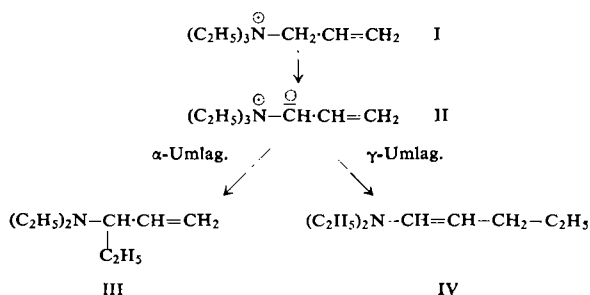


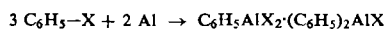
Organosilylazide wurden von *R. West* und *J. S. Thayer* synthetisiert. Die Herstellung gelingt aus den Chlorsilanen und $\text{NaN}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ in siedendem Tetrahydrofuran: Azidotriphenylsilan, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$, Fp 81°C , 90 % Ausbeute, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; Azidophenyldimethylsilan, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Si}$, Kp_{0,15} 70°C ; Azidotrimethylsilan, flüchtige Flüssigkeit. Alle drei Azide hydrolysieren langsamer als die entspr. Chloride. Sie erleiden leicht Photolyse. Die erstgenannte Verbindung ist in erheblichem Maße hitzebeständig. Bei 10 h Erhitzen auf 220°C in n-Hexadecan werden nur 50 % zerstört. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1763 (1962) / -Ma. [Rd 308]

Die baseninduzierte Umlagerung von Trialkyl-allyl-ammoniumsalzen studierten *H. Hellmann* und *E. N. Scheytt*. Das Triäthyl-allyl-ammonium-Ion (I) liefert beim Behandeln mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ oder NaNH_2 über das mesomere Ylid II ein Gemisch des Amins III und des Enamins IV.



Mit Phenyllithium in Äther oder Tetrahydrofuran verhält sich α zu γ wie 1:1, mit Natriumamid in Xylol wie 1:2. Bei sonst gleichen Bedingungen (in flüss. Ammoniak mit NaNH_2) wird die γ -Umlagerung mit steigender Temperatur begünstigt. Bei keinem Versuch wurde ein Amin gefunden, das seiner Entstehung einem *Hofmann*-Abbau verdanken könnte. Umlagerung des Tripropyl-allyl-ammoniumbromids in siedendem Xylol mit NaNH_2 als Base und anschließender Hydrolyse ergibt zu 32 % Hexanal, die des Tributyl-allyl-ammoniumbromids zu 20 % Önanthaldehyd. / *Liebigs Ann. Chem.* 654, 39 (1962) / -Sk. [Rd 298]

Über metallorganische Synthesen in der Aryl-Reihe berichtet *D. Wittenberg*. Vermahlt man Aluminium mit einer geringen Menge AlCl_3 in einer Schwingmühle, so erhält man ein Metall, das mit Brombenzol bei 100°C , mit Chlorbenzol beim Siedepunkt bereitwillig und in guten Ausbeuten zu den Phenyl-aluminium-sesquihalogeniden reagiert.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

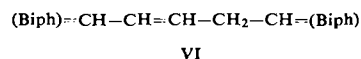
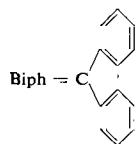
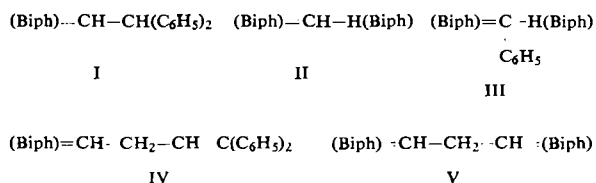
Mit nichtaktiviertem Aluminium reagieren die Arylhalogenide nicht oder nur zu undefinierten Produkten. Phenyl-aluminiumsesquichlorid ist im Gegensatz zu Phenylnatrium und Phenylmagnesiumchlorid in Aromaten leicht löslich. Man kann es als Grignard-analoges Arylierungsmittel verwenden. Mit PCl_3 erhält man Triphenylphosphin (93 % Ausb.), mit SnCl_4 je nach dem Molverhältnis Phenyl-zinn-trichlorid, Diphenyl-zinn-dichlorid, Triphenyl-zinn-chlorid oder Tetraphenylzinn. / *Liebigs Ann. Chem.* 654, 24 (1962) / -Sk. [Rd 295]

