen Kernwaffenversuch vom 13. Febr. 1960 zugeschrieben werden müssen. Der Absolutwert der Aktivität wird auf höchstens $2 \cdot 10^{-12} \text{ C/m}^3$ im Mittel über den genannten Zeitraum geschätzt. Keines der beteiligten Nuclide erreichte eine Konzentration, der biologische Bedeutung beizumessen wäre. (Nature [London] 186, 223 [1960]). (Ähnliche Beobachtungen wurden an anderer Stelle gemacht, so auch an zahlreichen Meßorten in der deutschen Bundesrepublik.) — Sn. (Rd 325)

Austauscher-Membranen zur Entsalzung radioaktiver Lösungen (wie Abwässer und dergl.) konstruierten E. J. Tuthill und G. G. Welch aus Glasfritten, zwischen die anorganische anionische Austauscher eingeschlämmt wurden. Sie lassen sich außerordentlich leicht durch Fernbedienung ersetzen: fortspülen mit Wasser und

Einschlämmen frischen Materials. Solchen Membranen weisen eine erhebliche Permelektivität auf. Zwischen den beiden Hälften einer elektrolytischen Zelle, die durch Fritten und Austauscher getrennt waren, wurden Überführungszahlen bis zu 0,84 für Nitrat gemessen, gegenüber nur 0,16, wenn nur die Fritten als Diffusionsbarriere dienten. Mit einer Lösung von ^{137}Cs ($5 \cdot 10^6$ Zerf. min^{-1} ml^{-1}) im Kathodenraum konnte auch nach Stunden keine Spur Cs im Anodenraum nachgewiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 [1960]). —Se. (Rd 277)

Das Zr-H-Diagramm zwischen 550 und 850 °C untersuchte G. G. Libowitz. Die Grenze zwischen dem zweiphasischen ($\beta + \delta$)-Gebiet und der reinen δ -Phase wurde genau bestimmt, wobei β eine wasserstoff-haltige Hochtemperaturphase von Zr und δ die kubische Hydrid-Phase ist. Während bei Zimmertemperatur ein Gebiet mit zwei Hydrid-Phasen (kubisch und tetragonal) existiert, wurden bei den untersuchten Temperaturen hierfür keine Anhaltspunkte gefunden. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 8 R). —Hoe. (Rd 261)

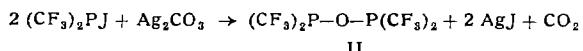
Der photo-elektrische (PEM-) Effekt tritt nicht nur bei reinen Halbleitern, sondern auch bei Halbmetallen wie Wismut auf. Das eingestrahlte Licht erzeugt oberflächennahe Elektronen-Fehlstellen. Senkrecht zu einem angelegten Magnetfeld (2000 Oersted) wird die durch den abgelenkten Diffusionsstrom erzeugte Spannung gemessen. Im nahen IR kann die Intensität des PEM-Effektes qualitativ aus dem Absorptionspektrum erklärt werden. Bei $3,4 \mu$ tritt ein Maximum auf. (Th. Young, Physic. Rev. (II) 117 1244 [1960]). —Hoe. (Rd 320)

Tetraeyan-äthylen bildet monokline Kristalle: Raumgruppe $P 2_1/n$, Gitterkonstante $a = 7,51$, $b = 6,21$, $c = 7,00 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 10'$. Die Elementarzelle enthält 2 zentrosymmetrische Moleküle. Die Struktur wurde von D. A. Bekoe und K. N. Trueblood mittels einer verschärften dreidimensionalen Patterson-Synthese bestimmt. Die korrigierten Abstände sind für $\text{C}=\text{C}$ $1,317 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{C}$ $1,454 \pm 0,007$ und $1,443 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N}$ $1,15 \pm 0,012 \text{ \AA}$. (Z. Kristallogr. 113, 1 [1960]). —Ma. (Rd 305)

