

## Neues aus der Chemie der anorganischen Stickstoff-Halogen-Verbindungen

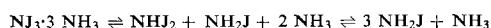
J. Jander (Vortr.) und U. Engelhardt, München

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 19. Februar 1964

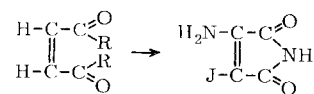
Bei der Disproportionierung von  $J_2$  in überschüssigem flüssigem  $NH_3$  bei  $-75^\circ C$  fällt eine rote N-J-Verbindung aus [1]. Der tensimetrisch verfolgte Abbau zeigt, daß der sehr unbeständigen Verbindung die Formel  $NH_2J \cdot NH_3$  mit einem N:J-Verhältnis von 2:1 zukommt. Chemische Beweise für diese Formel sind: 1.  $NH_2J \cdot NH_3$  geht bei vorsichtigem  $NH_3$ -Entzug bei  $-90^\circ C$  in das schwarze  $(NH_2J)$  mit N:J = 1:1 über; 2.  $NH_2J \cdot NH_3$  entsteht auch bei der Ammonolyse von  $JCl$ ,  $JBr$ ,  $JNO_3$ -Pyridin oder  $JClO_4$ -Pyridin in flüssigem  $NH_3$  bei  $-75^\circ C$  gemäß z. B.



3.  $NH_2J \cdot NH_3$  entspricht in der Farbe vollständig dem schwerlöslichen  $(CH_3)_2NJ \cdot NH_3$ , das beim Eingeben von  $(CH_3)_2NJ$  in flüssiges  $NH_3$  bei  $-75^\circ C$  entsteht; 4.  $NH_2J \cdot NH_3$  entsteht ebenfalls, wenn man hellblaßgelbe, an  $NJ_3 \cdot 3 NH_3$  gesättigte Lösungen in flüssigem  $NH_3$ , die gemäß



das  $NH_2J$  gelöst enthalten, mit flüssiger Luft abschreckt; 5.  $NH_2J \cdot NH_3$  kann in flüssigem  $NH_3$  jodierend wirken, z. B. gemäß



Das IR-Spektrum der festen roten Substanz bei  $-90^\circ C$  zeigt die für  $NH_3$ - und  $NH_2$ -haltige Verbindungen typischen Bandengruppen bei 3000 (N-H-Valenzschwingungen), 1600 (H-N-H-Winkelschwingungen) und 1100 ( $H_2N$ -H-Kipp-

[1] J. Jander, U. Engelhardt u. G. Weber, *Angew. Chem.* 74, 75 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 46 (1962).

schwingungen)  $cm^{-1}$ . Die schwarze Substanz zeigt im NH-Valenzgebiet die für  $NH_2J$  zu erwartenden zwei Banden. Durch weiteres Abpumpen von  $NH_3$  im Vakuum bei höherer Temperatur erhält man eine schwarze Substanz mit nur einer NH-Valenzbande, gleichzeitig geht die Intensität der Banden bei 1600 und 1100  $cm^{-1}$  stark zurück. Diese Veränderungen sind für den Übergang  $NH_2J \rightarrow NHJ_2$  zu erwarten. Die Endstufe des Vakuumabbaus ist eine schwarze Substanz, die in den drei genannten Frequenzbereichen keinerlei Absorption mehr zeigt. Es handelt sich hierbei um  $NJ_3$ , das im Hochvakuum bei Zimmertemperatur ohne Gefahr zersetzt und entfernt werden kann.

[VB 802]

## Aroxyle als Hilfssysteme zur Herstellung mesomerer Schwefel-, Selen-, Phosphor-, Arsen- und Aluminium-Radikale

Eugen Müller, Tübingen

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 14. Februar 1964

Das chemische Verhalten aromatischer Sauerstoffradikale deutet auf eine Reaktivität als Aroxyl und als Oxaryl hin. Dies wird durch Analyse der Hyperfeinstruktur der EPR-Spektren geeigneter Radikale bestätigt. Eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons läßt sich an allen Atomen erkennen, sowohl am Sauerstoffatom wie auch an den C-Atomen des Ringes. Um zu erkunden, wie weit das Einzelelektron delokalisiert werden kann, wurden 2,6-Di-tert.butylphenole synthetisiert, die in 4-Stellung verschiedene Reste oder Heteroatome tragen. Diese Phenole wurden zu den Radikalen dehydriert. Die Einführung von S, Se, P, As,  $-CH=CH-$ ,  $-S-CH=CH-$  (in etwas anderer Anordnung auch von Al) in die 4-Stellung liefert farbige Radikale, in denen die genannten Atome den Radikalzustand ebenfalls annehmen. Die Berechnung des prozentualen s-Anteils des Radikalelektrons im Vergleich zum Triphenylmethyl zeigt die Berechtigung der Annahme mesomerer Radikale unter Beteiligung der genannten Elemente und Atomgruppen.

