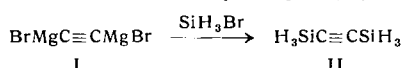


Cyanfluorid, CNF, isolierten erstmalig *F. S. Fawcett* und *R. D. Lipscomb*. Der beste Weg zur Gewinnung von CNF besteht in der Pyrolyse von Cyanurfluorid bei 1300 °C und 50 Torr Druck im Stickstoff-Strom (Ausbeute über 50 %). Das bei –44 °C kondensierende Gas kann bei –78 °C jahrelang aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur polymerisiert es in flüssiger Phase rasch und reagiert äußerst heftig mit HF und BF₃. CNF bildet mit Benzol in 20 % Ausbeute Benzonitril. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 1509 [1960]). —Se. (Rd 321)

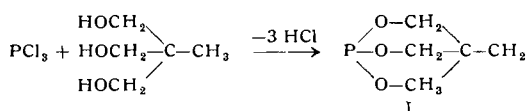
Ultraschall reduziert kolloidale Goldsäure, HAuCl_4 , in wäßriger Lösung u. metallischem Gold. Die Zahl der reduzierten Au-Ionen hängt u. a. von der Konzentration der Verbindung und der Beschallung ab. In Gegenwart von H_2 verlief die Reduktion wesentlich besser als ohne H_2 . Wahrscheinlich bewirken aus Wasser gebildete H-Atome die Reduktion. (Z. anorg. allg. Chem. 304, 116 [1960]. —Ma. (Rd 345))

Darstellung und Eigenschaften von Disilyl-acetylen beschreiben *W. H. Nebergall, J. S. Peake und H. E. Opitz*. In eine Lösung von Äthynlen-magnesiumbromid (I) in Äther leitet man langsam Monobrom-silan und rührt das Gemisch noch einen Tag. In exothermer Reaktion bildet sich Disilyl-acetylen (II); Ausbeute be-



zogen auf SiH_3Br : 35 %. Das Produkt ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die an feuchter Luft bei Raumtemperatur etwas raucht, bei $43^\circ\text{C}/1$ Torr destilliert und dabei langsam unter Bildung von Silan zerfällt. Die Substanz ist eine Zeit lang an der Luft beständig und kann im evakuierten, zugeschmolzenen Rohr gefroren unbegrenzt aufbewahrt werden. $\text{Fp} \sim -59^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4234$. Die Dichte bei 25°C beträgt 0,743. (Naturwissenschaften 47, 179 [1960]). —Hg. (Rd 299)

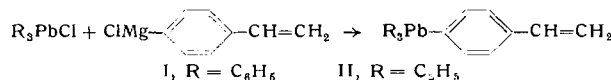
Neue bicyclische Phosphor- und Arsensäure-ester haben J. G. Verkade und L. T. Reynolds dargestellt. Gibt man Lösungen von PCl_3 in Tetrahydrofuran und von 2-Hydroxymethyl-2-methylpropan-1,3-diol in Tetrahydrofuran/Pyridin zusammen, so bildet sich mit 40 % Ausbeute 1-Methyl-4-phospha-3,5,8-trioxabicyclo[2.2.2]octan (I). Die Verbindung bildet farblose, prismatische Kristalle, die bei 97–98 °C schmelzen. Sie ist hygroskopisch aber stabil gegen Luftoxydation. Mit verschiedenen Metallionen und Lewis-Säuren der III. Gruppe des Periodensystems bildet I als Elektronendonator stabile Komplexe. — Ersetzt man bei der Darstellung PCl_3 durch AsCl_3 , so erhält man mit 38 % Ausbeute das gegen Feuchtigkeit unbeständige Arsen-Analog von I ($\text{Fp} = 41\text{--}42^\circ\text{C}$).



(J. org. Chemistry 25, 665 [1960]).—Hg.

