

läuft zwar etwas komplizierter als (b), jedoch entstehen auch hier stets Bor(III)- und Polybor-Verbindungen. Die Stabilitätszunahme in der Reihe B_2Cl_4 , $B_2H(N(CH_3)_2)_3$, $B_2(OCH_3)_4$, $B_2R_2(N(CH_3)_2)_2$, $B_2R(N(CH_3)_2)_3$, $B_2Cl_2(N(CH_3)_2)_2$, $B_2(N(CH_3)_2)_4$ zeigt den stabilisierenden Einfluß der $(CH_3)_2N$ -Gruppe, der sowohl elektronischer als auch sterischer Natur ist. Für den Verlauf der Disproportionierung wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der über kettenförmig gebaute Bor-Verbindungen zu Polybor-Verbindungen führt.

Der thermischen Stabilität konform geht eine Abnahme der Reaktivität der B-B-Bindung. $B_2(N(CH_3)_2)_4$ ist selbst bei $200^\circ C/200$ atm. H_2 -Druck nicht zu hydrieren, während $B_2Cl_2(N(CH_3)_2)_2$ bereits bei $100^\circ C/50$ atm. H_2 zu $[HB(Cl)-N(CH_3)_2]_2$ hydriert wird.

Die Einwirkung von HCl auf $B_2(N(CH_3)_2)_4$ führt über $B_2Cl(N(CH_3)_2)_3$ und $B_2Cl_2(N(CH_3)_2)_2$ zu $B_2Cl_4 \cdot 2HN(CH_3)_2$. Die zweite Verbindung ist auch aus 1 Mol BCl_3 und 1 Mol $B_2(N(CH_3)_2)_4$ darstellbar. Entfällt bei Substitutionsreaktionen der stabilisierende Einfluß der $(CH_3)_2N$ -Gruppen, dann erfolgt neben der Substitution eine Disproportionierung. So erhält man bei der Einwirkung von HCl , BF_3 und ROH auf $B_2R_2(N(CH_3)_2)_2$ nicht die Diborverbindungen $B_2R_2X_2$ ($X = Cl, F, OR$), sondern RBX_2 und $(BR)_x$. Dieser Zerfall der Dibor-Verbindungen bietet derzeit den besten Weg zur Gewinnung von Polybor-Verbindungen.

Die stabilisierende Wirkung der $(CH_3)_2N$ -Gruppe ermöglicht auch die Synthese kettenförmig gebauter Dimethylamino-Bor-Verbindungen, d. h. den Aufbau einer homologen Reihe $B_n(N(CH_3)_2)_{n+2}$; bisher wurden die Glieder bis $n = 6$ isoliert. Versuche zur Gewinnung von Bor-Lithium-, -Magnesium- und -Quecksilber-Verbindungen verliefen erfolglos. Jedoch sind durch Umsetzung von $NaMn(CO)_5$ oder anderen Carbonylometallaten mit Borchloriden Bor-Metall-Bindungen zu knüpfen.

[VB 691]

Monomolekulare Prozesse in photochemischen Systemen

G. B. Porter [1], z. Zt. Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 8. Februar 1963

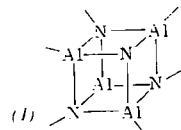
Bei der Photolyse des gasförmigen Hexafluoracetons hängen die Quantenausbeuten vom Hexafluoracetondruck, von der Temperatur und von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ab. Dabei spielen zwei Primärprozesse eine Rolle. Beim ersten handelt es sich um einen monomolekularen Zerfall der Moleküle, die sich in einem angeregten Singulett-Zustand und außerdem in einem angeregten Schwingungszustand befinden. Die Abnahme der Quantenausbeute mit zunehmendem Druck kann darauf zurückgeführt werden, daß die Moleküle überschüssige Schwingungsenergie durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen verlieren. Die Quantenausbeuten nehmen ebenfalls im langwelligen Spektralbereich ab, da die angeregten Moleküle dort weniger Schwingungsenergie besitzen. Die Temperatur des Systems beeinflußt diesen Prozeß nur wenig, weil sie nur in die Gleichgewichtsschwingungsenergie der Moleküle eingeht.