Gute Ausbeuten an schwer zugänglichen Mono-alkylden- und Mono-arylden-ketonen erhielten durch Aldehydaddition an Enamine *L. Birkofer*, *S. M. Kim* und *H. D. Engels*. N-[Δ^1 -Cyclopentenyl]-morpholin (I) und Benzaldehyd ergeben z. B. 84 % 2-Benzyliden-cyclopentanon. Als Zwischenprodukt konnte bei dieser Umsetzung N-[2-Benzyliden- Δ^5 -cyclopentenyl]-morpholin gefaßt werden. Formaldehyd gibt mit I Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-methan (II) und nicht wie erwartet 2-Methylen-cyclopentanon (III), das offenbar nur als Intermediärstufe auftritt und sofort mit einem weiteren Mol I in II übergeführt wird. Einige der entstandenen Alkylden- bzw. Arylden-cyclanone reagieren ebenso wie III mit einem weiteren Mol I; so bildet sich z. B. aus Äthyliden-cyclopentanon und I α,α -Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-äthan. / *Chem. Ber.* 95, 1495 (1962) / -Bi. [Rd 304]

Katalysatorensysteme für die stereospezifische Kopf-Schwanz-Polymerisation von Propylen beschreiben *G. Natta*, *I. Pasquon* und *A. Zambelli*. Man verwendet Systeme aus Vanadin-trisacetylacetonat bzw. einem Vanadintetrachlorid-Anisol-Addukt und Dialkylaluminiumhalogeniden und polymerisiert in homogener Lösung bei tiefer Temperatur (z. B. -78°C). Das Aluminium-Vanadin-Verhältnis in den Katalysatoren soll im Falle des VA_3 ($\text{A} = \text{Acetylacetonat-Rest}$) bei 5 und im Falle des $\text{VCl}_4 \cdot \text{An}$ ($\text{An} = \text{Anisol}$) zwischen 3 und 10 liegen. Die Stereospezifität nimmt zu, wenn der organische Rest in AlR_2Cl größer wird. Das Polymere ist syndiotaktisch und besitzt nach Röntgenstrukturuntersuchungen eine Identitätsperiode von $7,4 \text{ \AA}$; 4 Monomereinheiten pro Identitätsperiode; Elementarzelle: $a = 14,5 \text{ \AA}$, $b = 5,8 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1488 (1962) / -Ko. [Rd 258]

Über hochazide Kohlenwasserstoffe berichten *Richard Kuhn* et al. Die Biphenylen-Abkömmlinge I, II, III, IV, V und VI, deren Synthese beschrieben wird, bilden mit 1 n-NaOH in Aceton, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid tiefgefärbte blaue oder rote Carbanionen. Durch Zusatz von Säuren werden

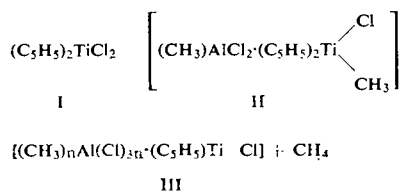
(Biph)---CH-CH(C₆H₅)₂ (Biph)-CH-H(Biph) (Biph)=C-H(Biph)
I II III



die Kohlenwasserstoffe unverändert zurückgewonnen; bei Addition von Phenol bleib' die Farbe hingegen bestehen, d. h. die Kohlenwasserstoffe sind azider als Phenol. V weist die höchste Azidität auf, dann folgen IV, III, II und I. Die ungewöhnliche Azidität der Kohlenwasserstoffe dürfte auf die Einebnung der aromatischen Bereiche und auf die große Zahl der für das Anion möglichen mesomeren Grenzstrukturen zurückzuführen sein. Eine bestimmte numerische Zahl von π -Elektronen scheint für die Stabilität der Anionen unwesentlich zu sein. Mit Methyljodid lassen sich die Salze methylieren, wobei die Methylgruppe von verschiedenen C-Atomen aufgenommen werden kann, entsprechend der Verteilung der negativen Ladung. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oxydiert die Anionen zu gelben Radikalen. / *Liebigs Ann. Chem.* 654, 64 (1962) / -Sk. [Rd 297]