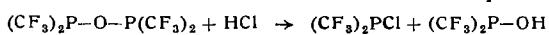
Disilanyl-Verbindungen synthetisierten A. G. MacDiarmid und L. G. L. Ward. Disilanyljodid, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ (Fp $-86,1^\circ\text{C}$, Kp $+102,8^\circ\text{C}$) entsteht in guter Ausbeute aus Si_2H_6 und HJ in Gegenwart von AlJ_3 bei Zimmertemperatur. Es disproportioniert bei 0°C langsam in Si_2H_4 und höher jodierte Disilane und ist an der Luft selbstentzündlich. Mit Wasser hydrolysiert es rasch und praktisch quantitativ zu Bis-disilanyl-äther, $\text{Si}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{Si}_2\text{H}_5$ (Fp $-111,7^\circ\text{C}$, Kp $94,8^\circ\text{C}$). Auch diese Verbindung ist an der Luft selbstentzündlich, zersetzt sich aber bei längerem Erwärmen auf 70°C unter Luftausschluß nur geringfügig. Mit Ammoniak liefert das Jodid bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute Tris-disilanylamin, $(\text{Si}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, mit HgS entsteht Bis-disilanyl-sulfid, $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 11 M, Nr. 29). —Ko. (Rd 283)

Anorganische Stickstoff-Ketten treten bei der UV-Bestrahlung von festem HN_3 (I) auf, wie H. A. Papazian fand. Als Primärprodukt wurde das Radikal NH (II) durch seine Bande bei 3400 \AA nachgewiesen; es reagiert mit I zu Diiminohydrazin (III), das teilweise in das Radikal $\text{H}-\text{N}=\text{N}^\cdot$ (IV) dissoziert. IV ist für den Paramagnetismus und die blaue Farbe des Bestrahlungsprodukts verantwortlich. Auch Triazene wurde nachgewiesen. Die N_2 -Entwicklung erfolgt nach mehreren verschiedenen Mechanismen; die Abhängigkeit der Gasentwicklung von der Temperatur gibt mehrere reproduzierbare Maxima. (J. chem. Physics 32, 456 [1960]). —Hoe. (Rd 319)

Bis-trifluormethyl-phosphor(III)-hydroxyd (I) und Tetrakis-trifluormethyl-diphosphoxan (II) stellten J. E. Griffiths und A. B. Burg dar. II erhält man in ca. 80-proz. Ausbeute als Flüssigkeit



vom Fp -53°C , Kp $+78,3^\circ\text{C}$. II bildet mit Trimethylaminol-Lewis-Säure ein 1:1-Addukt. I entsteht aus II in 92-proz. Aus-



beute (Fp -21°C , Kp $+61,4^\circ\text{C}$). (J. Amer. chem. Soc. 82, 1508 [1960]). —Ko. (Rd 288)

Anodische Oxidation von Ammonium-carbamat und Harnstoff in flüssigem Ammoniak bei -33°C liefert nach A. F. Clifford und M. Giménez-Huguet Azodicarbonäure-Derivate. Bei Gegenwart von 2 g $\text{NH}_4\text{Cl}/100 \text{ ml}$ entstand eine gelbe Lösung, bei kleineren NH_4Cl -Konzentrationen ein gelber, in Wasser und organischen

Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag. Dieser löst sich in 30-proz. KOH unter Bildung des sec. Kalium-azodicarbonats. Die gelbe Lösung gab nach Abdampfen des Ammoniaks und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser oder Äthanol das Spektrum des Azodicarbonamids; beim Behandeln mit 30-proz. KOH entstand sec. Kalium-azodicarbonat. Der gelbe Niederschlag ist offenbar ein Kondensationsprodukt des Azodicarbonamids. Elektrolyse von Hydazodicarbonamid lieferte die gleichen Produkte. Die Stromausbeute betrug bei einer Konzentration von 3 g Ammoniumcarbamat bzw. Harnstoff und 2 g NH_4Cl pro 100 ml NH_3 (3 V, 24 h) 8 %. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1024 [1960]). —Ko. (Rd 273)

