

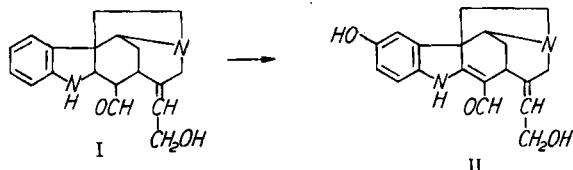
Zusammenfassend kann angenommen werden, daß das Cyclobutadien als kurzlebiges Zwischenprodukt in einigen Reaktionen vorkommt. Es stabilisiert sich bei höherer Temperatur, nach Art der Radikale, durch Entzug von Wasserstoffatomen aus dem Reaktionsmedium, bei tieferer Temperatur dagegen durch Cycloaddition zu einem Dimeren. [VB 449]

GDCh-Ortsverband Unterfranken

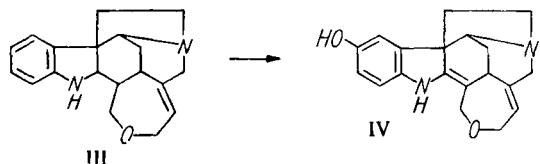
Würzburg, am 20. Januar 1961

H. J. TEUBER, Frankfurt/M.: Kalium-nitrosodisulfonat als spezifisches Oxydationsmittel in der organischen Chemie.

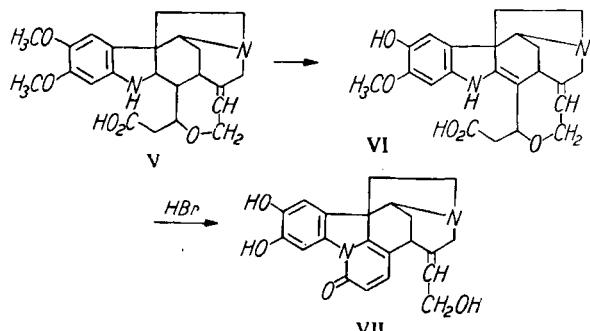
Der Wieland-Gumlich-Aldehyd (I¹) wird zu der C-Curarin-III-analogen Verbindung II (λ_{max} 378 m μ ; methanol. Lsg.) oxydiert. Bisweilen läßt sich eine isomere, instabile gelbe Vorstufe (λ_{max} 278 m μ) isolieren. Als Nebenprodukt entstehen Oxindole.



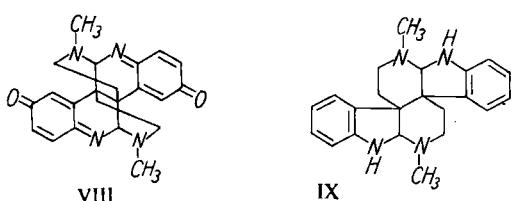
II bildet ein Jodmethylat sowie ein Hexahydro-Derivat und läßt sich weiter mit $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ oder Salpeteriger Säure zu einer dunkel rotvioletten Verbindung, vermutlich dem II entspr. Chinonimin dehydriren. Das aus I mit NaBH_4 erhältliche Glykol¹⁾ geht mit verd. HJ oder HBr in den Äther III über, der mit $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, IV liefert (H. Paff).



Isobrucinsäure (V) ergibt über das p-Chinonimin (Entmethylierung) durch anschließende NaOH-Behandlung VI, das von konz. HBr in das Pyridon VII umgewandelt wird (G. Krusche):



Das aus Calycanthin erhältliche Dichinonimin^{2,3)} (VIII) ist bemerkenswert stabil und lagert sich nicht zum Hydroxy-amidin um (Bredtsche Regel). Damit läßt sich die Calycanthin-Formel IX²



¹⁾ Die nach der Literatur (J. chem. Soc. [London] 1955, 2253) dargestellte und zunächst aus Chloroform kristallisierte Verbindung liegt nach unseren Beobachtungen (IR-Spektrum) in der Aldehyd-Form vor und geht erst beim Umkristallisieren aus Äthanol + Aceton in die Halbacetal-Form über. Die beiden Formen verhalten sich bei der Oxydation mit dem Fremyschen Radikal etwas verschieden, indem nur die Halbacetal-Form jene kurzwellig absorbierende Zwischenstufe (Hydroxy-indolenin oder Hydroxy-methylenindolin) zu isolieren erlaubt.