Der zweite Primärprozeß ist ein Zerfall der Moleküle im niedrigsten Triplett-Zustand. Dieser Zustand wird vom ersten angeregten Singulett-Zustand durch einen strahlungslosen Übergang erreicht. Moleküle im Triplett-Zustand besitzen eine mittlere Lebensdauer von ca. 10^{-4} sec, so daß sich das Schwingungsgleichgewicht einstellen kann. Also ist dieser zweite Primärprozeß im wesentlichen ein monomolekularer thermischer Zerfall, und seine Geschwindigkeitskonstante ist von der Temperatur, aber nicht von der Wellenlänge abhängig. Der Zusatz von geringen Mengen Diacetyl zum System bewirkt nahezu vollständige Desaktivierung der im Triplett-Zustand befindlichen Moleküle und unterbindet deshalb den zweiten Primärprozeß. Dies ermöglicht, die beiden Prozesse einzeln zu studieren. [VB 686]

[I] Arbeiten gemeinsam mit P. Bowers.

RUNDSCHEAUF

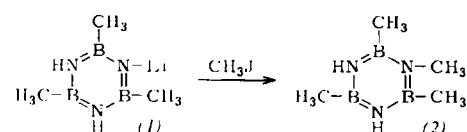
Über neue Aluminium-Stickstoff-Verbindungen berichten J. J. Jones und W. S. McDonald. Die Addukte aus Triphenylaluminium und prim. Aminen zersetzen sich im siedendem Benzol bzw. Toluol unter Abspaltung von Benzol. Handelt es sich bei der Amin-Komponente um ein Alkyl- oder Aralkylamin oder um ein ortho-substituiertes aromatisches Amin, so entstehen unter Abspaltung von 1 Mol Benzol kristalline Dimeren der Formel $((C_6H_5)_2AlNHR)_2$. Hingegen liefern Addukte mit aromatischen Aminen, die keine ortho-Substituenten enthalten (Anilin, m-Tolidin, p-Tolidin usw.) unter Abspaltung von 2 Molen Benzol Tetramere der Formel $(C_6H_5AlNAr)_4$. Röntgen-Strukturuntersuchungen an



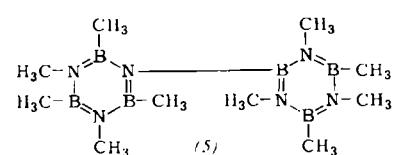
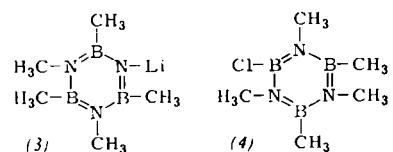
$(C_6H_5AlNAr)_4$ sprechen für die „Cuban“-Struktur (1) für diese Verbindungen. / Proc. chem. Soc. (London) 1962, 366 / -Ko. [Rd 464]

Metallierte Borazol-Derivate beschreiben R. I. Wagner und J. L. Bradford. N-Lithium-B-trimethylborazol (1) läßt sich durch Umsetzung von B-Trimethylborazol mit Lithiummethyll in Äther darstellen. Als Nebenprodukt entsteht das zweifach metallierte N-Dilithium-B-trimethylborazol. Auch andere N-Lithium-borazole lassen sich so synthetisieren. Sie

eignen sich als Zwischenprodukte zur Darstellung unsymmetrisch N-substituierter Borazole; z. B. gibt die Umsetzung von (1) mit Methyljodid N-Methyl-B-trimethylborazol (2). Mit

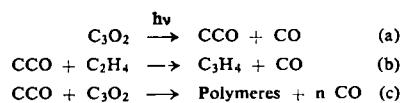


Hilfe von N-Lithium-borazolen gelingt auch die Verknüpfung von Borazol-Ringen. Z. B. setzt sich N-Lithium-penta-methylborazol (3) mit B-Chlor-pentamethylborazol (4) un-



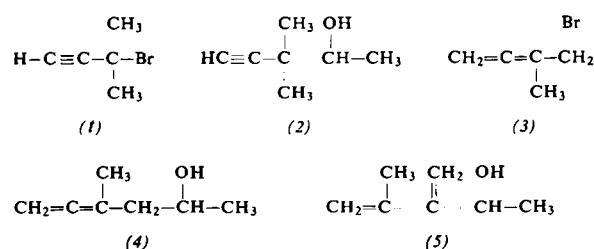
ter LiCl-Austritt zu Decamethyl-N,B'-biborazyl (5) um. / Inorg. Chem. 1, 93, 99 (1962) / -Ko. [Rd 465]