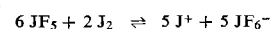
[VB 799]

## RUNDSCHAU

**Im Cyclopentadienyl-(hexakistrifluormethyl)-benzol-rhodium** konnte eine lokalisierte Bindung zwischen dem substituierten Benzol- und dem Übergangsmetall-Ion erstmals zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Verbindung wurde von M. R. Churchill und R. Mason aus Hexafluor-2-buten und Dicarboxyl-cyclopentadienyl-rhodium hergestellt. Nach den IR- und NMR-Spektren sowie der Kristallstruktur (monoklin;  $C_{2h}^{21}$ ;  $P2_1/c$ ;  $a = 9,48$ ,  $b = 12,59$ ,  $c = 17,79$  Å;  $\beta = 114,8^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{20^\circ C} = 2,27$  g/cm<sup>3</sup>) ist Rh oktaedrisch umgeben. Nur vier Atome des Benzolrings sind dem Rhodium koordiniert: C-1 und C-4 über kovalente  $\sigma$ -Bindungen, C-2 und C-3 über eine  $\pi$ -Bindung. Der Rh-C-Abstand beträgt für C-1 und C-4 sowie für C-2 und C-3 2,15 bzw. 2,04 Å; C-5 und C-6 sind 3,0 Å entfernt. Der ursprüngliche Benzolring ist mit  $48 \pm 2^\circ$  um die (C-1)-(C-4)-Achse geknickt. Die koordinativ beanspruchte Doppelbindung (C-2)=(C-3) ist um 0,13 Å länger als die ungebundene (C-5)=(C-6). Gegenüber dem benzolischen Liganden in einem normalen  $\pi$ -Komplex ist der (C-1)-(C-4)-Abstand von 2,80 auf 2,56 Å reduziert. / *Proc. chem. Soc. (London)* 1963, 365 / -Jg. [Rd 836]

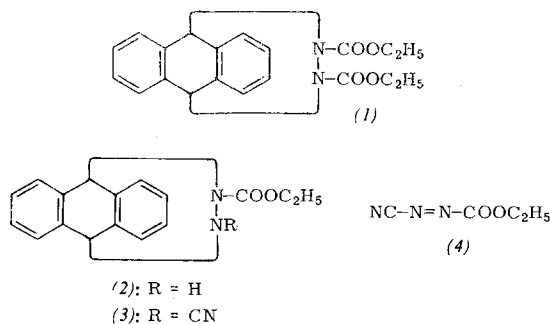
**Die Existenz des Jod-Kations in Jodpentafluorid-Lösungen** bewiesen E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und D. H. W. Wharmby durch spektroskopische, magnetische und konduktometrische Messungen. Löst man Jod in Jodpenta-

fluorid unter völligem Wasserausschluß, so entsteht eine braune Lösung, deren Absorptionsmaximum bei 483 m $\mu$  typisch für  $J_2$ -Lösungen ist. Setzt man die Lösung kurzfristig der Luftfeuchtigkeit aus, so wird sie langsam blau. Offenbar wird die Oxydation des  $J_2$  durch  $JF_5$  von  $H_2O$  oder HF katalysiert. Das Spektrum dieser stabilen blauen Lösungen besteht aus drei Banden mit Absorptionsmaxima bei 418, 508 und 641 m $\mu$  und gleicht somit dem Spektrum von Jod-Lösungen in Oleum, die das  $J^+$ -Ion enthalten. Vermutlich verläuft die Oxydation des  $J_2$  nach



