

Photoreaktionen von N-Heterocyclen

P. Cerutti und H. Göth, Zürich (Schweiz)

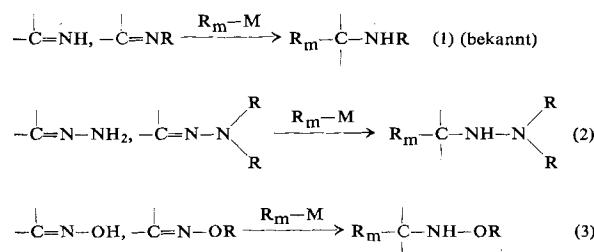
Die Photoreaktion von Benzalimin-Derivaten in Methanol führt zu Imidazolidin-Derivaten. Aus 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin (1) entstanden meso- und rac.-N,N'-Methylen-bis-[1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-isochinolyl], aus 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin (2) meso- und rac.-N,N'-Methylen-bis-[6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-isochinolyl] und aus Benzal-methylin meso- und rac.-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-imidazolidin. Die Photo-Produkte von (1) und (2) wurden auch auf nicht photochemischem Wege synthetisiert.

Vortr. behandelten ferner die Photochemie von Acridin und seinen Derivaten in Methanol und Äthanol. Neben Acridan und seinen Derivaten erhielt man in 9,9'-Stellung verknüpfte Dimere (aus Acridin z. B. 9.10.9'.10'-Tetrahydro-9,9'-biacridyl), die vor allem durch NMR-Spektren identifiziert wurden. Besonderes Interesse beansprucht die neu entdeckte reduzierende 9- α -Hydroxalkylierung des Acridins und seiner Derivate, die, ausgehend von den entspr. Edukten bei Bestrahlung in Methanol oder Äthanol, zu 9-Hydroxymethyl-acridan, 9- α -Hydroxyäthyl-acridan, 9-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan, 10-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan, 10-Methyl-9- α -hydroxyäthyl-acridan, 9,10-Dimethyl-9-hydroxymethyl-acridan führt.

Additionen an die C=N-Bindung

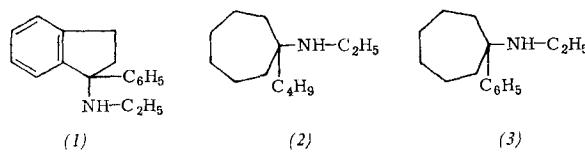
A. Marxer und M. Horvath, Basel und Bern (Schweiz)

Das Ziel der Untersuchung war es, Organometallverbindungen an die C=N-Bindung Schiffsscher Basen, Hydrazone und Oxime zu addieren.

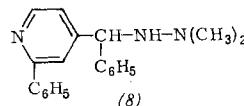
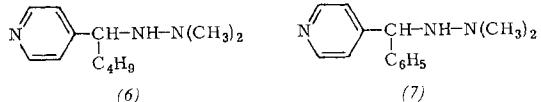
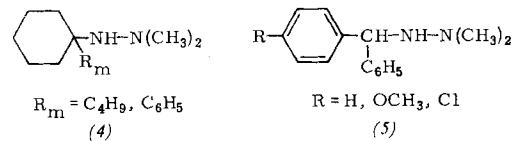


Es ist gelungen, Anlagerungsprodukte an Hydrazone und Oxime zu erhalten; dazu wurden N- sowie O-alkylierte Ausgangsmaterialien verwendet.

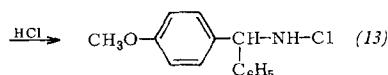
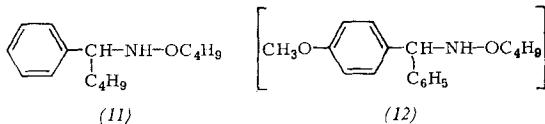
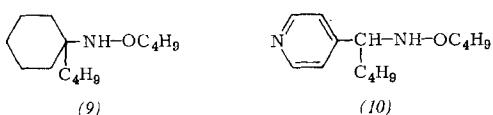
Die Schiffsschen Basen dienten als Testsubstanzen und waren reaktionsfähiger als die Hydrazone. Von den Organometallverbindungen brachten die Organolithium-Verbindungen die besten Ausbeuten. Die Anlagerung von Phenyllithium an das Imin des Cyclohexanons war bereits durch *Godefroi* et al. (Parke Davis) beschrieben worden. Aus Cyclopentanon-imin konnte kein Umsetzungsprodukt gewonnen werden, wohl aber entstand (1) aus dem Indanon-Derivat. Cycloheptanon-äthylimin lieferte (2) und (3).



Aus methyliertem Cyclohexanon-hydrazen wurden (4), aus Benzaldehyd-hydrazenen (5) und aus Pyridinaldehyd-hydrazenen (6) und (7), mit (8) als Nebenprodukt, gewonnen.



O-Butyloxime geben mit Butyllithium nur schwierig Additionsprodukte [(9)–(11)], während mit Phenyllithium stürmische Reaktion eintritt. Isolierte N-Chloramine, z. B. (13), beweisen die Struktur von (12).



Über pyrophores Eisen

W. Feitknecht und *A. Durtschi*, Bern (Schweiz)

Beim Erhitzen von α - und γ - Fe_2O_3 wie auch der Mischphase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) im Wasserstoffstrom zwischen 300 und 500 °C bildet sich zuerst Fe_3O_4 . Dieses wird hierauf direkt zu Eisen reduziert. Die Keimbildungsgeschwindigkeit des Eisens ist gering, und bei feinkristallinem Oxyd wachsen die Eisenkeime schon bei 300 °C auf Kosten vieler Oxydkristallchen als Folge der großen Beweglichkeit der Eisenatome. Die Eisenkristallchen werden wesentlich größer als die des Oxyds und verwachsen kettenartig zu unregelmäßig geformten Sekundärteilchen.

Verantwortlich für das pyrophore Verhalten ist die Größe der spezifischen Oberfläche des Eisenpulvers. Selbstentzündung tritt ein, wenn die Oberfläche größer als $\approx 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ist. Wird pyrophores Eisen durch Darüberleiten einer Mischung von Stickstoff mit wenig Sauerstoff inaktiviert, so steigt die Temperatur stets um einen konstanten Betrag. Die aus der Dauer der Erwärmung berechnete Dicke der Oxydschicht stimmt mit dem analytisch erhaltenen Wert von 13 Å überein. Eine Schätzung der bei Bildung der Oxydschicht erzeugten Wärme und der durch sie bewirkten Temperatursteigerung steht in Übereinstimmung mit der Entzündungstemperatur von inaktiviertem Eisenpulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Redoxreaktionen im Saphir

Rudolf Müller, Zürich (Schweiz)

Nickel- und Kobalt-Ionen, die in Saphir eingebaut sind, können oberhalb 800 °C bzw. 1100 °C mit Wasserstoff reduziert werden. Dabei wird der gelbe, nickelhaltige Saphir farblos, der grüne, kobalthaltige graugrün. Durch Erhitzen in