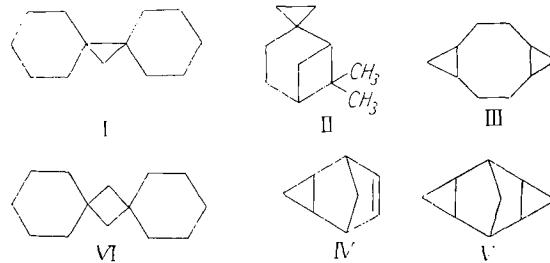
Konstitution und Eigenschaften von Propargylen, C_3H_2 , untersuchten P. S. Skell und J. F. Klebe. Photolyse von Diazopropin liefert eine reaktionsfähige Zwischenstufe, Propargylen (I), die Olefine unter Bildung von Äthinylcyclopropanen addiert. Die Reaktion mit cis- und trans-Buten-(2) verläuft nicht stereospezifisch. $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{C}=\text{C} \rightarrow$

I

Dies deutet darauf hin, daß Propargylen eher ein Methylen (Diradikal) als ein Carben darstellt. Propargylen wird als ungerades Homologes des Acetylen angesehen und am besten durch eine lineare Anordnung seiner 5 Atome, die 3 C-Atome mit sp-Hybridisierung, wiedergegeben. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 90 O). —Ma. (Rd 254)

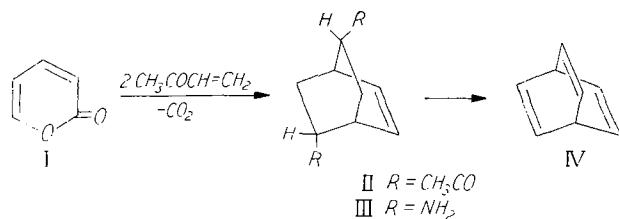
Die Aminosäure-Sequenz des Tabakmosaikvirus-Proteins konnten G. Schramm und Mitarbeiter aufklären. Das Protein dieses Virus besteht aus 2200 gleichartigen Untereinheiten zu je 157 Aminosäuren. Die „Summenformel“ einer solchen Untereinheit ist $\text{Asp}_{18}\text{Glu}_{16}\text{Ser}_{18}\text{Thr}_{18}\text{Ala}_{14}\text{Val}_{14}\text{Leu}_{12}\text{Arg}_{11}\text{Pro}_{8}\text{Ileu}_{8}\text{Phe}_{8}\text{Gly}_{6}\text{Tyr}_{4}\text{Trp}_{3}\text{Lys}_{2}\text{Cys}_{1}$. Durch Spaltung des Moleküls mit Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin entstanden Fragmente, die durch Ionenaustausch-Chromatographie getrennt wurden und deren Aminosäure-Sequenz sich mit Hilfe von Carboxypeptidase und nach der Dinitrophenyl-Methode feststellen ließ. Lediglich die Aufeinanderfolge der Aminosäuren 26–28 und 98–102 ist noch nicht eindeutig geklärt. (Nature [London] 186, 922 [1960]). —Hg. (Rd 332)

Energieriche polycyclische Kohlenwasserstoffe als Düsentreibstoffe synthetisierten S. D. Koch, P. F. Donovan, R. M. Kliss, D. V. Lopiekies und R. J. Wineman. Durch Anlagerung aus Dijodmethan mit Zn–Cu erzeugten Carbens ($:\text{CH}_2$) wurden aus Biscyclohexylen Dispiro-[5.1.5.0]-tridecan (I), aus β -Pinen 5,5-Dimethyl-4,6-methano-spiro-[2.5]-octan (II), aus 1,5-Cyclooctadien