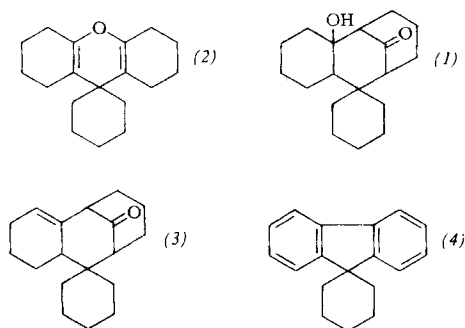
Übereinstimmend hiermit wird bei Zugabe von KF infolge der Erhöhung der  $JF_6^-$ -Konzentration das Gleichgewicht nach links verschoben, und die braune Jod-Farbe bildet sich zurück. Die blauen Lösungen in  $JF_5$  zeigen einen ähnlichen Paramagnetismus ( $\sim 2$  B.M.) wie Lösungen von Jod in Oleum. Die Leitfähigkeit von  $JF_5$  erhöht sich bei Zugabe von 2 mg  $J_2$ /ml nach Bildung der blauen Lösung auf etwa das achtfache. Die blaue Farbe wandert zur Kathode, an welcher Jod abgeschieden wird. Jodmonochlorid löst sich gleichfalls mit blauer Farbe in  $JF_5$ . Das Spektrum ist den Spektren der blauen Jod-Lösungen in  $JF_5$  oder Oleum sehr ähnlich ( $\lambda_{max} = 420, 515$  und  $645$  m $\mu$ ). Undissoziierte  $JCl$ -Moleküle waren in der  $JF_5$ -Lösung nicht nachweisbar. / *J. chem. Soc. (London)* 1963, 5369 / -Ko. [Rd 828]

Ein aliphatisches „Diazocyanid“ erhielten erstmals *J. Harley-Mason* und *J. C. W. Tims*. Bei der Herstellung von Anthracen-9,10-diimin durch alkalische Hydrolyse des Diels-Alder-Addukts (1) aus Anthracen und Azodicarbonsäure-diäthylester entstand in erheblicher Menge die monodecarboxylierte Verbindung (2) als Nebenprodukt. Behandlung von (2) mit BrCN lieferte die N-Cyanverbindung (3), die sich bei 150–170°C/0,3 Torr zu 2-Cyandiimidcarbonsäure-äthylester,  $K_p = 58\text{--}59^\circ\text{C}/21$  Torr, rote, stechend riechende



Flüssigkeit, und Anthracen zersetzte. Dieser Cyanester (4) ist ein sehr reaktionsfähiger Dienophil, der mit Anthracen wieder (3) gibt. (4) reagiert mit 1,4-Diphenylbutadien exotherm. / *Proc. chem. Soc. (London) 1963, 345* / –Ma. [Rd 810]

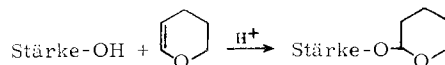
Eine neue Kondensationsreaktion des Cyclohexanons beschreiben *G. R. Pettit* und *E. G. Thomas*. Bei mehrtägigem Stehen eines Gemischs von Cyclohexanon, NaOCH<sub>3</sub> und Dimethylformamid bei Raumtemperatur entstehen 40% des tetracyclischen Ketols (1),  $F_p = 186,5\text{--}187^\circ\text{C}$ , das beim Erhitzen mit KHSO<sub>4</sub> auf 190–200°C in das Pyran (2),  $F_p = 41,5$  bis



42°C, und das Keton (3),  $F_p = 81\text{--}82^\circ\text{C}$ , übergeht. (2) bildet mit HCl/CH<sub>3</sub>OH wieder (1) zurück. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von (1) liefert das Diol,  $F_p = 219\text{--}219,5^\circ\text{C}$ , das sich mit Pd-Kohle bei 310°C u. a. zum Fluoren (4),  $F_p = 81,5$  bis 82°C, dehydrieren läßt. / *Chem. and Ind. 1963, 1758* / –Ma. [Rd 809]

Anorganische Salze als feste aktive Phase für die Gaschromatographie haben *J. A. Favre* und *L. R. Kallenbach* getestet. Unter 44 Salzen erwiesen sich Kaliumantimonat, -carbonat, -borat und -phosphat gegenüber dem Testgemisch o-:m-:p-Terphenyl = 1:1:1 am wirksamsten. Zur Trennung sehr hoch siedender organischer Substanzen sind diese Salze im Gegensatz zu organischen Flüssigphasen nicht nur bis 300, sondern bis 500°C verwendbar. Die Retentionszeit beträgt nur wenige Minuten. Durch Einbau weniger Prozente KOH kann die Trennfähigkeit der genannten Kaliumsalze noch gesteigert werden. Die Salze werden aus wässriger Lösung auf den Träger, Chromosorb P, aufgebracht. Auch die Trennung höherer Polyphenyle wurde untersucht; für Hexaphenyle ist beispielsweise Lithiumchlorid ausgezeichnet geeignet. / *Analytic. Chem. 36, 63 (1964)* / –Jg. [Rd 835]

