

Bei allen bisherigen Versuchen zur Darstellung von Penta-tetraenen ist entweder Ringschluß zu Inden-Derivaten [1] oder Dimerisierung (hier unter partieller Hydrierung) eingetreten.

Eingegangen am 29. April 1963 [Z 492]

[1] XV. Mitteilung über Kumulene; XIV. Mitteilung: R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

[2] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Abh. braunschweig. wiss. Ges. 1957, IX, 147.

[3] G. Marin, Thèse Ingénieur Docteur, Paris 1960. S. auch: P. Cadiot, W. Chodkiewicz u. J. Rauss-Godineau, Bull. Soc. chim. France 1961, 28, 2176.

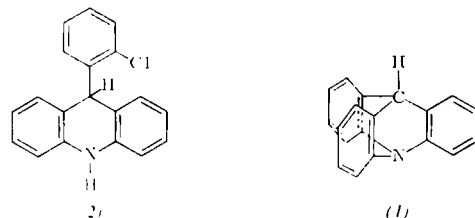
[4] G. Wittig u. B. Obermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2214 (1935). Die dort angegebene Konstitution steht in Einklang mit den NMR-Spektren von (2) und der von uns daraus erhaltenen Oktahydroverbindung (Fp = 181 °C).

Azatriptycen

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. G. Steinhoff

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Nach der Synthese des Benzo-azatriptycens [1] gelang auf anderem Wege die Darstellung des Azatriptycens (1). Unter Anwendung des Synthesepinzips der Ringschluß-Reaktion über eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe [2] erhielt man bei Umsetzung von 9-[o-Chlorphenyl]-9.10-dihydroacridin (2) mit KNH_2 in flüssigem NH_3 (1) (Fp = 266–267 °C) in 54-proz. Ausbeute.



Bei der analogen Darstellung von (1) aus 9-[m-Chlorphenyl]-9.10-dihydroacridin (3) fiel die Ausbeute auf 17 % ab. (2) und (3) konnten nach Bernthsen [3] durch Umsetzung von Diphenylamin mit den entsprechenden Chlorbenzoesäuren und anschließende Reduktion dargestellt werden. IR-, UV- und KMR-Spektren bestätigten die Struktur von (1). Das UV-Spektrum von (1) zeigte erwartungsgemäß eine vollkommene Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum des isosteren Triptycens ((1) CH statt N), das zudem bei 256 °C schmelzend mit (1) keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Die Bildung des Jodmethylats von (1) in Methyljodid bei Raumtemperatur (isoliert als Tetraphenylborat, Fp = 289,5–291 °C (Zers.)) beweist die im Gegensatz zum Triphenylamin stark erhöhte Basizität desamins (1).

Eingegangen am 2. Mai 1963 [Z 494]

[1] G. Wittig u. G. Steinhoff, Chem. Ber. 95, 203 (1962).

[2] Vgl. G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1337 (1956); R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 97 (1960); J. F. Bunnett, J. chem. Educ. 38, 282 (1961).

[3] A. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 224, 1 (1884).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tetrahydrofuran-3-one, Spirane und Dithienyle

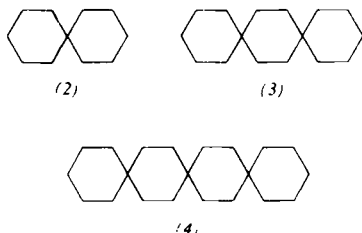
H. Wynberg, Groningen (Holland)

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 21. Februar 1963

1. Tetrahydrofuran-3-one. Es wurden drei Synthesen für diese Stoffe (1) entwickelt:

- Die sehr verbesserte Oxydation [1] der entspr. 2-, 4- oder 5-substituierten 3-Hydroxytetrahydrofurane mit Chromsäure oder Pyridin/Chromoxyd ergibt (1) in Ausbeuten bis zu 70%.
- Durch säure-katalysierten Ringschluß [2] von β -Alkoxydiazoketonen entstehen 2-Methyl- (5% Ausb.), 4-Methyl- (41%) und 5-Methyltetrahydrofuran-3-one (30%).
- Der basen-katalysierte Ringschluß [3] von β -Oxaadipinsäurechlorid führt über das Diketen zu 3-Keto-4(2)-carboäthoxy-tetrahydrofuran, aus dem durch Hydrolyse und Decarboxylierung (1) in 45% Ausbeute entsteht.

2. Spirane. Monospiro[5.5]undecan (2), Dispiro[5.2.5.2]-hexadecan (3), Fp = 84 °C, und Trispiro[5.2.2.5.2.2]-heneicosan (4), Fp = 158 °C, können in annehmbaren Ausbeuten



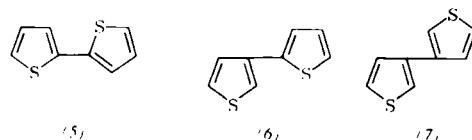
[1] Yu. K. Yur'ev, E. M. Lukina u. I. K. Korobitsyna, J. allg. Chem. (russ.) 24, 1238 (1954); Chem. Abstr. 49, 12430 (1955); H. Wynberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 364 (1958).