(Rd 333)

Organo-Pb-Derivate des Styrols und Organo-Pb-Polymere synthetisierten *H. G. Pars, W. A. G. Graham, E. R. Atkinson und C. R. Morgan*. Triphenyl-p-styryl-Pb (I) und Triäthyl-p-styryl-Pb (II) wurden durch Umsetzung von Triphenyl-bleichlorid und Triäthyl-bleichlorid mit Styryl-Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran erhalten. I, $C_{26}H_{20}Pb$, $F_p = 107-109^\circ C$. kristalline Substanz, ist



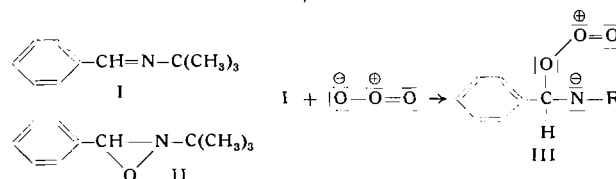
mittels tert. Butylhydroperoxyd polymerisierbar. II, $C_{14}H_{22}Pb$, wurde durch Kurzwegdestillation isoliert und durch UV-Licht zu einem harten, durchsichtigen Produkt polymerisiert. Das flüssige Monomere ist bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Inhibitors beständig. (Chem. and Ind. 1960, 693).—Ma. (Rd 346)

Über neue Methoden zur Darstellung von Phosphinoborin-Polymeren berichten A. B. Burg und P. J. Slota jr. Dimethyl-chlorphosphinoxyd (aus $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ und PCl_5) liefert mit NaBH_4 in Diglykol-dimethyläther in exothermer Reaktion das sehr stabile trimere Dimethylphosphino-borin, $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$ (Ausb. 52 %). Diäthyl-chlorphosphiu und NaBH_4 in Diglykol-dimethyläther ergaben $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBH}_2]_3$ als zähe Flüssigkeit, $K_{p1,6} = 133$ bis 134°C , Ausb. 70 %, zersetzlich bei 300°C (Fraktion A). Wurden der Reaktionsmischung 33 Mol-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ zugesetzt, so entstanden P-Haltige Phosphinoborin-Gemische, die beim Erhitzen auf rd. 350°C reineres $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBH}_2]_3$ lieferten ($\text{FP} = -7$ bis -6°C , $\text{K}_{760} =$

340 °C, bei 340 °C weniger zersetzlich als Fraktion A). Die thermische Zersetzung der Dimethyl-dimethylaminophosphin-borine ergibt $[(CH_3)_2PBIH_2]_3$ und base-haltige, thermoplastische, thermisch außerordentlich stabile Phosphinoborin-Polymere¹⁾. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2145 [1960]). —Ko. (Rd 349)

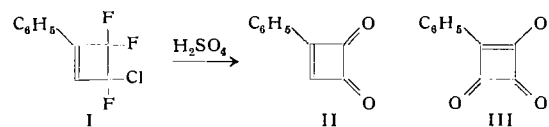
Über die Gaschromatographie fester organischer Stoffe berichten C. Hishita und Mitarbb. Es werden Glaskugeln (0,2 mm Durchmesser) zur Füllung der Säulen verwandt und die flüssige Phase ist auf 0,05 bis 0,2 % reduziert (gegenüber 10–30 % im normalen Fall bei Ziegelmehl-Füllungen). Das bedingt die Anwendung sehr kleiner Probemengen, um Sättigung der flüssigen Phase zu vermeiden. Die Proben werden als Lösungen eingespritzt und bei 375 °C rasch verdampft, während die Säule selbst bei Temperaturen bis zu 250 °C unterhalb der Siedepunkte der zu untersuchenden Stoffe gehalten wird. An einer 2 m langen, 200 °C heißen Silikon-Öl-Säule (0,05 %) hatte n-Octacosan ($F_p = 61\text{ }^\circ\text{C}$, $K_p = 421\text{ }^\circ\text{C}$) eine Retentionszeit von 20 min; Anthracen ($F_p = 216\text{ }^\circ\text{C}$, $K_p = 354\text{ }^\circ\text{C}$) wurde an einer ähnlichen Säule bei 100 °C eluiert. Die Anzahl der theoretischen Böden in den geschlinderten Säulen ist geringer als für konventionelle Typen, doch konnte ein Gemisch von isomeren Eicosanen bei 127 °C getrennt werden. (J. analytic. Chem. 32, 880 [1960]). —Se. (Rd 323)