Stärkeacetale haben *O. Weaver*, *C. R. Russel* und *C. E. Rist* unter Bedingungen synthetisiert, bei denen weder Wasser austritt noch quervernetzende Bindungen entstehen. Dazu wurde in Dimethylsulfoxyd gelöste Stärke in Gegenwart saurer Katalysatoren (HCl in Dioxan) mit 3,4-Dihydropyran behandelt. Gemäß



entstehende Acetale sind bei niedrigem Substitutionsgrad der Stärke (0,03 bis 0,15) wasserlöslich, dann unlöslich (0,2 bis 0,45) und werden mit steigendem Substitutionsgrad (0,7, 1,1 und 1,5) löslich in Dioxan, Chloroform und Benzol. Die Acetalbildung fällt in Gegenwart von Spuren Wasser stark ab. / *J. org. Chemistry 28, 2838 (1963)* / –De. [Rd 826]

Freie Thiosäuren des Phosphors und Arsens stellten *Max Schmidt* und *M. Wieber* durch doppelte Umsetzung der bereits bekannten Salze mit HCl dar. Dazu werden eisgekühlte wässrige Lösungen der Salze mit 2 N HCl in einer Reaktionskapillare zusammengespritzt und der Strahl nach 0,1 sec in Aceton von –70°C geleitet. Man erhielt so H<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> aus Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> in 96-proz. Ausbeute. H<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> zerfällt bereits weit unter Raumtemperatur irreversibel in H<sub>2</sub>S und P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Da H<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> die unbeständigste Thiophosphorsäure ist, lassen sich die Säuren H<sub>3</sub>PO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> ebenso herstellen. Beim Versuch, analog H<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> zu gewinnen, zerfiel dieses bereits binnen 0,1 sec in der Reaktionskapillare; dagegen konnte man H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>S (94-proz. Ausbeute) auf diese Weise isolieren. / *Z. anorg. allg. Chem. 326, 182 (1963)* / –Jg. [Rd 834]

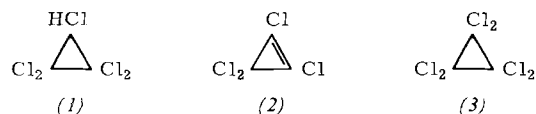
Aldehyde aus Carbonsäureestern durch Reduktion mit Natriumaluminiumhydrid stellten *L. I. Zakharkin*, *V. V. Gavrilenko*, *D. N. Maslin* und *I. M. Khorlina* her. Sie arbeiteten bei –65 bis –45°C in Tetrahydrofuran mit oder ohne Pyridin. Ester aromatischer Säuren erfordern tiefere Temperaturen und längere Zeiten (5–7 Std.) als Ester aliphatischer Säuren (2–5 Std.). Die Ausbeuten betragen 40–80%. Lactone werden in guter Ausbeute zu Hydroxyaldehyden reduziert. / *Tetrahedron Letters 1963, 2087* / –W. [Rd 880]

Zusammenhänge zwischen Struktur und IR-Spektrum gesättigter aliphatischer Ester im Bereich von 15–40 µ fanden *J. J. Lucier* und *F. F. Bentley*. Die angegebenen Banden gehören zu Deformationsschwingungen der –C–O–C–, O=C–O– und O=C–C–Gruppierungen. An über 110 Estern wurden die charakteristischen Schwingungen der Ester mit niedrigeren Acylgruppen und Alkylgruppen aufgesucht und in einer Korrelationstabelle niedergelegt. Acylgruppen mit mehr als 7 C-Atomen und größere Alkylreste als der Neopentylrest lassen sich nicht mehr eindeutig durch das IR-Spektrum in diesem Bereich nachweisen. / *Spectrochim. Acta 20, 1 (1964)* / –Hz. [Rd 875]