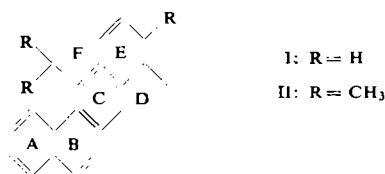
Die Einwirkung von Wasserstoff auf metallorganische Verbindungen untersuchten *K. Clauss* und *H. Bestian*. Organolithium-Verbindungen liefern LiH und Kohlenwasserstoffe, wobei polare Solventien wie Tetrahydrofuran oder Triäthylamin die Reaktion fördern. Organomangan-Verbindungen werden zu Mn und Kohlenwasserstoffen reduziert, etwa Diphenylmangan zu Mangan und 2 Mol. Benzol. Einige Organotitan-Verbindungen widerstehen H_2 , andere erleiden

aber Hydrogenolyse (Dicyclopentadienyl-dimethyl-titan \rightarrow Dicyclopentadienyl-titan und 2 Mol Methan). Umsetzungen von Organotitan- und Organoaluminium-Verbindungen können durch Wasserstoff beschleunigt werden. Die Umsetzung von Dicyclopentadienyl-titan-dichlorid (I) mit überschüssigem Dimethylaluminium-chlorid, die zu dem Komplex II und weiter zu III und CH_4 führt, vollzieht sich z. B. in inerter Atmosphäre erst bei 80–100°C, in Gegenwart von Wasserstoff aber bereits bei Zimmertemperatur.



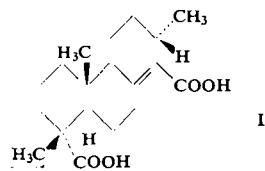
Offenbar erleichtert Wasserstoff die Ablösung des CH_3 -Restes vom Titan beim Übergang II \rightarrow III. Mischkatalysatoren aus Aluminium- und Titan-organischen Verbindungen mit 4-bindigem Titan werden diskutiert, die in Gegenwart von Wasserstoff Äthylen zu unverzweigten Paraffinen (Mol.-Gew. 1000–1500) polymerisieren. Hier löst offenbar der Wasserstoff die wachsende Alkylkette vorzeitig vom Titan ab, was zur Verringerung des Molekulargewichtes führt. Gleichzeitig wird das 4-bindige Titan zum katalytisch weniger wirksamen 3-bindigen reduziert, so daß sich die wirksame Katalysatorkonzentration verringert. / Liebigs Ann. Chem. 654, 8 (1962) / –Sk. [Rd 296]

F-Nor-steranthren, (I), wurde von E. Buchta und D. Kiessling aus 2a.3.4.4a-Tetrahydro-pyacen über 1'-Oxo-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-7.8-benzo-2a.3.4.4a-tetrahydropyacen (farblose Blättchen aus Petroläther, Fp = 103–104°C) in 8-stufiger Synthese erhalten. I bildet gelbe Blättchen (aus Ligroin-Benzol 3:2) vom Fp = 209–210°C und stellt wie sein 3.6.6-Trimethyl-Derivat (II) ein Ringsystem dar, das sich vom Cholesterin ableiten läßt und dessen in vivo-Umwandlung aus Cholesterin zu II theoretisch möglich ist.



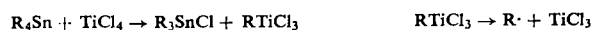
/ Naturwissenschaften 49, 280 (1962) / –De. [Rd 288]

Pinifolinsäure, eine neue Diterpensäure, haben C. Enzell und O. Theander aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* L. (0,27% des Trockenmaterials) isoliert. Pinifolinsäure (I), $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$, $[\alpha]_D^{25} = +26^\circ$ (Äthanol, $c = 1,5$), bildet farblose Nadeln vom Fp = 194–195°C. Die Säure bildet ein Di-cyclohexylamin-salz vom Fp = 164–171°C, läßt sich in eine Dihydro-Verbindung vom Fp = 218–219°C, $[\alpha]_D^{25} = +30^\circ$ (Äthanol, $c = 1,5$) und einen Dimethylester, $n_D^{25} = 1,498$, überführen. I geht bei

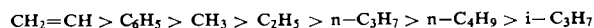


Dehydrierung mit Pd/C bei 290°C in 1.2.5-Trimethylnaphthalin über. Spektroskopische Untersuchungen und Abbaureaktionen führten zur Formel I. / Acta chem. scand. 16, 607 (1962) / –De. [Rd 289]