Die Ozonisierung von C=N-Doppelbindungen untersuchten A. H. Riebel und Mitarbeiter. Danach werden solche Doppelbindungen – zumindest in *Schiffschen* Basen und Nitronen – durch Ozon angegriffen, das sich dabei wie ein nucleophiles Reagens verhält. Ozonisiert man die *Schiffsche* Base N-Benzyliden-tert.-butylamin (I) in Äthylacetat und behandelt das Reaktionsgemisch mit Alkali, so bilden sich Benzoesäure-tert.-butylamid (24 % Ausbeute), 2-tert.-Butyl-3-phenyl-oxaziran (II) (15 %) und Benzoesäure (40 %). Wird der ozonisierte Ansatz nicht mit NaOH behandelt, so findet man außerdem Benzaldehyd. Die Entstehung der Produkte läßt sich mit der Annahme erklären, daß III als Zwischenstufe auftritt



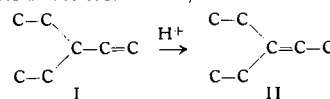
und verschiedene Umwandlungen möglich sind. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1801 [1960]). —Hg. (Rd 298)

Phenyl-cyclobutadienichinon (II) stellten *E. J. Smutny, M. C. Caserio* und *J. D. Roberts* über die Hydrolyse von 1.1.2-Trifluor-2-chlorphenylcyclobuten (I) her, das aus Phenylacetylen und Trifluorchloräthylen leicht zugänglich ist. Die Hydrolyse in 90 %



Schwefelsäure bei 100 °C führt zunächst zum Monoketon, unter etwas härteren Bedingungen (konz. H_2SO_4) zum Diketon (II), das nicht zu dem entsprechenden Cyclobutadien-Derivat reduziert werden konnte. II läßt sich in der 4-Stellung leicht durch Halogene substituieren. In den entstehenden Verbindungen ist das vinylständige Halogen außerordentlich labil. Mit Essigsäure wird es durch eine Hydroxy-Gruppe ersetzt und es entsteht 4-Hydroxy-3-phenylcyclobuten-dion-1,2 (III), das eine starke „Säure“ ist ($\text{pK}_a = 0,37$) und „Amide“ und „Ester“ bildet. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1793 [1960]). — Se. (Rd 322)

Die contra-thermodynamische Isomerisierung von Olefinen gelang *H. C. Brown* und *M. V. Bhatt*. Normalerweise wandert die Doppelbindung eines Olefins bei der säure-katalysierten Isomerisierung so ins Innere des Moleküls, daß sie thermodynamisch stabiler, d. h. höher substituiert wird, z. B.:

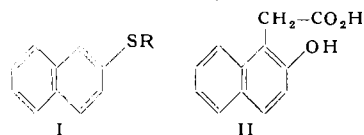


Die entgegengesetzte Isomerisierung, d. h. die Verschiebung einer olefinischen Doppelbindung in eine terminale Position gelingt, wenn man II mit NaBH_4 umsetzt und die bor-organische Anla-

¹⁾ Vgl. auch A. B. Burg, Angew. Chem. 72, 183 [1960].

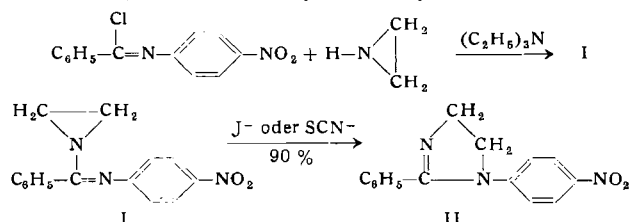
gerungsverbindung auf 100–150 °C erhitzt. Dabei wandert das Bor ans Kettenende und läßt sich mit Hilfe eines zweiten Olefins (z. B. Decen) von dort unter Bildung einer Doppelbindung wieder abspalten. Aus II entsteht so mit 82 % Ausbeute ein Olefin-Gemisch, das 98 % des thermodynamisch weniger stabilen I enthält. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2074 [1960]).—Hg. (Rd 344)

Die Reaktion zwischen 2-Naphthol und Mercaptanen führt, abhängig von der Katalyse, entweder zu Thioäthern oder zu schwefel-freien 1-Alkyl-2-naphtholen. *F. M. Furman* und Mitarbeiter erhitzen β -Naphthol ohne Lösungsmittel in Gegenwart eines sauren Katalysators (z. B. p-Toluol-sulfonsäure) mit Mercaptanen auf 110–120 °C und isolierten — je nach Art des Alkyl-Restes — in 22–99 % Ausbeute die 2-Naphthyl-thioäther (I). Thioglykol-