²⁾ Sir R. Robinson u. H. J. Teuber, Chem. and Ind. 1954, 783.

³⁾ R. B. Woodward, N. C. Yang, T. J. Katz, V. M. Clark, J. Harley-Mason, R. F. J. Ingleby u. N. Sheppard, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 76; T. A. Hamor, J. M. Robertson, H. N. Shrivastava u. J. V. Silverton, ebenda 1960, 78.

ausschließen, da hier eine Umlagerung des Chinonims zum Hydroxy-indolenin⁴⁾ zu erwarten wäre.

Beim Echitamin⁵⁾ sollte zwischen den Formeln mit sek. bzw. tert. Na zu unterscheiden sowie eine Aussage über den H-Gehalt des Indolin- α -C-Atoms möglich sein.

7-Hydroxy-chinoline werden zu Chinolinchinonen-(7.8) oxydiert; die 6.7-Chinone sind so nicht erhältlich. 5-Hydroxy-chinoline mit besetzter 8-Stellung liefern Chinolinchinone-(5.6) (S. Benz).

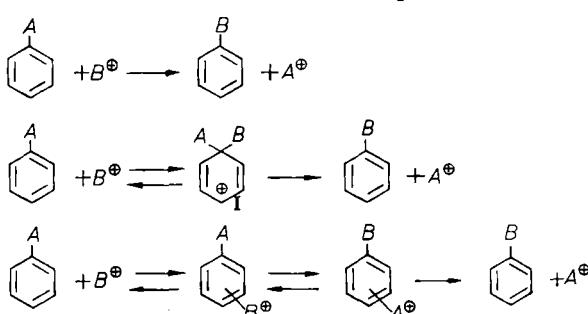
Zur allgemeinen Darstellung größerer Chinonmengen empfiehlt sich heterogenes Arbeiten: Lösen des Ausgangsphenols oder -amins in Äther und Schütteln mit der wäßrigen Lösung des Oxydationsmittels.

In der aliphatischen Reihe werden nicht nur Ketone⁶⁾, sondern auch Olefine (z.B. Cyclohexen) oxydiert. Säureamide mit aktiven Methylengruppen reagieren ebenfalls: 3-Methyl-oxindol liefert 3.3'-Dimethyl-leuco-isoindigo; N-Hydroxy-oxindol geht in N-Hydroxy-isatin über. Alkohole werden in alkalischer Lösung angegriffen. [VB 442]

GDCh-Ortsverband Stuttgart

am 28. Februar 1961

W. M. SCHUBERT, H. BURKETT und P. C. MYHRE, Seattle/Washington (USA): Über den Mechanismus der elektrophilen Substitution an Aromatischen Verbindungen diskutiert:



Decarboxylierungsreaktionen (z. B. von 2,4,6-Trialkyl- und 2,4,6-Trimethoxy-benzoësäure), Deacylierungsreaktionen (z. B. von 2,4-Dimethyl-acetophenon) und Deformylierungsreaktionen (z. B. von 2,4,6-Trialkyl- und 2,4,6-Trimethoxy-benzaldehyd) wurden in einer Reihe stark saurer Lösungsmittel kinetisch untersucht. Diese Reaktionen sind Beispiele für elektrophile Substitutionen, in denen B^+ ein Proton und der abgespaltene Substituent A entweder COOH, COR oder CHO ist. Deuterium-Isotopie-Effekte bei der Deformylierungsreaktion (ArCDO gegenüber ArCHO in normalen und deuterierten Säuren) passen nur zum Mechanismus 2 und schließen die Mechanismen 1 und 3 aus. Je nach Art und Konzentration des stark saueren Lösungsmittels und der Struktur des Aldehyds, können entweder die Bildung oder der Abbau des tetraedrischen Zwischenprodukts I, oder aber beide Schritte zusammen, reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sein. Die Deformylierungsreaktion ist das erste Beispiel einer in stark sauren Lösungsmitteln ablaufenden Reaktion, für die ein allgemeiner Säure-Base-Katalysemechanismus festgestellt werden konnte. [VB 453]

Max-Planck-Institut Heidelberg

am 20. Februar 1961

W. M. SCHUBERT und R. MINTON, Seattle/Washington (USA): Über den Baker-Nathan-Effekt (vorgetr. von W. M. Schubert).

Der Einfluß von Alkyl-Substituenten auf elektrophile Reaktionen und die elektronische Anregung ungesättigter Systeme wurden diskutiert, die Bedeutung der Hyperkonjugation bei Elektronendonatoreigenschaften von Alkyl-Substituenten besprochen.