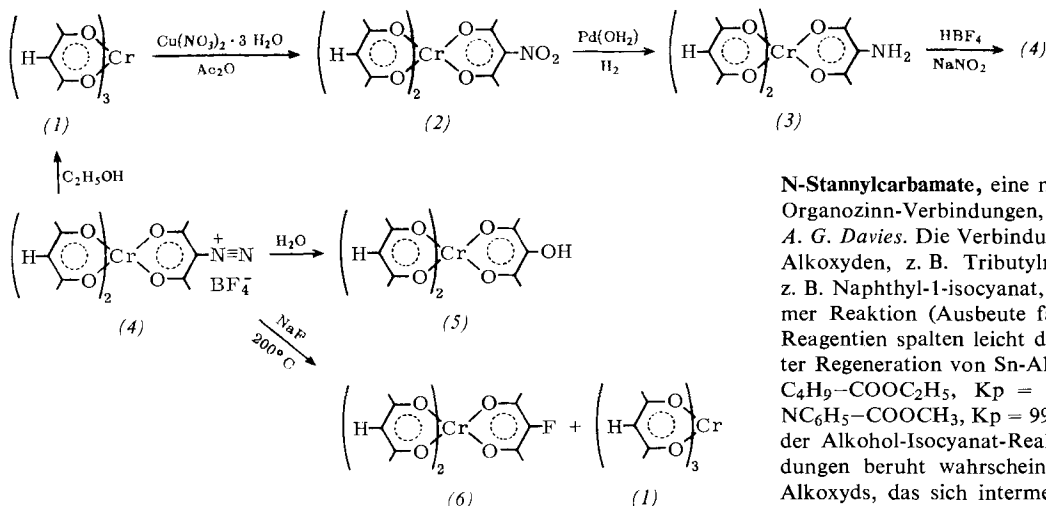
Eine neue galvanische Zelle zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Flüssigkeiten und Gasen gibt *F. J. H. Mackereth* an. Die Zelle besteht im wesentlichen aus einer Silber- und einer Bleielektrode in gesättigter wässriger KHCO<sub>3</sub>-Lösung. An der Oberfläche der Silberelektrode wird O<sub>2</sub> zu OH<sup>–</sup> reduziert, an der Bleielektrode wird Pb zu Pb<sup>2+</sup> oxidiert, das als Pb(OH)<sub>2</sub> ausfällt. Der durch diese Reaktion gelieferte Strom wird gemessen. In einem Beispiel wird eine Empfindlichkeit von 22 µAmp pro ppm O<sub>2</sub> erreicht. Diese Empfindlichkeit bleibt über einige Monate konstant. / *J. scient. Instruments 41, 38 (1964)* / –Hz. [Rd 874]

Ein stabiles Chelat-Diazoniumsalz haben *J. P. Collman* und *M. Yamada* dargestellt und damit den aromatischen Charakter von Metallkomplexen von 1,3-Diketonen bestätigt. Chrom(III)-acetylacetonat (1) wurde mit einem Überschuß

an Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid nitriert. Das entstehende Gemisch aus Mononitro-chrom(III)-acetylacetonat (2) und den Dinitro- und Trinitro-Derivaten ließ sich chromatographisch trennen, wobei (2) (Fp = 178–180 °C) in 64,5 % Ausbeute gewonnen wurde. Hydrierung von (2) mit H<sub>2</sub>/Pd(OH)<sub>2</sub> ergab Amino-chrom(III)-acetylacetonat (3), Fp = 221,5 bis 223 °C, in 69 % Ausbeute. (3) reagiert wie ein aromatisches Amin; mit Mineralsäuren tritt unter Farbänderung Salzbildung, mit Acetanhydrid Acetylierung ein. Behandelt man eine wäßrige Lösung des Fluoroborats von (3) mit Natriumnitrit in der Kälte, so fällt das Diazoniumsalz (4) als purpurroter Niederschlag aus, der wegen seiner Wasserempfindlich-



CHCl=CCl-CO-O-CO-CCl=CHCl. Mit äthanolischem NH<sub>3</sub> geht (2) bei 50 °C in CHCl=CCl-CN über (30 % Ausbeute). Die Enthalogenierung von (3) läuft über (2) ab; bei der Alkoholyse von (2) bildet sich zunächst ein Cyclopropan-Derivat, das anschließend zerfällt. / Tetrahedron Letters 1963, 1179 / -Kr. [Rd 888]



keit rasch isoliert werden muß (Ausb. 55 %). (4) ist bei Zimmertemperatur in trockener Atmosphäre haltbar und zersetzt sich bei 165–167 °C. Mit Wasser entsteht das Hydroxy-Chelat (5), das als Zwölf-Hydrat isoliert wurde. (4) wird von Äthanol zu Chrom(III)-acetylacetonat (1) reduziert. Destillation eines Gemisches von (4) und NaF bei 200 °C im Vakuum lieferte Fluor-chrom(III)-acetylacetonat (6) in 6 % Ausbeute neben unsubstituiertem (1). / J. org. Chemistry 28, 3017 (1963) / -Ko. [Rd 852]