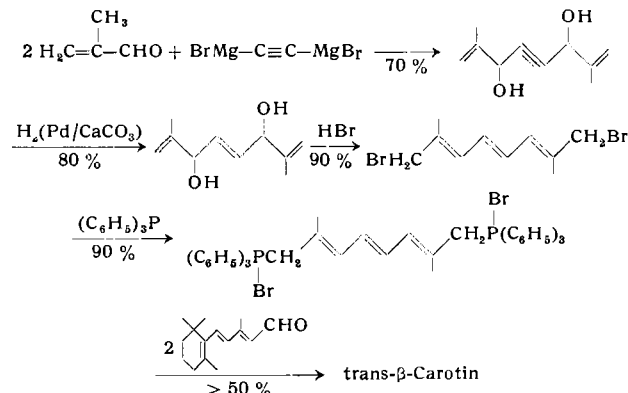
säure reagiert ebenso, auch mit α -Naphthol und 1,5-Naphthalindiol, d. h. die säurekatalysierte Umsetzung scheint allgemein von allen Naphtholen gegeben zu werden. — Erhitzt man äquimolare Mengen β -Naphthol und Thioglykolsäure mit 1,5 Mol NaOH, d. h. unter alkalischer Katalyse, in Äthylenglykol auf 150 °C, so bilden sich in 89-proz. Ausbeute 2-Hydroxy-1-naphthyl-essigsäure (II) und H_2S (J. Amer. chem. Soc. 82, 1450 [1960]).—Hg. (Rd 301)

Eine neue Synthese für 2-Imidazoline fanden *H. W. Heine* und *H. S. Bender* in der Isomerisierung von 1-(N-Arylbenzimidoyl)-aziridinen (I), die sich aus N-Arylbenzimidoyl-chlorid und Aziridin



in Benzol mit Triäthylamin darstellen lassen. Verbindungen vom Typ I lagern sich in Aceton unter Jodid- oder Thiocyanat-Katalyse glatt in die entsprechenden 2-Imidazoline (II) um. (J. org. Chemistry 25, 461 [1960]).—Hg. (Rd 300)

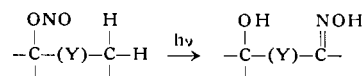
Eine neue β -Carotin-Synthese ist bei den Hoffmann-LaRoche-Werken entwickelt worden. Das Bauprinzip ist $C_{15} + C_{10} + C_{15}$. Diese Bruchstücke werden mit Hilfe einer Wittig-Synthese miteinander kondensiert. Das Verfahren besteht aus folgenden Schritten:



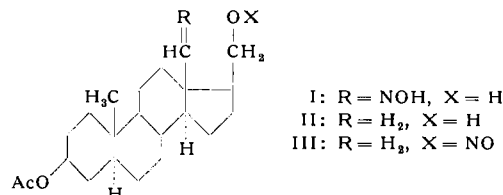
Man erhält sofort *trans*- β -Carotin. Die Synthese ist im Technikums-Maßstab erprobt worden. (Chem. Engng. News 38, Nr. 16, 66 [1960]).—Hg. (Rd 343)

Ein einfaches und genaues Verfahren zur Deuterium-Bestimmung beschreiben *E. M. Arnett* und Mitarbeiter. Man verbrennt die D-haltige Probe und setzt das Wasser in einer Glasapparatur mit Calciumhydrid zu H_2 und HD um. Das Gasgemisch wird gaschromatographisch gereinigt aber nicht getrennt. Seinen D-Gehalt bestimmt man aus der Wärmeleitfähigkeit (lineare Proportionalität zwischen 0 und 10 Mol-% D). Die Reproduzierbarkeit hängt lediglich von der Frische des Calciumhydrids ab. Das Verfahren arbeitet mit einem geringeren Fehler als die massenspektrographische Analyse. (Science [Washington] 131, 1680 [1960]).—Hg. (Rd 334)

Eine photochemische Reaktion zur Umwandlung von Nitriten in Aldoxime fanden *D. H. R. Barton* und Mitarbeiter. Voraussetzung ist ein Kohlenstoffgerüst, das so angeordnet ist, daß ein H-Atom in unmittelbare Nähe der Nitrit-Gruppe gelangen kann. Beim Bestrahlen mit UV-Licht findet dann folgende Umlagerung statt:

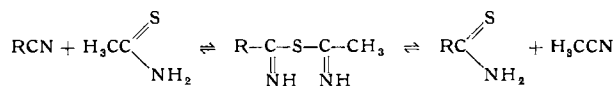


Die Reaktion wurde zur Darstellung von 18-Oximino- β -3-acetoxy-5 α -pregnan-20 β -ol (I) aus 3 β -Acetoxy-5 α -pregnan-20 β -ol (II) benutzt. Bestrahlt man das Nitrit III in trockenem Benzol unter



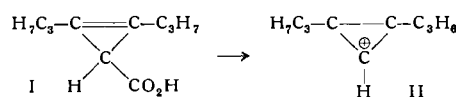
Stickstoff bei 10 °C 2–5 h mit einer Quecksilberlampe, so bildet sich in 34,2-proz. Ausbeute I (Fp = 192–195 °C). (J. Amer. chem. Soc. 82, 2640 [1960]).—Hg. (Rd 335)

Eine allgemein anwendbare Synthese für Thioamide beschrieben *E. C. Taylor* und *J. A. Zollwicz*. Man erhitzt ein aromatisches oder aliphatisches Nitril (1 Äqu.) mit 2 Äqu. Thioacetamid 15–30 min in Dimethylformamid, das mit HCl gesättigt wurde, auf dem Dampfbad ohne Rückflußkühler. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf ein Viertel ihres Volumens eingeeengt, mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert, filtriert und abgekühlt, wobei das neue Thioamid auskristallisiert; Ausbeuten 63–87 %. Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf:



Acetonitril wird beim Erhitzen auf dem Dampfbad kontinuierlich entfernt, wodurch sich die Gleichgewichte zugunsten der Reaktionsprodukte verschieben. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2656 [1960]).—Hg. (Rd 336)

Die Darstellung des Dipropyl-cyclopropenium-Ions gelang *R. Breslow* und *H. Höver*. Die Eigenschaften des Diphenyl-cyclopropenium-Ions ließen vermuten, daß auch ein nur mit Alkyl-Gruppen substituiertes Cyclopropenium-Ion stabil sein würde. Dies ist in der Tat der Fall: Dipropyl-cyclopropenearbonsäure (I) wurde mit Acetylperchlorat in Essigsäureanhydrid umgesetzt und das entstandene Dipropyl-cyclopropenium-perchlorat (II, Fp = 80 °C (Zers.)) mit Äther gefällt. Das NMR-Spektrum ist mit der Struktur II in Einklang. Die Verbindung läßt sich aus Äthylacetat/Äther



umkristallisieren und ist gegen 1 N Säuren stabil, während sie in wäßriger 0,1 N alkalischer Lösung zu mehreren Produkten reagiert. Der pK_a -Wert des Kations gleicht dem des Diphenyl-cyclopropenium-Kations, d. h. überraschenderweise tragen zwei Phenyl-Reste nicht stärker zur Stabilisierung des cyclischen Kations bei als zwei Alkyl-Reste. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2644 [1960]).—Hg. (Rd 337)

Den Einfluß von Zusätzen auf die Strahlenresistenz von Enzymen untersuchte *R. Braams*. Invertase wurde aus Hefe hergestellt, wobei sie zeigte, daß ihre Strahlenempfindlichkeit von der Herstellungsart abhing. Bestrahlt wurde mit 4 MeV-Deuteronen bzw. 40 MeV α -Teilchen oder -Protonen bei 10^{-4} mm Hg. Eine ähnliche Schutzwirkung wie das Dialysat der Invertase-Herstellung besitzen Cystein, Glutathion und Di-pikolinsäure, nicht aber Cystin, Prolin, Phenylalanin und Methionin. Am meisten Ähnlichkeit mit dem Dialysat zeigt Cystein, da Glutathion die Aktivität des Enzyms vermindert. Die Schutzsubstanzen wirken nur, wenn sie während der Bestrahlung zugegen sind, nicht, wenn sie nachträglich zugesetzt werden. Als Ursache der Strahlenschädigung wird eine Elektronenabspaltung aus den wichtigen SH-Gruppen angesehen. Der Schutz beruht auf der Ausbildung einer S—S-Bindung, aus der zwar auch ein Elektron abgespalten werden kann, doch bildet die beschädigte Gruppierung bei späterem Wasserzusatz die für die Aktivität entscheidende SH-Gruppe zurück. (Radiation Research 12, 113 [1960]).—Wo. (Rd 328)