Es ist zweifelhaft, ob man durch quanten-mechanische Näherungsrechnungen auf der Grundlage eines Hyperkonjugations-Modells, einen Beweis für das Vorhandensein von Hyperkonjugation erbringen kann. Sicher bleibt, daß sowohl einige alte als auch neue experimentelle Befunde an Alkylverbindungen nicht völlig zur Theorie der Hyperkonjugation passen; ein Teil der Befunde widerspricht sogar der Theorie. Der Baker-Nathan-Effekt (z. B. eine Hy-

⁴⁾ H. J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 87, 1251 [1954]; 89, 489 [1956]; H. J. Teuber u. E. Fahrbach, ebenda 91, 713 [1958].

⁵⁾ Vgl. etwa J. A. Hamilton, T. A. Hamor, J. M. Robertson u. G. A. Sim, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 63.

⁶⁾ H. J. Teuber, Angew. Chem. 68, 420 [1956].

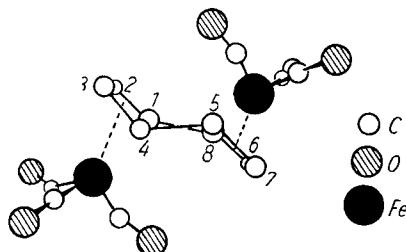
perkonjugations-Reihenfolge von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten), der oft bei stark elektrophilen chemischen Reaktionen zu finden ist, ist kein sicherer Beweis für einen überwiegenden Einfluß der C—H-Hyperkonjugation. Die Hypothese, daß der *Baker-Nathan*-Effekt eine Folge der sterischen Behinderung der Solvataktion in der Nähe größerer Alkylgruppen sei (*Schubert und Sweeney*, 1954), erklärt genau so befriedigend die Fälle, in denen sich der Effekt zeigt, wie auch jene, in denen der Effekt sich nicht zeigt (z. B. bei elektronischen Anregungsenergien und anderen physikalischen Eigenschaften von alkyl-ungesättigten Verbindungen, wie Ionisierungsenergien, Dipolmomenten, Hydrierungsenergien und Bindungslängen).

Auch vermag die Hyperkonjugations-Theorie nicht die Lösungsmittelabhängigkeit des *Baker-Nathan*-Effekts zu erklären. Bei der Solvolysereaktion von m-Alkyl-benzhydrylchloriden und 3,5-Dialkyl-benzhydrylchloriden in Äthanol-Wasser-Lösungen z. B., ist entweder eine „induktive“ oder eine „hyperkonjugative“ Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten worden, je nach Wassergehalt des Lösungsmittels bzw. Temperatur. Andererseits sind sowohl die Änderungen der k -Werte als auch die Änderungen der Aktivierungsenthalpie- und der Aktivierungsentropie mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels durch sterische Behinderung der Solvataktion in der Nähe größerer Alkylgruppen zu erklären.

[VB 455]

Rundschau

Die Struktur des Cyclooctatetraen-Komplexes $(CO)_3Fe(C_8H_8)Fe(CO)_3$ klärten *B. Dickens* und *W. N. Lipscomb* röntgenstrukturanalytisch auf. Der C_8H_8 -Ring liegt in einer sesselartigen Struktur vor (I). Je vier praktisch in einer Ebene liegende CH-Gruppen sind an eine



$Fe(CO)_3$ -Gruppe gebunden. Die Bindungslängen betragen $C_1-C_2 = 1,44 \text{ \AA}$, $C_2-C_3 = 1,39 \text{ \AA}$, $C_1-C_8 = 1,49 \text{ \AA}$; die Fe—C-Abstände liegen zwischen 2,06 und 2,15 \AA , in den Fe—C=O-Gruppen ist $Fe-C = 1,76 \text{ \AA}$ und $C-O = 1,15 \text{ \AA}$. Zwischen den beiden Hälften des C_8H_8 (C_1-C_8 und C_4-C_5) liegt höchstens eine geringe π -Wechselwirkung vor. (J. Amer. chem. Soc. 83, 489 [1961]). —Ko. (Rd 674)