Triacyclo-[7.1.0.0^{4,6}]-decane (III), aus 2,5-Bicyclo-[2.2.1]-heptadien Tricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]-octen-(6) (IV) und Tetracyclo-[3.3.1.0^{2,4,0^{6,8}]-nonan (V) erhalten. Dispiro-[5.1.5.1]-tetradecanon-(7) gab bei Entschwefelung des Dithioketals mit Raney-Ni Dispiro-[5.1.5.1]-tetradecan (VI). (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 30 O). —Ma. (Rd 252)}

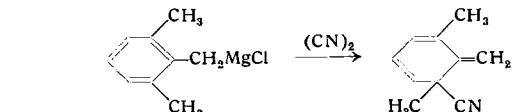
Bicyclo[2.2.2]-2.5.7-octatrien (IV), ein neues Ringsystem mit 6 π -Elektronen, stellten H. E. Zimmerman und R. M. Pausler dar. Sie gingen aus von α -Pyron-5-carbonsäure und decarboxylierten diese bei 650°C über Kupfer zu α -Pyron (I), das mit überschüssigem Methyl-vinylketon zu 5,7-Diacetyl-bicyclo[2.2.2]-2-octen (II)



umgesetzt wurde. In mehreren Schritten erhielten sie daraus das Diamin III, das nach erschöpfernder Methylierung durch Hofmannschen Abbau IV ergab. Die wegen ihrer faßartigen Molekül-Gestalt Barrelen (barrel = Faß) genannte Verbindung schmilzt bei 15 bis 16°C und absorbiert bei 208 und 239 μ . Das kernmagnetische

Resonanzspektrum bestätigt die Struktur. IV zerstetzt sich bei 250 °C zu Benzol und Acetylen. Berechnungen zeigen, daß IV keinen aromatischen Charakter haben sollte, da die drei π -Elektronenpaare drei nur sehr wenig überlappte Elektronenwolken bilden. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1514 [1960]). —Hg. (Rd 248)

Nitrile liefern die Umsetzung zwischen **Dleyan** und **Arylmethyl-magnesium-halogeniden**, wie *V. F. Rauen* und *J. F. Eastham* fanden. Läßt man eine Grignard-Verbindung vom Typ $R-\text{CH}_2-\text{MgX}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{o-C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4, \alpha\text{-Naphthyl}$) in Äther bei 0 °C mit $(\text{CN})_2$ reagieren, so entsteht in 40- bis 60-proz. Ausbeute das entspr. o-Methyl-nitril vom Typ I. Als Nebenprodukte bilden sich durch Weiterreaktion der CN-Gruppe mit der Grignard-Verbindung Benzophenon bzw. dessen Derivate. Sind im Aryl beide o-Stellungen besetzt, so erhält man ein Cyclohexadien-Derivat, z. B.:

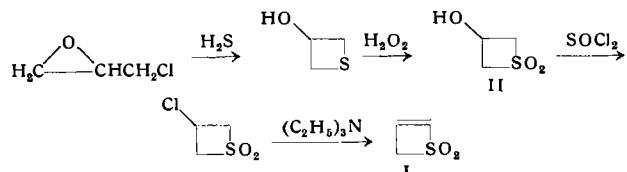


(J. Amer. chem. Soc. 82, 1349 [1960]). —Hg. (Rd 250)

Die Aminierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit **Alkyl-hydroxylaminen** untersuchten *P. Kovacic* und *J. L. Foote*. Die Aminierung von Toluol mit O-Methyl-, O,N-Dimethyl- und O,N,N-Trimethyl-hydroxylamin in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 gab mit den beiden ersten Hydroxylaminen 42 % Toluidin (34 % o-, 16 % m-, 50 % p-Verbindung) bzw. 24 % N-Methyltoluidin (22 % o-, 18 % m-, 60 % p-Verbindung). Das Trimethyl-Derivat lieferte praktisch kein basisches Produkt. Die mit Hydroxylamin oder dessen Hydrochlorid erzielte Isomerenverteilung ähnelt der mit O-Methyl-hydroxylamin erhaltenen. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 56 O). —Ma. (Rd 260)

