

Auch aromatische Halogenverbindungen können derart und zwar präparativ vorteilhaft umgesetzt werden.

U. a. wurden hergestellt:
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)], \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)],$
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)], \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})(\text{OC}_6\text{H}_5)],$
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{sek OC}_6\text{H}_5)_2], \text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)],$
 $\text{Na}[\text{B}(\text{CH}_3)_4], \text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4], \text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2].$

Eingegangen am 17. März 1961 [Z 83]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 [1961].

Solvolyse von Aluminiumtrialkyl- durch tertiäre Alkohole

Von Dr. E. G. HOFFMANN und Dr. W. TORNAU
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei kalorimetrischen Titrationen¹⁾ des sog. aktiven²⁾ Aluminiums in Aluminiumtrialkyl-Verbindungen fanden wir, daß tert.-Butanol aus AlR_3 nur eine Alkylgruppe abspaltet. Von den entstehenden Verbindungen $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{CO-AlR}_2$ sublimiert z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{CO-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I) ab 100 °C und erstarrt von 162–135 °C glasig ohne Temperaturhaltepunkt. $(\text{CH}_3)_3\text{COAl}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II) siedet bei ca. 110 °C (ca. 10^{-3} Torr) und erstarrt feinkristallin bei 67,2 °C scharf. Beide besitzen sehr große Schmelzpunktsdepressionen.

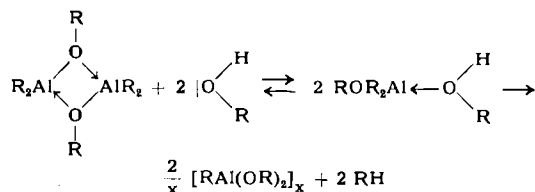
Die Verbindungen sind besonders bemerkenswert, weil sie die für AlC-Bindungen typische Empfindlichkeit gegen Solvolyse durch Alkohole und Wasser sowie gegen Oxydation durch O_2 bei Raumtemperatur in ungewöhnlichem Maße eingebüßt haben.

Während durch 2-Äthylhexanol-(1) bei 25 °C die erste Alkylgruppe in n-Butoxy-aluminiumdiäthyl in weniger als 0,5 min zur Hälfte abgespalten wird, beträgt die Halbwertszeit der entspr. Alkoholyse bei I 20 min und bei II 2000 min. Noch langsamer geht die Autoxydation durch reines, trockenes O_2 . Die Geschwindigkeiten verhalten sich etwa wie 1000:10:1, wobei II nach 300–400 h erst zu 20 % umgesetzt ist. Selbst mit konz. Mineralsäuren wie H_2SO_4 reagiert II deutlich sichtbar unter Gasentwicklung erst, wenn durch Erwärmen vollständige Lösung eingetreten ist. Der freien Atmosphäre ausgesetzt reagieren I und II sehr langsam (im feinpulverisierten Zustand) praktisch nur mit dem Wasserdampfgehalt der Luft:

I in 100 h zu $\leq 30\%$ II zu $\leq 2\%$.

Äthoxy-aluminiumdiäthyl dagegen verändert sich an der Luft sehr rasch, wenn es auch nicht so selbstentzündlich ist wie Aluminiumtriäthyl.

Kryoskopische Messungen in Benzol (zur Methode s. E. G. Hoffmann³⁾) ergaben, daß I und II, wie die entspr. Mono-äthoxy- und -n-butoxy-Verbindungen auch³⁾, bimolekular assoziiert sind. Wir schließen aus all dem, daß der solvolytische und oxydative Angriff in Organoaluminium-Verbindungen im wesentlichen über die Elektronenlücke (4. Orbital) am Aluminiumatom erfolgt. Im Falle der Aluminiumalkoxy-Verbindung geschieht dies als Mischassoziation (Solvatation), die in Konkurrenz mit der Assoziation über die Sauerstoff-Brücken der Alkoxygruppen steht:



Die Beständigkeit der t-Alkoxy-aluminiumdialkyl-Verbindungen erklärt sich dann durch eine sehr wirksame, sterische Abschirmung der Assoziationsbrücken in den dimeren Alkoxy-Verbindungen, vorwiegend durch die Trialkylmethyl-Gruppen am O-Atom, gegen den Angriff des einsamen Elektronenpaares am O-Atom des Alkohols.

