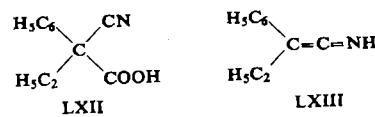


Die Salze des optisch aktiven Phenyl-äthylmalonsäurehalbnitrils LXII zeigen nach Cram [135] hinsichtlich des Antipodenverhältnisses ihrer Decarboxylierungsprodukte Resultate, die einen Vergleich mit dem früher diskutierten (Abschnitt 7) S_{E1}-Mechanismus nahelegen, nämlich vorwiegend Retention in tert. Butanol (beim Kalium- und Lithiumsalz aber Racemisierung), in Glykol dagegen Inversion, deren Grad nicht nennenswert vom Kation abhängt. Für den stereospezifischen Anteil der Reaktionen wurde daher postuliert, daß im ersten Falle die Spaltung vom internen Ionenpaar, im zweiten dagegen vom solvensgetrennten Ionenpaar (s. S. 459) ausgeht. Die beobachteten Effekte sind gering, da das durch eine Phenyl- und eine CN-Gruppe stabilisierte inter-

[135] D. J. Cram u. P. Haberfield, J. Amer. chem. Soc. 83, 2354, 2363 (1961).

mediäre Anion langlebig genug ist, um sich zu einem beträchtlichen Teil mit einer symmetrischen Solvathülle zu umgeben und damit racemisches Endprodukt zu liefern. Weniger aktivierte Moleküle benötigen schärfere



Reaktionsbedingungen, bei denen das Decarboxylierungsprodukt konfigurativ instabil ist [135]. Möglicherweise ist aber auch ein dem Enol LVIII entsprechendes Zwischenprodukt LXIII für die Racemisierung verantwortlich.

Eingegangen am 5. Januar 1962

[A 191]

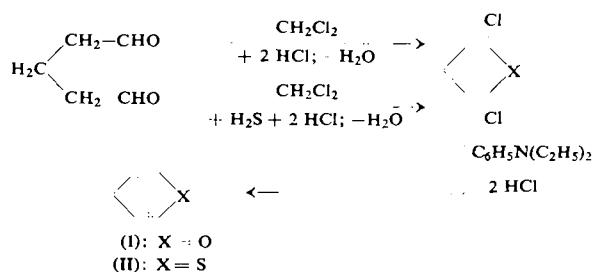
ZUSCHRIFTEN

γ-Pyran und γ-Thiopyran

Von Dr. J. Strating, cand. chem. J. H. Keijer, cand. chem. E. Molenaar und Dr. L. Brandsma

Organisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit, Groningen, Holland

Die bisher unbekannten heterocyclischen Grundsubstanzen γ-Pyran (I) und γ-Thiopyran (II) ließen sich nach [1] aus Glutardialdehyd synthetisieren:



Zur Synthese von (I) wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum erhitzt. Bei 90 °C und 40–15 mm Hg destillierte ein zu 90 % reines Produkt ab (59 g aus 100 g Glutardialdehyd), das bei fraktionierter Destillation unter Normaldruck 15 g reines γ-Pyran ($K_p = 80^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4559$) ergab. An der Luft wird die Verbindung rasch braun. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol-H₂SO₄ bildet sich schnell das 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Glutardialdehyds. UV-Spektrum des reinen γ-Pyrans in Methanol: 222 m μ ($\epsilon = 7035$), 238 m μ ($\epsilon = 5125$); IR-Spektrum: 3170 cm⁻¹ (C–H), 1700 cm⁻¹ (C=C) [2], 1660 cm⁻¹ (C=C), 1280 bis 1260 cm⁻¹ (C–O–C). Rohes γ-Thiopyran destillierte beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120 °C (60–15 mm Hg). Fraktionierte Vakuumdestillation lieferte mit 20 % Gesamtausbeute die reine Substanz ($K_p = 30^\circ\text{C}/12$ mm Hg, $n_D^{20} = 1,5623$). Sie wird bei Raumtemperatur und Luftpumpe rasch braun. Im festen Zustand ($F_p = -28^\circ\text{C}$) ist sie sehr viel beständiger. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol-H₂SO₄ reagiert II unter H₂S-Entwicklung langsamer als I zum gleichen Produkt. UV-Spektrum des reinen γ-Thiopyrans in Petroläther: 278 m μ ($\epsilon = 2430$) Schulter bei 236–238 m μ ($\epsilon = 5265$); IR-Spektrum: 3100 cm⁻¹ (C–H), 1640 und 1600 cm⁻¹ (C=C), 750 cm⁻¹ (C–S).

Eingegangen am 26. März 1962 [Z 272]

[1] L. Brandsma u. J. F. Arens, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 81, 33 (1961).

[2] R. Gompper u. O. Christman, Chem. Ber. 94, 1784 (1961).