Polyäthylen erhielt Y. Takami bei Verwendung eines Reaktionsproduktes aus äquimolekularen Mengen TiCl_4 und SnR_4 (optimal bei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) bei 21–22°C (15 min, ohne Lösungsmittel). Zusätze von 0,005 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlBr}_2$ oder AlCl_3 zu 0,01 Mol des Ti–Sn-Katalysators erhöhen die katalytische Aktivität erheblich, während geringe Mengen SnCl_4 , Dioxan oder Benzophenon sie zum Erlöschen bringen; CCl_4 oder SiCl_4 sind fast ohne Einfluß. Die Reaktion zwischen R_4Sn und TiCl_4 scheint wie folgt zu verlaufen:

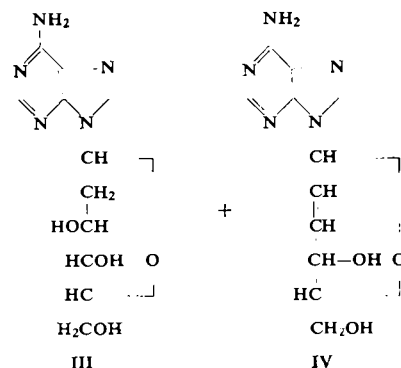
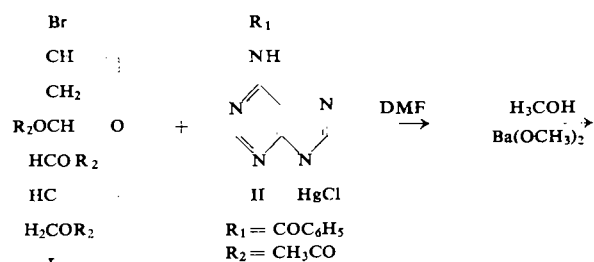


Die Reaktivität gegen TiCl_4 nimmt für R ab in der Reihe:



/ Repts. Govt. chem. ind. Res. Inst. Tokyo (Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku) 57, 213 (1962) / –Sr. [Rd 305]

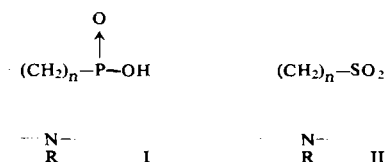
Unnatürliche Nucleoside mit antileukämischer Wirkung synthetisierten F. Šorm et al. Durch Umsetzung der 1-Brom-2-desoxy-3.4.6-tri-O-acetyl-D-glucose (I) mit II in Dimethylformamid und anschließende Methanolyse werden die anomeren 9-(2-Desoxy-1-D-glucosyl)-adenin-Verbindungen III



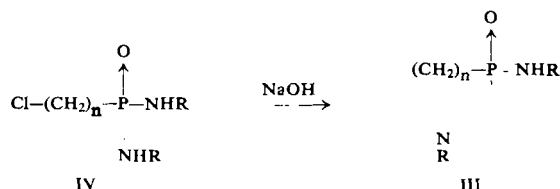
erhalten. Das als Nebenprodukt gewonnene IV erwies sich bei Mäusen gegen Leukämie wirksam. / Experientia (Basel) 18, 213 (1962). / –Re. [Rd 290]

Die Herstellung von Vinylchlorid mittels Salzschnmelzen beschreiben W. Sundermeyer, O. Glemser und K. Kleinschiede. Eine gute Wärmeüberführung der Dehydrohalogenierung von 1.1- bzw. 1.2-Dichloräthan wird durch Verwendung katalytisch wirksamer Salzschnmelzen erreicht. Man leitet z. B. 1.1-Dichloräthan-Dampf durch eine intensiv gerührte Schmelze von ZnCl_2 –KCl; bei 330°C Umsatz 77%, Ausbeute 97%; bei 260°C 53 und 89%; aus 1.2-Dichloräthan erhält man entspr. bei 260°C 33,2 und 76%, bei 380°C 74,5 und 85%. Eine geringfügige Bildung flüchtiger Verbindungen mit einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung (Chloracetylene, Acetylen) wird durch Hg-Salze vermieden. Die Anlagerung von HCl an Acetylen gelingt in Hg-haltigen Schmelzen ($\text{ZnCl}_2/\text{KCl} + 5\% \text{HgCl}_2$). Durch Kombination beider Methoden wird die Herstellung von Vinylchlorid aus 1.1-Dichloräthan und Acetylen (1:1) in einer Verfahrensstufe möglich ($\text{ZnCl}_2/\text{KCl} + 5\% \text{HgCl}_2$); Ausbeute 68,5%, bez. auf den 1.1-Dichloräthan-Verbrauch. / Chem. Ber. 95, 1829 (1962) / –Ma. [Rd 313]

Als **Phostamsäuren** bezeichnen *B. Helferich* und *U. Curtius* eine neue Verbindungsklasse der Struktur (I).