Die neuen Tertiäralkoxy-aluminiumdialkyle lassen sich als Hilfsmittel für bestimmte Abarten der aluminiumorganischen Synthese verwenden. Dies bedeutet eine erhebliche Herabminderung der sonst im allgemeinen mit der Handhabung von Organoaluminium-Verbindungen verknüpfter Gefahren.

Eingegangen am 27. Januar 1961 [Z 68]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

¹⁾ E. G. Hoffmann u. W. Tornau, Z. analyt. Chem., in Vorbereitung. — ²⁾ K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 629, 20 [1960]. — ³⁾ E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 629, 104 [1960].

Darstellung von „Rosenoxyden“ und anderen Hydropyran-Derivaten über Photohydroperoxyde

Von Dr. G. OHLOFF, Dr. ERICH KLEIN
 und Prof. Dr. G. O. SCHENCK

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Wir fanden einen ergiebigen Weg zur Synthese der im bulgarischen Rosenöl und Geraniumöl Bourbon vorkommenden stereoisomeren „Rosenoxyde“^{1–3)}. β -Citronellol (I) liefert durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung mittels Rose Bengale in praktisch quantitativer Umsetzung ein Gemisch von Hydroperoxyden und hieraus durch Reduktion mit Na_2SO_3 ⁴⁾ 2,6-Dimethyl-3-octen-2,8-diol (II, Ausb. 60 %) und 2,6-Dimethyl-1-octen-3,8-diol (III, Ausb. 35 %). II bildet in saurer Lösung schon in der Kälte unter Allyl-Umlagerung und Wasserabspaltung das „Rosenoxyd“-Gemisch IV und V. Die gleiche Umwandlung erfolgt während der Wasserdampfdestillation des Glykolgemisches II und III. Dabei fallen cis- und trans-„Rosenoxyd“ im Verhältnis von etwa 55:45 an. Bei Zimmertemperatur wird III durch Säuren nicht verändert. Daher ist der Übergang von II in IV und V auch in Gegenwart von III ohne Störung möglich.

Alle Stufen der Synthese verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration. So gewannen wir aus hochaktivem (–)- β -Citronellol ($\alpha_D^{20} = -4,08^\circ$)⁵⁾ ein linksdrehendes Gemisch von „Rosenoxyden“, dessen Aktivität ($\alpha_D^{20} = -43,8^\circ$) die des natürlichen „Rosenoxyd“-Gemisches ($\alpha_D^{20} = -41,5^\circ$)³⁾ sogar übertraf.

Das aus I zu II führende Hydroperoxyd kann auch direkt in IV und V übergehen (z. B. bei Wasserdampfdestillation: Ausb. 20 %). Da (–)- β -Citronellol (I) zu den Hauptbestandteilen des Rosenöls gehört, vermuten wir, daß die natürliche Bildung der „Rosenoxyde“ auf einer unserem Syntheseprinzip entsprechenden, durch Chlorophyll (oder andere Blattpigmente) sensibilisierten Photosynthese beruht.

Die Abtrennung des aus (+)- β -Citronellol⁶⁾ synthetisierten rechtsdrehenden cis-„Rosenoxyds“ ($d_4^{20} = 0,8703 \text{ g/cm}^3$; $n_D^{20} = 1,4548$; $\alpha_D^{20} = +29,19^\circ$) gelang (Reinheit 99 %) durch Chromatographie⁷⁾ an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{I}$ „Woelm“ eines destillativ auf ca. 80 % cis-angereicherten Oxydgemisches. trans-„Rosenoxyd“ konnte durch Feindestillation auf 95 % gereinigt werden ($d_4^{20} = 0,8872 \text{ g/cm}^3$; $n_D^{20} = 1,4585$; $\alpha_D^{20} = +27,20^\circ$). Konstanten, IR-Spektren und absolute Drehwerte der rechtsdrehenden⁶⁾ synthetischen „Rosenoxyde“ stimmen mit denen der Naturstoffe überein.