Explosion bei der Oxydation von Mesitylen mit Salpetersäure

Von Dr. H. Wilms und Dr. A. Dorlars

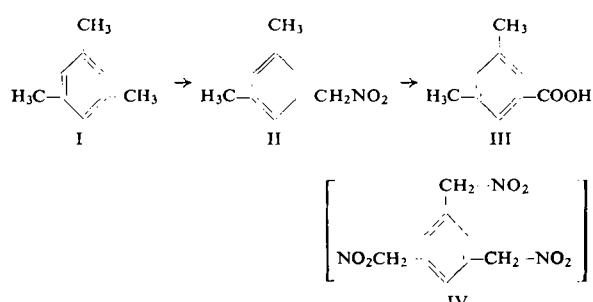
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die Oxydation des Mesitylen (I) zu 3,5-Dimethyl-benzoesäure (III) durch Kochen mit verd. Salpetersäure ist bekannt [1]. Zur Verkürzung der Reaktionszeit (60 h) sollten 240 g Mesitylen, 1,2 l Wasser und 690 g konz. Salpetersäure in einem 3 l-V2A-Rührautoklaven (300 °C, 100 atü Betriebsdruck) auf 115 °C erhitzt werden.

Wenige Minuten nach Erreichen von 115 °C und 10 atü Innendruck erfolgte eine heftige Explosion. Der Autoklav wurde der Länge nach aufgerissen und mit den Stahltüren eines Schutzschrankes herausgeschleudert.

Ausgangsstoffe und technische Einrichtungen waren in Ordnung. Andere Alkyaromaten waren vorher häufig unter schärferen Bedingungen ohne Besonderheiten mit Salpetersäure in Autoklaven oxydiert worden. Anschließende Oxydationsversuche mit Mesitylen in einem 0,3 l-Autoklaven verliefen bei 115 °C glatt. Je nach den Versuchsbedingungen konnten überwiegend 3,5-Dimethylbenzoësäure oder 3-Methylisophthalsäure oder Trimesinsäure erhalten werden.

Wurden jedoch diese kleineren Versuchsansätze nach 2–3 h abgebrochen und aufgearbeitet, so enthielt die Kohlenwasserstoff-Schicht bis zu 30 % α-Nitromesitylen (II). Aus II wird dann – vielleicht über die Hydroxamsäure [2] – die 3,5-Dimethylbenzoësäure (III) gebildet.



Es ist deshalb zu vermuten, daß beim Mesitylen bei Temperaturen wenig über 115 °C, wie sie bei größeren Ansätzen durch die relativ kleinere Wärmeabstrahlung des Autoklaven vorübergehend eintreten können, eine unerwartete Nebenreaktion

eintritt: Die Seitenkettennitrierung verläuft dann schneller als die Weiterreaktion zu Carbonsäuren. Es entsteht schließlich das $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Trinitromesitylen (IV), das den sehr brisanten Verlauf der Explosion verständlich macht.

Eingegangen am 17. Mai 1962 [Z 281]

[1] R. Fittig, Liebigs Ann. Chem. 141, 144 (1867); H. R. Snyder u. a., J. Amer. chem. Soc. 63, 3281 (1941); E. Gryskiewicz-Trochimowski u. a., Bull. Soc. chim. France 1948, 595.

[2] Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie Bd. VIII, 441, 1952.

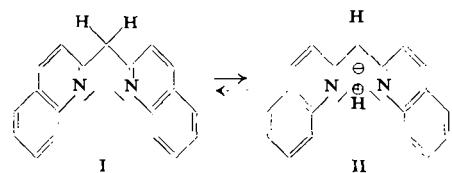
Alkaliverbindungen des Dichinolyl-(2)-methans

Chelatkomplexe mit Dichinolyl-(2)-methan III [1]

Von Dr. H. J. Friedrich und Dipl.-Phys. G. Hohlneicher

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Dichinolyl-(2)-methan tritt farblos als I und als tautomeres rotes Wasserstoffbrückenchelat II auf [2].



An Stelle des Protons in II können Salze von Zn^{2+} , Co^{2+} oder Be^{2+} eingebaut werden [3].

Sowohl bei der Base, wie bei den Komplexen treten in Lösung prototrope Gleichgewichte auf. Substituiert man das Proton in II durch Alkali-Ionen, so erhält man die II entsprechende reine rote Form. Die Alkaliverbindungen sind äußerst hydrolyseempfindliche, tiefrote Verbindungen mit charakteristischen Absorptionsspektren [3] (vgl. Tabelle 1).

	Ionenradius in Å	$\tilde{\nu}_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$ in Dioxan	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$ in Dioxan
H^{\oplus}	...	19600	510
Li^{\oplus}	0,60	18900	530
Na^{\oplus}	0,95	18400	543
K^{\oplus}	1,33	17900	558
Cs^{\oplus}	1,69	17500	572

Tabelle 1

Die langwelligen Absorptionsbanden werden mit zunehmender Größe des Alkali-Ions bathochrom verschoben. Also muß das Metallion mit dem Anion in enger Wechselbeziehung stehen und wie das Proton in II zwischen den N-Atomen lokalisiert sein („Metallbrückenbindung“). Die *Di-cis*-Konfiguration kann auch aus den Oszillatorenstärken der Farbwellen abgeleitet werden [4].