Die Darstellung von Americiumoxalat und Americiumdioxyl in großen Mengen beschreibt *R. D. Baybarz*. 175 g Americium-241, die als $AmCl_3$ in Salzsäure vorlagen, wurden in Portionen von je 30 g wie folgt umgesetzt: Ca. 2 l $AmCl_3$ -Lösung, enthaltend 30 g Am in 1–7 n HCl wurden mit 14 N NH_4OH neutralisiert, bis die Säurekonzentration ca. 0,1 n betrug. Zu dieser Lösung wurde langsam gesättigte Oxalsäure-Lösung gegeben, wobei sich große Kristalle von $Am_2(C_2O_4)_3$ bilden. Nach vollständiger Fällung wurde ein 100-proz. Überschuß von Oxalsäure zugesetzt, und der Oxalatschlamm 1 h vor der Fällung aufgerührt. Dann wurde filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Den auf dem Filter verbliebenen, rosa $Am_2(C_2O_4)_3$ -Kuchen trocknet man und überführt ihn in ein Pt-Schiffchen zur Calcination (stufenweises Erwärmen bis auf 800 °C). AmO_2 ist ein feinkörniges, schwarzes Pulver mit einer Dichte von ca. 3 g·cm⁻³. Von Oak Ridge käuflich erhältliches Americium 241 wird in dieser Form versandt. (Report ORNL-3003, 5. Dez. 1960). —W. (Rd 625)

Perfluoralkyl-eisen-Verbindungen beschreiben *T. A. Manuel*, *S. L. Stafford* und *F. G. A. Stone*. n-Perfluorpropyljodid und Eisenpentacarbonyl reagierten bei 45 °C in Benzol innerhalb 21 h zu rotem, kristallisiertem n-C₃F₇—Fe(CO)₄J (I), Ausb. 28 %, Fp (Zers.) 69 bis 70 °C. I ist gegen Wasser und konz. Salzsäure stabil; Erhitzen mit konz. Natronlauge ergab nur 42 % Heptafluorpropan. —W.

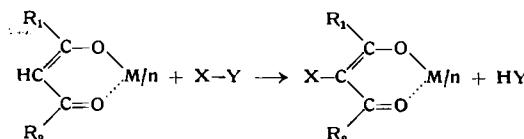
Perfluoräthylen reagierte mit Fe(CO)₅ zu dem Eisen-Heterocyclus II, weiß, flüchtig, Fp 76,5 bis 77 °C. Die heterocyclische Struktur wird durch das ¹⁹F-Kernresonanzspektrum bewiesen. II ist noch stabiler als I. Es reagiert mit Brom bei 50 °C in 60 h nicht und wird beim Erhitzen mit Triphenylphosphin nicht angegriffen. Bei 12-tägigem Erhitzen auf 160 °C entstand quantitativ Perfluor-cyclobuten. (J. Amer. chem. Soc. 83, 249 [1961]). —Ko. (Rd 673)

Ruthenium(II)-Verbindungen vermögen nach *J. Halpern*, *J. F. Harrod* und *B. R. James* Olefin-Hydrierungen homogen zu katalysieren. Aus $(NH_4)_2RuCl_6$ mit $TiCl_3$ erhaltenes Chlororuthenat (II) hydriert Malein-, Fumar- und Acrylsäure bei 70–90 °C mit bequem meßbarer Geschwindigkeit in 3 n Salzsäure ($\Delta H^* = 19$ kcal/Mol, $\Delta S^* = -2$ cal/Grad·Mol). Der Reaktion scheint eine 1:1-Komplexbildung vorzugehen, die dann bei gleichzeitiger Aktivierung des Wasserstoffes zur Hydrierung führt. Äthylen und Propylen bilden mit Chlororuthenat (II) ebenfalls 1:1-Olefinkomplexe, doch gelang ihre homogene Hydrierung bisher nicht. (J. Amer. chem. Soc. 83, 753 [1961]). —Se. (Rd 653)