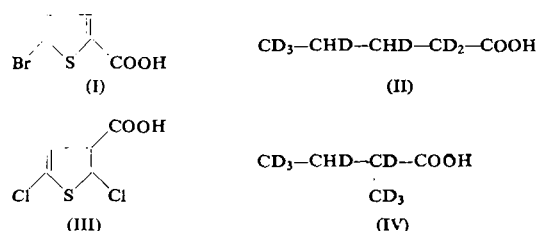
Der Name wurde in Analogie zur Bezeichnung Sulfame für Verbindungen der Struktur (II) gewählt. Man erhält Amide der Phostamsäuren (III, $n = 3$ oder 4) aus ω -Halogenalkan-1-phosphonsäure-diamiden (IV) beim Kochen mit Natronlauge in Methanol. Die Ausbeuten liegen zwischen 33 und 75 %.



Durch Säuren werden die Phostamsäureamide schon bei Raumtemperatur leicht hydrolysiert. Versuche, aus ω -Halogenalkan-1-phosphonsäure-monoamiden die freien Phostamsäuren zu gewinnen, führten, offenbar infolge der zu großen Alkaliempfindlichkeit der freien Säuren, bisher nicht zum Ziel. / *Liebigs Ann. Chem.* 655, 59 (1962) / -Hg. [Rd 316]

Über die gleichzeitige technische Oxydation und Veresterung von *p*-Xylol zu Terephthalsäure-dimethylester (I) in einer Stufe berichten *U. Maffezzoni* und *E. Alneri*. Ein Methanol-Luftgemisch im Volumenverhältnis 1:1 wird bei etwa 200 °C und 10 bis 15 Atm in einem VA-Autoklaven mit *p*-Xylol umgesetzt. Als Katalysatoren dienen Co-Salze in Mengen von 1–2 g pro kg Reaktionsprodukt. Unter den gegebenen Bedingungen ist Methanol gegenüber Sauerstoff ziemlich stabil, so daß die Ausbeute an I bezogen auf Xylol 95 % und bezogen auf Methanol 60–70 % beträgt. Als Nebenprodukte entstehen Formaldehyd, Ameisensäure, CO, Methylformiat und Dimethoxymethan, die leicht abgetrennt werden können. – Das neue Verfahren, das sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich arbeitet, hat im Hinblick auf die rapide Entwicklung der Polyäthylenterephthalate große Bedeutung, da gegenüber den bisher bekannten Zweistufen-Verfahren höhere Produktionsziffern erreicht und die apparativen und betrieblichen Kosten gesenkt werden können. / *Chim. e l'Ind.* 44, 631 (1962) / -Pf. [Rd 314]

Eine Methode zur bequemen Einführung von $-\text{CD}_3$ und $-\text{CT}_3$ -Gruppen in organische Säuren beschreiben *N. Van Bac*, *N. P. Buu-Hoi* und *N. Dat Xuong*. Halogenierte Derivate schwefelhaltiger Heterocyclen werden in Lösung von Deuterium- bzw. Tritiumoxyd mit Raney-Nickel in Gegenwart von Na-methylat desulfuriert. Aus I wurde z. B. in 70–80 % Ausbeute II,



aus III in 91 % Ausbeute IV erhalten. Derivate des Thionaphthens wurden mit der gleichen Methode in Dideuteromethyl-Verbindungen überführt; durch Einführung von Halogen in die Ausgangsverbindungen sollen auch hier Tri-

deuteromethyl-Verbindungen erhalten werden. / *Bull. Soc. Chim. France* 1962, 1077 / -Bs. [Rd 311]