Die Umsetzung zwischen **Grignard-Reagentien** und $\alpha,\beta\text{-Acetylen-carbonsäure-estern}$ untersuchten *C. Bretting* u. Mitarb. n-Butyl-magnesiumbromid reagiert mit Estern vom Typ $R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{-sek.-Butyl}$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) unter 1,2-Addition an die Carbonyl-Gruppe unter Bildung tertärer Acetylenalkohole. Katalysiert man die Reaktion aber mit Kupfer(I)-chlorid, so lagert sich das Grignard-Reagens ausschließlich an die Dreifachbindung und es bilden sich die sek.-Butylester der entsprechenden $\beta\text{-n-Butyl-}\alpha,\beta\text{-äthylensäuren}$, $\text{R}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{-sek.-Butyl}$. (Acta chem. scand. 14, 151 [1960]). —Hg. (Rd 247)

Über **Synthese und Reaktionen von Thieten-Sulfon und verwandten Verbindungen** berichten *D. C. Dittmer* und *M. E. Christy*. Das ungesättigte Sulfon (I) wurde in vier Stufen erhalten. Die Oxydation von Thietanol-(3) (II) wird bei Raumtemperatur vorgenommen, da bei höherer Temperatur Dimethylsulfon entsteht.

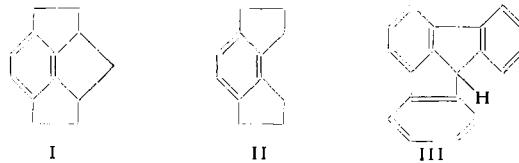


Nucleophile Reagentien wie S^{2-} , Alkohol, H_2O , NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ addieren sich leicht an die Doppelbindung des Sulfons I. Die Addukte sind mit LiAlH_4 zu den entspr. Sulfiden oder zu Derivaten, die sich aus der Eliminierung des 3-Substituenten ableiten, reduzierbar. Anthracen reagiert mit I unter Bildung eines

Diels-Alder-Addukts, das zum entspr. Thieten-Addukt (III) reduzierbar ist. 3-Hydroxy-thietan-sulfon oder I bilden bei Behandlung mit wäßrigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Dimethylsulfon. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 79 O). —Ma. (Rd 255)

Drei Fünfringe kondensierten an einen Benzol-Ring *H. Rapoport* und *G. Smolinsky* in der Verbindung 2,2a,3,3a,4,5-Hexahydro-1H-cyclopent[jkl]-as-indacen (I). Der Benzol-Ring ist darin wegen der ankondensierten Ringe nicht mehr eben. I wurde über die Pyrolyse einer entspr. dibasischen Säure und Reduktion des entstehenden Ketone erhalten. In seiner Reaktionsfähigkeit erinnert I an ein Olefin, so in der Leichtigkeit der Hydrierung (3 Mole H_2). I nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und reagiert mit 3 Molen Perbenzoësäure zu einem Di-epoxy-hydroxybenzoat. Demgegenüber weist

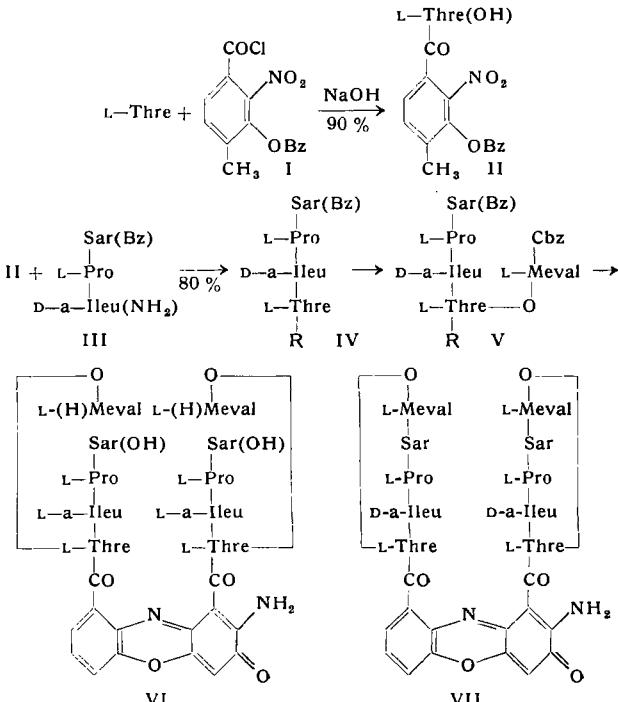
der Vergleichskohlenwasserstoff II die normalen aromatischen Charakteristika auf. Das UV-Spektrum von I zeigt eine gegenüber II um 8 μm bathochrom verschobene Bande ohne Feinstruktur, was als Auswirkung der Benzoil-Deformation angesehen wird.