III kann bei höherer Temperatur mittels starker Säuren über Dehydro-citronellol (2,6-Dimethyl-1,3-octadien-8-ol) in 40-proz. Ausbeute in ein Oxydgemisch überführt werden, das neben den Oxyden mit der Isopropyliden-Gruppe (IV und V) hauptsächlich aus seinen Isomeren mit der Isopropenyl-Gruppe¹⁾ bestand.

Unser Syntheseweg ist technisch gangbar, auch zur Herstellung neuer, besonders substituierter Hydropyran-Derivate. Ausgehend von homologen Citronellolen konnten wir beide H-Atome am C_6 durch Methyl-Gruppen oder ein H-Atom durch Methyl-, Äthyl-, Vinyl- oder Isoprenyl-Gruppen ersetzen.

Eingegangen am 20. Juni 1961 [Z 117]

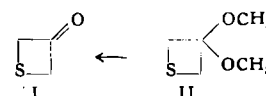
¹⁾ C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Palluy u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 44, 598 [1961]. — ²⁾ Y. R. Naves, D. Lamparsky u. P. Ochser, Bull. Soc. chim. France 1961, 645; Y. R. Naves u. E. Melera, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 252, 1937 [1961]. — ³⁾ C. F. Seidel u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 42, 1830 [1959]. — ⁴⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 313 [1942]. — ⁵⁾ R. Rienecker u. G. Ohloff, Angew. Chem. 73, 240 [1961]. — ⁶⁾ Optische Aktivität des zur Synthese eingesetzten (+)-Citronellols $\alpha_D^{20} = +2,56^\circ$.

Synthese von Thia-cyclobutanon-(3)

Von Prof. Dr. ROLAND MAYER
 und Dipl.-Chem. K. F. FUNK

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden¹⁾

Wir haben Thia-cyclobutanon-(3) (I) auf einfachem Wege in hoher Ausbeute synthetisiert.



1,3-Dibromaceton-dimethylketal²⁾ bildet mit geringem Überschuß von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 150 °C während 24 h in 75–80 % Ausbeute Thiacyclobutanon-(3)-dimethylketal (II). Diese farblose, bei 62–63 °C/12 Torr siedende Flüssigkeit ($n_D^{20} 1,4760$) wird von verd. Mineralsäuren schon bei Zimmertemperatur rasch hydrolysiert, wobei das schwach nach

Knoblauch riechende Thia-cyclobutanon-(3) (I) nahezu quantitativ anfällt: weiße Kristalle (Fp 62–63 °C, aus Petroläther), die sehr leicht sublimieren und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind.

Charakterisiert wurde I außer durch Analyse und Spektren (Carbonyl-Bande bei 1780 cm⁻¹ in KBr) über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Fp 175–176 °C) und durch Reduktion mit NaBH₄ in Methanol-Wasser, wobei Thiacyclobutanol-(3) (III)³⁾ entstand.

Eingegangen am 13. Juli 1961 [Z 114]

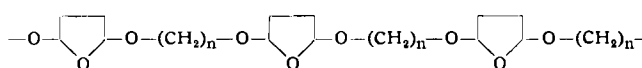
¹⁾ Wird anderenorts nicht mehr veröffentlicht. — 2. Mittell. über Schwefel-Heterocyclen; 1. Mittell.: R. Mayer u. U. Kubasch, *Angew. Chem.* 73, 220 [1961]. — ²⁾ Nach N. D. Prjanischnikow, W. A. Leontowitsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 1866 [1935]. — ³⁾ B. Sjöberg, *Svensk kem. Tidskr.* 50, 250 [1938]; D. C. Dittmer u. M. E. Christy, *J. org. Chemistry* 26, 1324 [1961].