Zur Umsetzung von Allyl- und Propargylhalogeniden in Grignard-Reaktionen benutzt *M. Gaudemar* Zn an Stelle von Mg. Elektrolytzink-Späne liefern mit dem Alkylbromid in Tetrahydrofuran bequem eine Grignard-Lösung, die sich leicht und ohne Nebenreaktionen mit Carbonyl-Verbindungen und Nitrilen umsetzen läßt. Allgemein zeigten solche Grignard-Lösungen in Tetrahydrofuran mit Zn an Stelle von Mg die gleiche Reaktivität gegen Hg-Halogenide und Verbindungen mit aktivem Wasserstoff. Wurtz-Reaktion und Dismutation treten nicht oder in sehr geringem Maße auf. Das Gebiet gut ablaufender Grignard-Reaktionen ist gegenüber Mg-organischen Verbindungen in Richtung auf beweglicheres Halogen verschoben. / *Bull. Soc. Chim. France* 1962, 974 / -Bs. [Rd 312]

Mit der Papierfabrikation aus anorganischen Fasern (Glasfaser, keramische und Asbestfaser bzw. deren Gemische) befaßten sich *R. A. Keppel* und *R. D. Walker jr.* Verarbeitungsgründe (Sedimentation, Viskosität des Breies) fordern Glasfaserdispersionen von ca. 0,2–0,7 μ Dicke. Beste Faserdispersionen liegen bei pH 2,8 bis 3,2 vor, darüber klumpt das Gemisch. Als Dispersionshilfsmittel eignet sich Calgon® (Na-Polyphosphat). Asbest 5R erwies sich als beste Asbestfaser, als keramische Faser diente Fiberfrax® (Al-silicat). Die Faserkonzentration im Brei soll ca. 1 g/l während der Verarbeitung betragen. Die Festigkeit anorganischer Papiere ist geringer als die von Cellulosepapieren (sie kann jedoch durch Bindemittel erhöht werden). Dies wie auch die höheren Herstellungskosten gestatten die Verwendung anorganischer Papiere nur für Spezialzwecke. / *Ind. Engng. Chem., Prod. Res. and Develpmt.* 1, 132 (1962) / -Gä. [Rd 310]

Solvatisierte Elektronen in eingefrorenen alkalischen Lösungen nach energiereicher Bestrahlung wiesen *D. Schulte-Frohlinde* und *K. Eiben* nach. λ_{max} der auftretenden sichtbaren Absorptionsbande (die Lösungen werden tiefblau) ist vom Kation unabhängig, ändert sich aber mit dem Anion (OH^- , CH_3O^- oder dergl.). Das ESR-Spektrum entspricht dem einer Lösung von Na in Ammoniak, dazu kommt aber noch ein Dublett-Signal, das dem OH-Radikal zugeschrieben wird. Die Signale und die Färbung verschwinden beim Erwärmen auf über 100 °K. In der Nähe dieser Temperatur beginnen OH-Radikale in Eis zu diffundieren. / *Z. Naturforschg.* 17a, 445 (1962) / -Hz. [Rd 315]

Die Synthese von Malonyl-CoA, einem Zwischenprodukt bei der Biosynthese der Fettsäuren, gelang *H. Eggerer* und *F. Lynen* jetzt mit quantitativer Ausbeute durch Umesterung des Malonyl-Restes von S-Malonyl-N-caprylcysteamin auf Coenzym A. S-Malonyl-N-caprylcysteamin (farblose Nadeln, Fp 70–71 °C, $\lambda_{\text{max}} = 236 \text{ m}\mu$) wird durch Umsetzen von Malonsäurechlorid mit N-Caprylcysteamin erhalten. Infolge des stärkeren Ketoncharakters des Thioesters ist die Decarboxylierung gegenüber der freien Malonsäure erleichtert. / *Biochem. Z.* 335, 540 (1962) / -Hs. [Rd 317]

δ -Hydroxylysin, ein Extraktbestandteil des japanischen Tausendfüßlers (*Scolopendra subspinipes* Leach) wurde von *T. Tomita* identifiziert. Tausendfüßlerextrakte werden in Ost- und Südasiens seit langer Zeit als Stärkungsmittel oder als schmerzstillendes Mittel bei Insektenstichen und Verbrennungen verwendet. Unter den N-haltigen Extraktivstoffen finden sich neben Gly, Ala, Val, Leu, Phe, Ser, Tau und Glu Hist, Orn, Arg, Lys und δ -Hydroxylysin (I). I konnte als Dipikrolonat kristallisiert und durch Mischschmelzpunkt wie Rf-Wert identifiziert werden. I kommt auch in den als Stärkungsmittel verwendeten japanischen Giftschlangen (*Agkistrodon Blomhoffi*) vor. / *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 328, 266 (1962) / -De. [Rd 318]