[2] H. E. Sheffer u. J. A. Moore, J. org. Chemistry 28, 129 (1963).

[3] J. C. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2448 (1947).

durch Reduktion der Ketone dargestellt werden [4], die durch doppelte Michael-Kondensation von Divinylketon und 1,3-Cyclohexandionen oder durch Dialkylierung von Cyclohexanon [5] erhalten werden.

In (3) und (4) haben die Protonen der äußeren und der inneren Ringe τ -Werte von 8,65 bzw. 8,75.



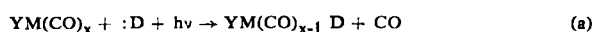
3. Dithienyle. Die Dipolmomente von 2,2'- (5), 2,3'- (6) und 3,3'-Dithienyl (7) in Benzol wurden zu 0,77 D, 1,07 D bzw. 0,75 D bestimmt. Es scheint, daß die Ringe in (5) und (7) vorzugsweise etwa senkrecht zueinander stehen [6], während (6) vorwiegend koplänar vorliegt. [VB 693]

Photochemische Reaktionen mit Übergangsmetall-carbonylen

W. Strohmeier, Würzburg

GDCh-Ortsverband Ruhr, am 13. März 1963

Bestrahlt man Lösungen eines Metallcarbonyls oder eines Metallcarbonylderivates in Gegenwart eines Elektronendonators D mit UV-Licht, so wird nach (a) photochemisch



[4] H. A. P. de Jongh u. H. Wynberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 202 (1963).

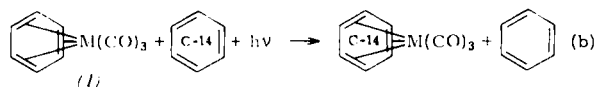
[5] M. Mousseron, R. Jacquier u. H. Cristol, Bull. Soc. chim. France 1957, 346.

[6] A. Almenninger, D. Bastiansen u. P. Svendsås, Acta chem. scand. 12, 1671 (1958).

Kohlenmonoxyd abgespalten und der Donator in das leere Orbital am Metallcarbonyl eingelagert. Als Elektronendonatoren können „n“-Donatoren, deren funktionelles Atom ein Element der V. oder VI. Gruppe des Periodensystems ist, und „π“-Donatoren wie Äthylen- und Acetylen-Derivate sowie cyclische Diene verwendet werden. Die Stabilität der mit „n“-Donatoren erhaltenen Derivate hängt von der Donatorstärke und nicht von der Basenstärke der Verbindung D ab. Mit bifunktionellen Donatoren D-R-D, bei welchen die Donatoratome in ein Ringsystem eingebaut sind, z. B. in Piperazin, erhält man mehrkernige Metallcarbonyl-Derivate $YM(CO)_{x-1}D-R-D(CO)_{x-1}MY$. Der Donator D-R-D wirkt als Brückenligand.

Bestrahlt man die Lösung eines Aromaten-metalltricarbonyls $ArM(CO)_3$ (1) in dem mit C-14 markierten Aromaten Ar^* ,

so wird der Austausch des Liganden Ar nach (b) photochemisch induziert. Photochemisch wird die π-Bindung zwischen



Ar und dem Zentralatom in (1) gesprengt. Das intermediäre Produkt $\{M(CO)_3\}$ rekombiniert dann mit Ar^* zu $Ar^*M(CO)_3$. Analog werden auch in den Cycloheptatrien-metalltricarbonylen die drei lokalisierten Bindungen zwischen dem Cycloheptatrien und dem Zentralatom M photochemisch gelöst.

[VB 692]

RUNDSCHAU

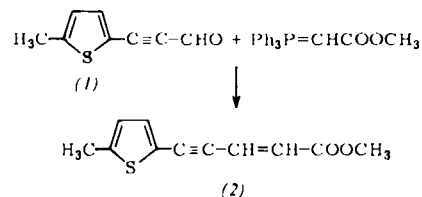
Stabile wäßrige Americium(IV)-Lösungen konnten L. B. Asprey und R. A. Penneman darstellen. Bisher war Am(IV) in wäßriger Lösung unbekannt; feste Am(IV)-Verbindungen, z. B. $Am(OH)_4$, disproportionieren bei Auflösen in verd. Säuren. In konz. Ammonium- oder Alkalifluorid-Lösungen bildet $Am(OH)_4$ jedoch einen stabilen, löslichen Americium(IV)-fluoro-Komplex, vermutlich AmF_8^{4-} , denn beim Überschreiten der Löslichkeit fällt festes rotes $(NH_4)_4AmF_8$ aus. Auch das Spektrum der rosafarbenen Am(IV)-Lösung spricht für diese Deutung. Die Am(IV)-Lösungen, die selbst bei 90°C stabil sind, lassen sich mit Ozon zu Am(VI) oxydieren und mit Jodid sowie durch die eigene α-Strahlung zu Am(III) reduzieren. / Inorg. Chem. 1, 134 (1962) / -Ko. [Rd 463]