Monomere der Furanidin-Reihe

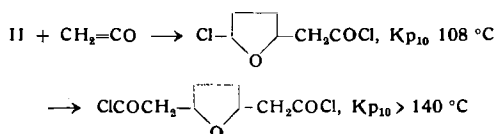
Von Ing. M. KRATOCHVÍL

Militärakademie A. Zápotocký, Brünn, ČSSR

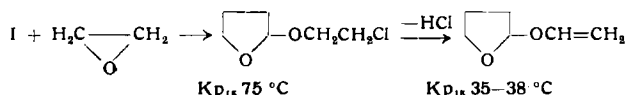
Die Chlor-tetrahydrofurane¹⁻³⁾ (2-Chlor-tetrahydrofuran, I; 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran, II; 2,3,5-Trichlor-tetrahydrofuran, III; 2,3,4,5-Tetrachlor-tetrahydrofuran, IV) können zu hochmolekularen Stoffen umgesetzt werden. So geben α,α'-Dichlor-tetrahydrofurane mit Diolen Polyäther³⁾.



Wir haben z. B. auch II mit Keten umgesetzt³⁾:



Die aus II–IV erhältlichen 2,5-Dihydroxy-Verbindungen können vielfältig kondensiert werden. Interessante Monomere wurden durch Dehydrochlorierung der aus I und 1,2-Epoxyden entstandenen Verbindung erhalten.



Durch Öffnung des Furanidin-Ringes lassen sich nicht nur diese neuen Vinyl-tetrahydrofuryläther, sondern auch die Chlorfuranidine selbst kationisch polymerisieren. Einige der erhaltenen Hochmolekularen haben Halbleitereigenschaften³⁾.

Eingegangen am 8. Mai 1961 [Z 116]

¹⁾ H. Gross, *Angew. Chem.* 72, 268 [1960]. — ²⁾ M. Kratochvíl u. J. Hort, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, im Druck. — ³⁾ Tschechoslow. Pat. angemeldet.

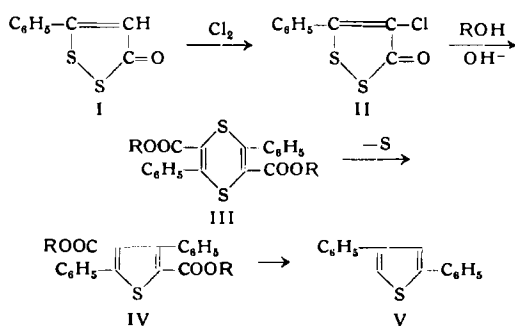
Die alkalische Spaltung des 1,2-Dithia-cyclopentenon-(5)-Rings

Von Dr. F. BOBERG ¹⁾

Institut für Erdölforschung Hannover

3-Phenyl-1,2-dithia-cyclopentenon-(5) (I) kann mit Chlor oder Sulfurylchlorid zum 3-Phenyl-4-chlor-1,2-dithia-cyclopentenon-(5) (II), Fp 62 °C, chloriert werden. Neben der Substitution tritt Chlorolyse ein, die zu chlorierten Zimtsäurechloriden führt.

In alkalisch-alkoholischem Medium geht II unter milden Bedingungen in 1,4-Dithia-cyclohexadien-Derivate (III) über (III, R = CH₃: Zers. 151–153 °C; R = C₂H₅: Zers. 99–105 °C).



Die Konstitution der Verbindungen III folgt u. a. aus der thermischen Umwandlung in die Thiophen-Derivate IV (R = CH₃: Fp 94 °C; R = C₂H₅: Fp 68 °C), die glatt unter Abspaltung von elementarem Schwefel abläuft. Die 2,4-Diphenyl-thiophen-dicarbonsäureester IV lassen sich über die Dicarbonsäure (Fp um 240 °C) in 2,4-Diphenyl-thiophen (V) überführen.

Für die Bildung von III aus II nehmen wir einen ähnlichen Reaktionsverlauf an, wie ihn Lüttringhaus und Clewe²⁾ für den alkalisch-oxydativen Abbau der Trithione formuliert haben.

Eingegangen am 17. Juli 1961 [Z 118]

¹⁾ 2. Mittell. über 1,2-Dithia-cyclopentene. 1. Mittell.: F. Boberg, *Angew. Chem.* 72, 629 [1960]. — ²⁾ A. Lüttringhaus u. W. Clewe, *Liebigs Ann. Chem.* 575, 112 [1952].