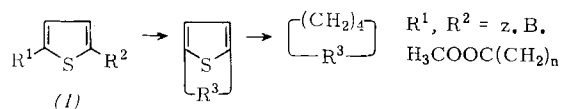
**Eine neue, selektive Oxydation primärer und sekundärer Alkohole zu Aldehyden und Ketonen** besteht nach K. E. Pfitzner und J. G. Moffatt in der Reaktion der Alkohole mit Dicyclohexyl-carbodiimid (oder ähnlichen Verbindungen) und Phosphorsäure oder mit Pyridiniumphosphat in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd oder Tetramethylsulfoxyd. Die Oxydation verläuft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Als Säuren sind ferner phosphorige Säure, Cyanessigsäure sowie die Pyridiniumsalze von Trifluoressigsäure, HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geeignet. Das Sulfoxyd kann mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt werden. Beispiele: p-Nitrobenzaldehyd, 92 % Ausbeute; Δ<sup>5</sup>-Androsten-3,17-dion, 90 %. / J. Amer. chem. Soc. 85, 3027 (1963) / -Ma. [Rd 806]

**Tetrachlorcyclopropan und Hexachlorcyclopropan [1]** entstehen aus Pentachlorcyclopropan (1), wie S. W. Tobey und R. West fanden. Beim Schütteln von (1) mit 18 M KOH bei 80–85 °C bildet sich das Tetrachlorcyclopropan (2) in 85 % Ausbeute, eine farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit, Kp = 129,5–130 °C/745 Torr. (2) wird unter UV-Licht-Bestrahlung schnell und quantitativ zu Hexachlorcyclopropan (3) chloriert, einer weißen Substanz, die bei 100 °C/1 Torr sublimiert. (2) hydrolysiert bei 25 °C in 90 % Ausbeute zu

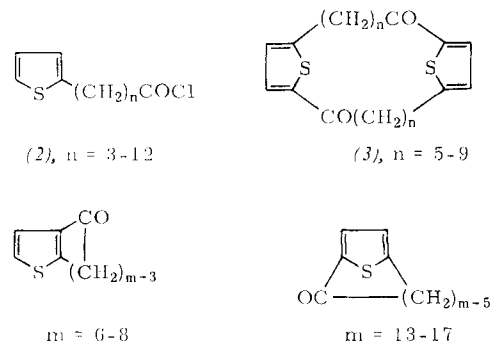
[1] In das Rundschauferat 666 (Angew. Chem. 75, 1037 (1963)) über das gleiche Thema wurde der Fehler des Originals (144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 5 M) übernommen. Statt „Tetrachlorallen“ muß es „Tetrachlorcyclopropan“ heißen. Tetrachlorallen haben A. Roedig, G. Märkl und B. Heinrich synthetisiert (Angew. Chem. 75, 88 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 47 (1963)).

**N-Stannylcarbamate**, eine neue Klasse sehr reaktionsfähiger Organozinn-Verbindungen, beschreiben A. J. Bloodworth und A. G. Davies. Die Verbindungen entstehen leicht aus Sn(IV)-Alkoxyden, z. B. Tributylmethoxy-zinn, und Isocyanaten, z. B. Naphthyl-1-isocyanat, bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion (Ausbeute fast quantitativ). Protonenhaltige Reagentien spalten leicht die Sn–N-Bindung, Alkohole unter Regeneration von Sn-Alkoxyd. Beispiele: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn–N–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>–COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp = 57,5 °C/0,01 Torr; (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Sn–N–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–COOCH<sub>3</sub>, Kp = 99–100 °C/0,01 Torr. Die Katalyse der Alkohol-Isocyanat-Reaktion durch Organozinn-Verbindungen beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines Sn-Alkoxyds, das sich intermediär rasch an das Isocyanat zu einem N-Stannylcarbamate addiert, worauf Alkoholyse zum Carbamat unter Regeneration von Sn-Alkoxyd eintritt. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 264 / -Ma. [Rd 807]

**Die Synthese höherer alicyclischer Systeme** gelang Ya. L. Goldfarb, S. Z. Taits und L. I. Belenkii. Sie gingen von Thiophen-Derivaten wie (1) aus, deren Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, z. B. durch Acyloin-Kondensation mit einer Na/K-Legierung bei nur 50–60 °C, einen Ring schließen. Aus dem entstandenen bicyclischen Thiophen-Derivat wird die Schwefelbrücke mit Raney-Nickel entfernt.