Bei der Photolyse von Kohlensuboxyd in Gegenwart von Äthylen mit ungefiltertem Hg-Licht erhielt K. D. Bayes neben Kohlenmonoxid Allen und Methylacetylen. Bei Verringerung des mehr als 100fachen Äthylenüberschusses bildeten sich Polymere. Die Bestrahlung eines Gemisches von Äthylen mit den genannten Produkten ergab keine Änderung der Zusammensetzung des Gases. Es wird vermutet, daß CCO das reaktive Zwischenprodukt ist:



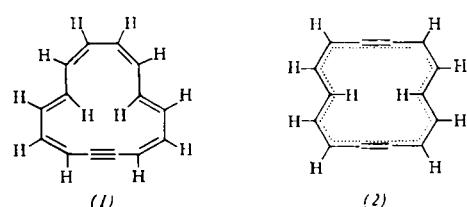
C_3H_4 steht für Allen und Methylacetylen; (b) beschreibt also mehrere Reaktionsschritte. / J. Amer. chem. Soc. 84, 4077 (1962) / -Ku. [Rd 501]

Ätherische Grignard-Lösungen aus α -Acetylen- und α -Allen-alkylhalogeniden erhielt Y. Pasternak, indem er das Mg während der ganzen Reaktionsdauer mit einer Glühlampe oder mit einem Spiegel mit Tageslicht bestrahlte. Die Grignardverbindung aus (1) gab nach Umsetzung mit Acetaldehyd



(2), die Mg-organische Verbindung aus (3) ein Gemisch von (4) und (5) (Ausbeute 50%). Die Infrarotspektren und die Hydrolyse der metallorganischen Verbindungen zeigen, daß die Bildung der Grignard-Verbindungen von einer Propargyl-Allen- bzw. Allen-Dien-Umlagerung begleitet ist. Bei der Umsetzung mit dem Aldehyd treten rückläufige Umlagerungen ein. / C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 255, 1750 (1962) / -Bs. [Rd 480]

1,8-Bis-dehydro[14]annulen, eine ungewöhnliche makrocyclische aromatische Verbindung, beschreiben F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey und R. Mason. Bei der oxydativen Kupplung von *trans,trans*-Tetradecadien-(4,10)-tri-(1.7.13)-in mit Cu(II)-acetat in Pyridin und Behandlung mit der K-Verbindung des tert. Butanols in tert. Butanol wird neben dem Cyclotetradecahexaenin (1), dem



Hauptprodukt, als Nebenprodukt 1,8-Bis-dehydro[14]annulen (2) erhalten. Kernresonanz-Spektrum (in CDCl_3), Perhydrierung zu Cyclotetradecan und röntgenographische Analyse zeigten, daß die Verbindung (2) aromatischen Charakter besitzt. Sie bildet monokline Kristalle. Das Molekül ist zentrosymmetrisch, das C-Gerüst koplanar. Die Verbindung ist auffallend stabil (1 Mon. bei Raumtemp. unverändert haltbar). / J. Amer. chem. Soc. 84, 4595 (1962) / -Ma. [Rd 504]

N-Methyltryptamin, 5-Methoxy-N-methyltryptamin und 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin aus Piptadenia peregrina Benth.-Rinde wurden von G. Legler und R. Tschesche durch Chromatographie der Rohbasen an Al_2O_3 und Eluieren mit Benzol/Chloroform (5:1) isoliert. 5-Methoxy-N,N-dimethyl-

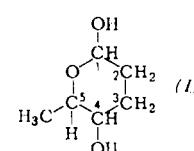
tryptamin, farbl. Prismen, Fp 67–68 °C und 5-Methoxy-N-methyltryptamin, farbl. Prismen vom Fp 99–102 °C sind bisher nur je einmal in der Natur gefunden worden, während N-Methyltryptamin schon häufig aus Naturprodukten isoliert wurde. / Naturwissenschaften 50, 94 (1963) / -De. [Rd 499]