Photolyse von Blei(IV)-acetat

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN und R. EDENS

Maz-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Institut für Chemie

Bei Glykolen, die nur langsam von Blei(IV)-acetat gespalten werden, haben wir bei langen Reaktionszeiten häufig einen größeren Verbrauch an Blei(IV)-acetat feststellen können, als der stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Eine der Ursachen dieses Mehrverbrauchs ist die leichte photochemische Zersetzung von Blei(IV)-acetat-Lösungen schon im Tageslicht. Beim Bestrahlen einer Lösung von Blei(IV)-acetat in Eisessig mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erfolgt eine beträchtliche Gasentwicklung; die Hauptmenge des Gases besteht aus CO₂ und Äthan. Weiter ließ sich Bernsteinsäure isolieren. Die Bildung von Acetylglukolsäure konnten wir nicht feststellen.

Bestrahlt man eine Lösung von Blei(IV)-acetat in Benzol, so entstehen Toluol, Benzylacetat und wenig Dibenzyl. Mit Toluol reagiert Blei(IV)-acetat im Licht zu Benzylacetat, Dibenzyl und Xylol. Cyclohexen reagiert zu Cyclohexenylacetat und Dicyclohexenyl, daneben entsteht etwas 1,2-Diacetoxy-cyclohexan. Aus Aceton entstehen mit Blei(IV)-acetat im Licht Acetonylacetone und Acetoxy-acetone.

Alle Reaktionen sprechen dafür, daß bei der Photolyse von Blei(IV)-acetat eine Spaltung in Blei(II)-acetat und Acetoxy-Radikale stattfindet. Daraus erklärt sich auch der Unterschied im reaktiven Verhalten des Blei(IV)-acetats bei der Thermolyse und der Photolyse.

Blei(IV)-propionat und -benzoat verhalten sich analog. Die Photolyse von Blei(IV)-benzoat in Benzol ergibt Diphenyl.

Eingegangen am 26. Juli 1961 [Z 119]

Über Technetiumcarbonyl

Von Prof. Dr. W. HIEBER und Dipl.-Chem. C. HERGET

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Zur Untersuchung der Bildungsweisen des bisher unbekannten Technetiumcarbonyls wurden zunächst radiochemische Modellversuche unter Verwendung des in seinen Eigenschaften dem Technetium weitgehend verwandten Rheniums als Träger durchgeführt. Rheniumcarbonyl wurde nach ¹⁾ über das Heptoxyd dargestellt.

Durch Bestrahlung von Ammonium - para - molybdat (NH₄)₂Mo₇O₂₄·4H₂O mit thermischen Neutronen im Forschungsreaktor der T.H. München wurde das Nuklid ^{99m}Tc erzeugt, das durch β-Zerfall in ^{99m}Tc übergeht. Letzteres wurde wegen seiner bequemen Nachweisbarkeit als Tracerzusatz verwendet. In Anlehnung an die von G. E. Boyd²⁾ ausgearbeitete Methode zur Trennung von Molybdän und Technetium wurde das ^{99m}Tc durch Destillation aus der in einem Gemisch von HClO₄, H₃PO₄ und H₂O gelösten Bestrahlungsprobe gewonnen. Das Technetium geht dabei als HTeO₄ mit der Perchlorsäurefraktion über.

Jeweils etwa 10 µC Technetium wurden zu einer Lösung von je 1,00 g (3,45 mmol) KReO₄ in 4 n H₂SO₄ gegeben und wie üblich Re₂S₇ mit Te₂S₇ gefällt^{3,4)}. Diese Sulfide wurden bei 200 °C im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend bei 400 °C im trockenen Sauerstoffstrom zum Gemisch von gelbem Re₂O₇ neben nicht sublimierbarem, farblosem ReO₄ und Spuren von blauschwarzem ReO₃ oxydiert. Die Oxyde wurden in einem kupferverkleideten Autoklaven zur Ermittlung der optimalen Bedingungen der Hochdruckreaktion unter einem Druck von 175 bis 260 atm CO (25 °C) 12 Stunden auf 200 bis 300 °C erhitzt. Der Autoklavinhalt wurde mit Petroläther eluiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand bei 0,1 mm Hg und 60–80 °C sublimiert. Das farblose, feinkristalline, als Rheniumcarbonyl identifizierte Sublimat zeigte