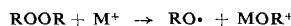
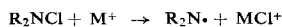


2,5-Dialkylthiophene mit den Estergruppen in 3- und 4-Stellung eignen sich besonders gut zur Acyloin-Kondensation. – Günstig ist auch der Ringschluß von (1) mit R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCCH<sub>2</sub>CO und R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Hal. – Säurechloride wie (2) reagieren zu Mono- und Diketonen sowie zu Polykondensationsprodukten.

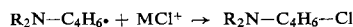
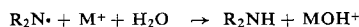


Aus (3) mit n = 9 ließ sich ein Diketon mit 28 C-Atomen gewinnen. / Tetrahedron 19, 1851 (1963) / -Kr. [Rd 846]

**Neue Reaktionen von Stickstoff-Radikalen** untersuchten *F. Minisci* und *R. Galli*. N-Chloramine verhalten sich bei tiefer Temperatur ähnlich wie organische Peroxyde.

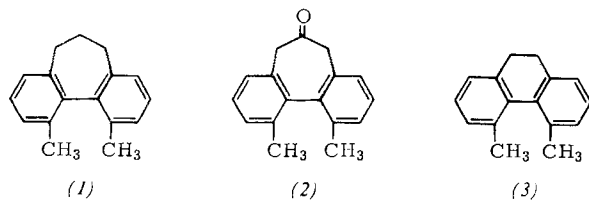


In Gegenwart der Redoxsysteme  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  und  $Cu^{2+}/Cu^+$  und z. B. Butadien finden hauptsächlich folgende Reaktionen statt:



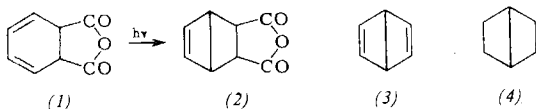
Reduzierende Salze im Überschuß begünstigen die Bildung von  $R_2NH$  auf Kosten der Reaktion mit dem Olefin. Wird das reduzierende Salz zu der Mischung der anderen Komponenten gegeben, entsteht mehr  $R_2N-C_4H_6\dot{C}$ . Für diese Reaktionen eignen sich nicht nur Butadien, sondern sogar nicht-konjugierte Olefine wie Cyclohexen und 1-Hexen. / *Tetrahedron Letters* 1964, 167 / -Kr. [Rd 827]

**Die Photoracemisierung von Diphenyl-Derivaten** ist das erste Beispiel für photochemische Umwandlungen von Konformationsisomeren. *K. Mislow* und *A. J. Gordon* fanden, daß (1) ( $\lambda_{max} = 240$  nm) im Dunkeln oberhalb 200 °C mit  $E_{Akt.} = 39$  kcal/Mol racemisiert, im ungefilterten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Äther-Lösung,  $N_2$ ) bereits bei Zimmertemperatur. Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet. Das Cyclohepta-3,5-dienon-Derivat (2) decarbony-



liert bei der Belichtung zu (3); daneben tritt gleichfalls Racemisierung ein. Es bildet sich 4- bis 5-mal mehr (3) als Racemisierungsprodukt. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3521 (1963) / -Ku. [Rd 823]

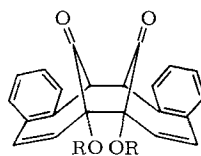
**Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien**, die Dewar-Form von Benzol, synthetisierten *E. E. van Tamelen* und *S. P. Pappas*. UV-Strahlung von cis-1,2-Dihydrophthalsäureanhydrid (1) in Äther gibt Bicyclo[2.2.0]hexa-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (2), Fp = 162–163 °C. (2) geht bei der oxydativen Decarboxylierung mit Bleitetraacetat (43–45 °C, 20 min, Vakuum) in Pyridin in Dewar-Benzol (3) über; Ausbeute ca. 20 %. Die Konstitution ergibt sich aus folgenden Befunden: quantitative Bildung von Benzol beim halbstündigen Erhitzen der Lösung von (3) auf 90 °C, Halbwertszeit von



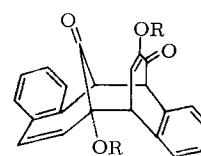
(3) in Pyridin bei Raumtemperatur ca. 2 Tage (Benzolbildung); Chromatographierbarkeit von (3) in der Dampfphase mit der zu erwartenden Retentionszeit eines  $C_6$ -Kohlenwasserstoffs; NMR-Spektrum. Bei Reduktion mit Diimid gab (3) Bicyclo[2.2.0]hexan (4). / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3297 (1963) / -Ma. [Rd 805]