Diffuse Reflexionsspektren von adsorbiertem Jod. Die Farbe des Jods in Lösungsmitteln wird heute dadurch gedeutet, daß Jod mit den Lösungsmittelmolekeln Molekülkomplexe bildet, wobei das Jod als Elektronenakzeptor wirkt. Diese Komplexe zeigen eine spezifische Elektronenüberführungsbande, außerdem wird das Absorptionsspektrum des freien Jods mehr oder weniger nach kürzeren Wellen verschoben. Schließlich beobachtet man noch eine konzentrationsabhängige Bande, die dem assoziierten J_4 -Molekül zugeordnet werden kann. Derartige Elektronenüberführungs-Komplexe des Jods wiesen G. Kortüm und H. Koffer nun auch für das an festen Stoffen adsorbierte Jod mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektren nach. Messungen an hochgetrocknetem Aerosil als Adsorbens zeigen, daß Jod durch Elektronenüberführung relativ fest an die noch vorhandenen Silanolgruppen, lockerer an die Siloxangruppen der Oberfläche gebunden ist. Außerdem tritt auch hier die Assoziation zu J_4 -Molekeln auf, die als Eigenelektronenüberführungs-Komplex aufgefaßt werden können, wobei J_2 sowohl als Donator wie als Akzeptor wirkt. Aus der Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann die Bildungswärme von J_4 , aus derjenigen der Adsorptionsisothermen die Adsorptionswärme des an die Siloxangruppen gebundenen Jods ermittelt werden. / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 67 (1963) / -Km [Rd 506]

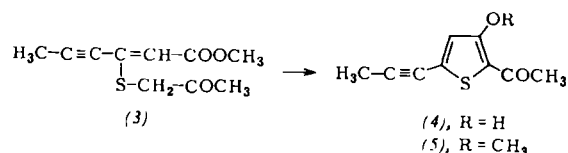
Die Struktur des Disauerstoff-difluorids, O_2F_2 , bestimmte R. H. Jackson durch Aufnahme des Mikrowellenspektrums von gewöhnlichem und ^{18}O -angereichertem O_2F_2 . Das Molekül bildet eine gewinkelte F-O-O-F-Kette mit folgenden Abmessungen: O-O = 1,217 Å, F-O = 1,575 Å, $\angle OOF = 109^\circ 30'$, $\angle F(OO)F = 87^\circ 30'$. Auffällig sind die kleine O-O- und die große O-F-Bindungslänge, die durch einen gewissen Doppelbindungscharakter der O-O-Bindung erklärt werden können. Das Dipolmoment des O_2F_2 beträgt nach Messung des Stark-Effektes 1,44 D. / J. chem. Soc. (London) 1962, 4585 / -Ko. [Rd 462]

Ein Verfahren zur Biosynthese von Protein-Vitamin-Konzentrat aus Petroleum entwickelten A. Champagnat, C. Vernet, B. Lainé und J. Filosa. Es gelang, das im Petroleum enthaltene Paraffinwachs in ein Protein-Vitamin-Konzentrat (1) umzuwandeln, ohne das Wachs vorher abzutrennen. N-, P- und K-Salze wurden dem belüfteten Nährmedium zugesetzt, dessen Kohlenwasserstoffe fast 100-proz. umgesetzt wurden. (1) enthält wesentlich mehr Protein als die Getreide-Grundnahrungsmittel (Protein i. Tr.: Weizenmehl 13,2%, Kuhmilch 33,1%, Torula-Hefe 44,4%, (1) 43,6%). (1) ist reich an essentiellen Aminosäuren; der Lysin-Gehalt von 11,6% ist größer als bei Rinderprotein, und der Vitamin-Gehalt (3–16 mg B₁, 75 mg B₂, 180–200 mg Nicotinsäure, 150–192 mg Pantothersäure, 23 mg B₆ und 0,11 mg B₁₂/kg (1)) kommt dem hochwertiger Nahrungsmittel gleich (Rindfleisch, Leber, Milch, Öle, Hefe) oder übertrifft ihn. 1 t Paraffinwachs liefert 1 t (1). Das Petroleum bleibt verwertbar. Diese Biosynthese, die 2500mal schneller als die Proteinsynthese der Kuh zur gleichen Proteinmenge führt, dürfte für schnell wachsende Bevölkerungsgruppen von Bedeutung sein. / Nature (London) 197, 13 (1963) / -De. [Rd 498]

Über Struktur und Synthese neuer natürlich vorkommender Acetylen-Verbindungen berichten F. Bohlmann und Mitarbeiter. Die beiden cis-trans-isomeren Thiophenester (2) (aus *Anthemis nobilis* L. isoliert [1]) werden durch Wittig-Reaktion aus dem Thiophenaldehyd (1) dargestellt:



Das Thiophenketon (4), aus *Artemisia arborescens* L. isoliert, wird durch intramolekulare Esterkondensation des Ketoesters (3) erhalten. Die Methylierung liefert den ebenfalls natürlich vorkommenden Äther (5).



[1] F. Bohlmann, H. Bornowski u. H. Schönowsky, Chem. Ber. 95, 1733 (1962).