Permethyl-polysilane $Si_n(CH_3)_{2n+2}$ (I, $n = 3$ und 4) stellten *G. R. Wilson* und *A. G. Smith* dar. Hexamethyl-disilan, in über 70 % Ausbeute aus Trimethyl-chlorsilan und Natrium-Kalium-Legierung in Xylol erhalten, spaltet mit konz. Schwefelsäure Methan ab und ergibt beim anschließenden Behandeln mit NH_4Cl Pentamethyl-chlor-disilan (II, Ausb. 66 %). Dieses kondensiert unter der Einwirkung von Natrium-Kalium-Legierung mit Trimethylchlor-silan zu Octamethyl-trisilan (I, $n = 3$), Ausb. 53 %, Fp –48 °C, $Kp_{10^6} 112$ °C. Mit sich selbst kondensiert II zu Decamethyl-tetrasilan (I, $n = 4$), Ausb. 27 %, Fp –14,5 °C, $Kp_{10} 112$ –113 °C. (J. org. Chemistry 26, 557 [1961]). —Ko. (Rd 640)

Wasserfreie Kohlensäure, H_2CO_3 , stellen *A. G. Galinos* und *A. A. Carotti* bei tiefen Temperaturen dar. Wird eine Dispersion von $NaHCO_3$ in Äther bei –30 °C mit einer Lösung von HCl in Äther vereinigt, so entwickelt sich kein Gas, und das Lösungsmittel enthält keine Chlorid-Ionen. Aus der dekantierten Lösung scheiden sich bei –78 °C weiße Kristalle ab, die beim Erwärmen auf –10 °C CO_2 entwickeln und dann nur noch aus Wasser (Eis) bestehen. Als Zersetzungprodukte erhält man Wasser, Kohlendioxid und Äther im Verhältnis 1:1:1, d. h. es handelt sich um das Mono-Ätherat der Kohlensäure. (J. Amer. chem. Soc. 83, 752 [1961]). —Se. (Rd 652)

Die Halogenierung von Metalchelaten ohne Aufbrechen des Chelat-Ringes beschreiben *J. P. Collman*, *R. A. Moss*, *H. Maltz* und *C. C. Heindel*. Umgesetzt wurden die Acetylacetone von Cr(III), Co(III), Cu(II), Al und Fe mit Brom (in Gegenwart von Acetat-Ion), N-Halogensuccinimiden und Jodechlorid in Eisessig (30 °C, 5 min) oder Chloroform (Rückfluß, 5 min) nach:



Ausgehend von Chrom(III)-triacetylacetonat wird so Tris(3-brom-2,4-pentandiono)chrom(III), Fp 229 °C, in 64 % Ausb. (mit Br_2 /Acetat) bzw. 60 % Ausb. (mit N-Bromsuccinimid) isoliert. Tris(2-brom-1,3-diphenyl-propandiono)chrom(III), Fp 258 °C, wird in gleicher Weise aus dem entsprechenden Chelat in 65 % Ausb. erhalten, während mit Cl_2 aus der zugehörigen Cobalt-Verbindung Tris(3-jod-2,4-pentandiono)cobalt(III), Fp 162 °C, in 97 % Ausb. (aus gepufferter Essigsäure) entsteht. KJ, $NaNO_2$, NaN_3 und CH_3COOK vermögen bei 100 °C auch nach Stunden keinen Austausch des eingeführten Halogens herbeizuführen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 531 [1961]). —Se. (Rd 654)

Ein interessantes Prinzip zur flammenphotometrischen Bestimmung von Phosphaten in Gegenwart von Na^+ , K^+ und anderen Kationen benützen *D. N. Bernhart*, *W. B. Chess* und *D. Roy*. Die Strontium-Emission bei 660 mp wird durch Orthophosphat, cyclische und kondensierte Phosphate (nicht dagegen durch niedere Oxydationsstufen des Phosphors) herabgesetzt. Die Intensitätsabnahme wird gemessen. Die Standardabweichung für Einzelmessungen beträgt 0,3 %. Außer Na^+ und K^+ stören auch NH_4^+ und Cu^{2+} nicht; Ca^{2+} und Al^{3+} setzen die Phosphat-Störung der Strontium-Emission herab, Bor und Eisen erhöhen sie. (Analytic. Chem. 33, 395 [1961]). —Ko. (Rd 669)

Polyäthienglycole und deren Monoäther trennen kann man papierchromatographisch nach Überführung in die Ester der 3,5-Dinitro-benzoësäure. Es werden Lösungsmittelsysteme mit Dimethylformamid oder Formamid als stationäre und Hexan, Cyclohexan, Benzol, Chloroform sowie deren Gemische als bewegliche Phase oder paraffin-imprägnierte Papiere und Dimethylformamid-Methanol-Wasser verwendet. (Mikrochimica Acta 1961, 96). —Ma. (Rd 621)