Analog zu I verhält sich Fluoraden (III), doch ist es an der Luft stabil. Mit einem $\text{pK} = 11 \pm 0,5$ ist Fluoraden gleichzeitig der „sauerste“ aller bisher bekannten Kohlenwasserstoffe. (J. Amer. chem. Soc. 82, 934, 1171 [1960]). —Se. (Rd 276)

Über eine **Synthese von Nitrilen aus Aldehyden** durch Umsetzung mit **O,N-Bis-(trifluoracetyl)-hydroxylamin** berichten *J. H. Pomeroy* und *C. A. Craig*. Die einstufige, basenkatalysierte Synthese verläuft unter milden Bedingungen (Lösungsmittel: Benzol; Base: Pyridin; Dauer: 24 h bei Raumtemperatur, 1 h unter Rückfluß) mit Ausbeuten bis ca. 95 %. m-Nitro-benzaldehyd, 2 Mol Pyridin und 1,5 Mol Hydroxylamin-Derivat in 16 Mol Benzol mit 94,5 % Ausbeute erhalten. Andere Acyl- und Diacyl-Derivate des Hydroxylamins gaben schlechtere Ausbeuten. Das Reagens wurde durch 1,5 h Kochen von 3,2 Mol Trifluor-acetanhydrid mit 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid hergestellt (Ausbeute 80 %). Wahrscheinlich entfernt die Base bei der Reaktion ein Proton aus dem Hydroxylamin-Derivat; das gebildete Anion greift an der CO-Gruppe des Aldehyds an, und die Zwischenstufe erleidet Zersetzung zum Nitril. Die Methode lieferte z. B. auch gute Ausbeuten bei der Nitril-Synthese aus Heptanal, Veratraldehyd, Anisaldehyd usw. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 9 O). —Ma. (Rd 259)

Die **Totalsynthese von Actinomycin C₃** gelang *H. Brockmann* und Mitarb. Sie setzten L-Threonin mit 2-Nitro-3-benzyloxy-4-methylbenzoylchlorid (I) zu II um und kondensierten dieses mit III in Dicyclohexyl-carbodiimid/Triäthylamin zu IV. Nach Veresterung der Hydroxyl-Gruppe in IV mit Carbobenzoxy-N-methyl-L-valin (Kochen mit Carboxy-diimidazol in wasserfreiem Tetrahydrofuran), befreite man V durch katalytische Hydrierung vom Carbobenzoxy-Rest (Cbz) sowie von den beiden Benzyl-Gruppen (Bz) und oxydierte anschließend in Phosphatpuffer mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Chromatographisch ließ sich aus dem Reaktionsgemisch orangefarbenes VI abtrennen, welches sich chromatographisch, elektro-



phoretisch und spektrographisch wie das mit Salzsäure aus Actinomycin C₃ entstehende Spaltprodukt A II verhielt (Ausbeute bezogen auf IV: 5,5 %). Mit Chlorameisensäure-äthylester ließ sich VI in VII überführen, das in seinen R_F -Werten, seinem Spektrum und seiner antibiotischen Wirksamkeit mit Actinomycin C₃ übereinstimmt. (Naturwissenschaften 47, 230 [1960]). —Hg. (Rd 303)