Eine neuartige Photodimerisation fanden *O. L. Chapman*, *H. G. Smith*, *R. W. King*, *D. J. Pasto* und *M. R. Stoner*. Die Bestrahlung (Hg-Lampe, Pyrex-Filter; Isopropanol oder THF) von 2-Phenoxy- oder 2-(p-Chlorphenoxy)-4,5-benz-

tropon [(1a) bzw. (1b)] ergab die Dimeren (2a) (Ausbeute 27 %; Fp = 208,5–210 °C) und (3a) (14 %; 196–198 °C) bzw. (2b) und (3b), die – im Gegensatz zu (1a) – in konz.  $H_2SO_4$  zu 4,5-Benzotropol und Phenol bzw. p-Chlorphenol hydrolysierten. Die angegebenen Strukturen stützen sich auf die Analyse der NMR-Spektren. (2a) ging beim Belichten



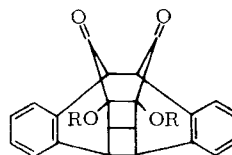
(2)



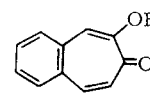
(3)

(a): R =  $C_6H_5$

(b): R = p- $C_6H_4Cl$



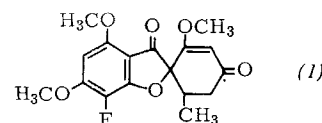
(4)



(1)

ohne Pyrex-Filter mit geringer Ausbeute in (4), beim Erhitzen auf 210 °C in (3a) über. (2) und (3) leiten sich formal nicht von (1), sondern von 2-Aroxy-5,6-benzotropin ab; jedoch schlugen alle Versuche, dieses mit verschiedenen Dienophilen abzufangen, fehl. Die Autoren deuten deshalb die Bildung von (2) aus (1) durch C–C-Verknüpfung zweier Carbonylgruppen und folgende doppelte O–O-Phenylverschiebung innerhalb des dimeren O–O-Biradikals. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2031 (1963) / -Ku. [Rd 822]

**7-Fluor-7-dechlorogriseofulvin**, ein aktives Analoges des Griseofulvins, haben *D. Taub*, *C. H. Kuo* und *N. L. Wendler* synthetisiert. Da Änderung des 7-ständigen Substituenten am Griseofulvin-Molekül in der Reihenfolge R = H, Br, Cl mit einem auffallenden Anstieg der antifungiciden Wirkung verbunden ist, wurde nun auch die 7-Fluor-Verbindung (1) dargestellt. (1), Prismen (Aceton/Äther) vom Fp = 209–211 °C,



(1)

entsteht in 64 % Ausbeute als Racemat aus 3-Fluor-2,4'-dihydroxy-4,5,2'-trimethoxy-6'-methylbenzophenon durch Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und Reduktion des entstehenden Diendions. (+)-(1),  $[\alpha]_D^{25} = +316^\circ$  (Chloroform), wurde aus Norgriseofulvinsäure synthetisiert. (+)-(1) und (±)-(1) besitzen 100 % bzw. 50 % der Aktivität des Griseofulvins. / *J. org. Chemistry* 28, 2752 (1963) / -De. [Rd 825]

**Chinesische Iatrochemiker präparierten im Mittelalter Mischungen von Steroidhormonen** für medizinische Zwecke, wie *L. Gwei-Djen* und *J. Needham* an Übersetzungen alter Vorschriften aus dem 10. bis 16. Jahrhundert nachweisen konnten. Eine Vorschrift beschreibt die Zugabe von Bohnensaft des Seifenbohnenbaumes *Gleditsia sinensis*, der Saponine enthält, zu großen Mengen Urin. Dabei entsteht ein Niederschlag, aus dem u. a. die Steroidkonjugate mit heißem Wasser extrahiert wurden. Die chinesischen Chemiker sublimierten den Rückstand der Extraktion in kleinen Tongefäßen unter genau kontrollierten Bedingungen. Sie erhielten weiße, relativ reine kristalline Substanzen, die, in Milchfett emulgiert, zur Behandlung von Hypogenitalismus verwendet wurden. / *Nature* (London) 200, 1047 (1963) / -Sch. [Rd 861]