Trägt man die Lage der Absorptionsmaxima gegen die Ionenradien der Alkali-Ionen auf, so erhält man eine Gerade und für den angenommenen Fall, daß man diese Beziehung linear extrapoliert, darf, für das Proton in II einen Radius von nahezu Null. Die Beziehung zwischen Lage der Absorptionsbande und Ionenradius des Zentralions deutet auf einen sterischen Effekt hin. Wir nehmen an, daß die Molekel in der Ebene über den Valenzwinkel am meso-C-Atom gespreizt wird.

Analoge Verhältnisse liegen bei den Azaverbindungen vor, bei welchen die meso-Methingruppe durch ein trigonales N-Atom substituiert ist.

Eingegangen am 14. März 1962 [Z 265]

[1] H. Mitt.: G. Scheibe et al., Angew. Chem. 73, 273 (1961).

[2] G. Scheibe u. W. Riess, Chem. Ber. 92, 2189 (1959).

[3] G. Scheibe u. H. J. Friedrich, Z. Elektrochem. 64, 720 (1960); 65, 851 (1961).

[4] G. Scheibe et al., Angew. Chem. 73, 383 (1961).

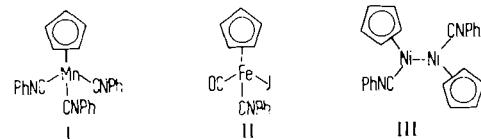
Isonitril-Komplexe des Mangans, Eisens und Nickels

Von Prof. Dr. P. L. Pauson und W. H. Stubbs, B. Sc.

Chemistry Department, The Royal College of Science and Technology, Glasgow

Trotz des Interesses an Kohlenwasserstoff- [1] sowie an Isonitril-Derivaten [2] der Übergangsmetalle, sind bisher keine Komplexverbindungen bekannt, welche beide Gruppen gleichzeitig enthalten. Als erste Vertreter seien hier Cyclopentadienylmetall-isonitrile des Mangans, Eisens und Nickels beschrieben, welche mit analogen Kohlenwasserstoffmetall-carbonylen vergleichbar sind.

Tri(phenylisocyanato)-cyclopentadienyl-mangan (I) erhielten wir in 20% Ausbeute durch Addition von Hexaphenyl-isocyanomangan-jodid (in Dimethylformamid) zu einer Lösung von Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran. Es bildet gelbe Kristalle (aus Pentan); Fp 97 °C.



Direkter Ersatz von einem Molekül Kohlenoxyd durch Phenylisocyanid ergab, von in Tetrahydrofuran gelöstem Di-carbonyl-cyclopentadienyl-eisen-jodid ausgehend, II. Bemerkenswert ist hier das unterschiedliche Verhalten des entspr. Chlorids bei der Reaktion mit Triphenylphosphin. Hier spaltet sich das Halogen ab [3]. II wurde chromatographisch isoliert und aus einer Mischung von Methylenchlorid und Petroläther in schwarzen Kristallen (Fp 89 °C) erhalten; sie zeigt die für CNR und CO charakteristischen Banden im IR-Spektrum bei 2137, 2058 und 2000 cm^{-1} .

Wie Kohlenoxyd, so spaltet auch Phenylisocyanid beide Cyclopentadienyl-Reste vom Dicyclopentadienyl-nickel ab. Die gemischte Komplexverbindung wurde daher (entspr. Arbeiten am Carbonylkomplex [4]) durch Umsetzung des Di-cyclopentadienyl-nickels mit Tetraphenylisocyano-nickel in siedendem Benzol erhalten. Das Produkt (III) (Fp 91 °C, aus Pentan), zeigt bei 2174 cm^{-1} eine Bande in der normalen Lage [1,5] für solche Isonitril-Gruppen, welche an einzelne Metallatome gebunden sind. Wir schlagen für den Nickelkomplex die Struktur III mit endständigen Isonitrilgruppen vor, wo hingegen die entsprechende Carbonyl-Verbindung zwei Brücken-CO-Gruppen enthält.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 277]

[1] H. Zeiss: Organometallic Chemistry; Reinhold, New York 1960.

[2] L. Malatesta: Progress in Inorganic Chemistry (Herausgeber: F. A. Cotton); Interscience Publ., New York 1959, Bd. I, S. 283.

[3] A. Davison, M. L. H. Green u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 3172.

[4] E. O. Fischer u. C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 (1958).

[5] F. A. Cotton u. R. V. Parish, J. chem. Soc. (London) 1960, 1440; F. A. Cotton u. F. Zingales, J. Amer. chem. Soc. 83, 351 (1961).

Darstellung von Komplexsalzen durch doppelte Umsetzung mit Kationenaustauschern

Von cand. chem. H. Axt, cand. chem. H.-J. Hansen und Dr. B. Sansoni

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die präparative Darstellung von Salzen mit komplexen Anionen gelingt in einem Schritt durch doppelte Umsetzung mit dem Kationenaustauschersalz des Metallkations nach