Die Synthese von Estern aus einfachen Alkyhalogeniden und tert. Aminsalzen von Carbonsäuren beschreiben R. H. Mills, M. W. Farrar und O. J. Weintraub. Stöchiometrische Mengen Carbonsäure, Alkyhalogenid und tert. aliphatischen Amins (Triäthylamin) werden einige Stunden erhitzt, wobei primäre Halogenide die besten Ausbeuten geben. Sek. Amine erfordern längere Reaktionszeiten; tert. Amine liefern schlechte Ausbeute. Die Reaktionsfähigkeit des Halogens ist $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$. Beispiele: Caprinsäure + n-Dodecylchlorid, 6 h bei 140–165 °C, Ausbeute 82%; Isophthalsäure + n-Decylchlorid, 12 h, 145–150 °C, 87%; Butylhydrogenphthalat + n-Octylchlorid, 5 h, 136–139 °C, 84%; Benzoësäure + tert. Butylbromid, 2 h, 63–88 °C, 12%; Maleinsäure + n-Decylchlorid, 8 h, 121–181 °C, 74%; Butylhydrogenphthalat + Methylendichlorid, 12 h, 127–153 °C, 91%. / Chem. and Ind. 1962, 2144 / -Ma. [Rd 473]

Langkettige β -Diketone aus Pflanzenwachsen isolierten erstmals D. H. S. Horn und J. A. Lamberton. Diese Ketone machen bis zu 50 % der Blatt- und Stengelwachse einer Anzahl von Eucalyptus- und Acacien-Arten, sowie von *Festuca glauca* (Gramineae) und *Dianthus caryophyllus* (Caryophyllaceae) aus. Sie sind aus den petroätherunlöslichen Wachskomponenten als unlösliche Cu-Komplexe abtrennbar. Zur Konstitutionsaufklärung werden die Diketone durch alkalische Hydrolyse in Fettsäuren und Monoketone gespalten und diese gaschromatographisch untersucht. Die Kettenlänge der Diketone wird durch Reduktion zu Gemischen ungesättigter Alkohole mit LiAlH_4 , Hydrierung und Umwandlung in die Jodide und deren Reduktion mit LiAlH_4 und katalytisch zu gesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmt. Als Hauptkomponente kommt häufig n-Tritriacontandion-(16.18), Fp = 67,5 bis 68 °C vor (Cu-Komplex $\text{C}_{66}\text{H}_{126}\text{CuO}_4$), dessen alkalische Hydrolyse zu n-Hexadecansäure und n-Heptadecanon-(2) führt. In *Eucalyptus risdonii* wurden n-Hentriacontandion-(14.16) (ca. 23%) und n-Nonacosandion-(12.14) (ca. 77%) identifiziert. / Chem. and Ind. 1962, 2036 / -Ma. [Rd 472]

Pneumosamin aus dem Kapselpolysaccharid von *Pneumococcus Typ V*, wurde von J. S. Brimacombe und M. J. How als 2-Amino-2,6-didesoxy-D-talopyranose (1) identifiziert. Dieser Aminozucker, der 30 % des Polysaccharidhydrolysates darstellt, bildet ein Hydrochlorid vom Fp = 162–163 °C, $[\alpha]_D^20 = +7^\circ$ (10 min) $\rightarrow +10^\circ$ (Endwert; $c = 2,3$ in Wasser) und ist chromatographisch und elektrophoretisch nicht von synthetischem (1) zu unterscheiden. / J. chem. Soc. (London) 1962, 5037 / -De. [Rd 490]

Isolierung und Konstitution von Rhodinose, einer Zuckerkomponente von γ -Rhodomycin, teilen H. Brockmann und T. Waehneldt mit. Der aus der wasserlöslichen Hydrolysefraktion chromatographisch isolierte Zucker, $[\alpha]_D^{20} = -11 \pm 1,6^\circ$



(Aceton), reduziert Fehlingsche Lösung und Triphenyltetrazoliumchlorid und gibt bei der Oxydation mit NaJO_4 Acetaldehyd und Succinaldehyd. Die sich hieraus ergebende Konstitution einer Tridesoxy-Hexose (1) steht mit dem Kernresonanz-Spektrum in Einklang. / Naturwissenschaften 50, 43 (1963) / -Ma. [Rd 503]