

Ersatz von Aryl- im Triphenylmethyl-Kation durch (1) bzw. im Triphenylmethyl-Anion durch (2) führt zu stabilen Isologen der Triphenylmethan-Farbstoffe.

2.2-Diphenylvinyl-tropyliumperchlorat sowie dessen p,p'-Dimethylamino-Derivate wurden durch Tropylierungs-Reaktionen synthetisiert. Isologe von Triphenylmethan-Anionen – mit dem Dibenzofulvenyl-Rest an Stelle von (2) – sind: das Dibenzofulvenyl-diphenylmethyl-, das Bis-dibenzofulvenyl-benzyl- und das Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Anion [58].

## Protonenresonanz-Untersuchungen zur konformativen Beweglichkeit cyclischer Di- und Trisulfide

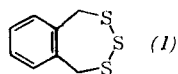
S. Kabuß (Vortr.), H. Friebohn und A. Lüttringhaus, Freiburg/Brsg.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Protonen-Resonanzfrequenzen cyclischer Disulfide (die infolge der nicht-ebenen Konformation an der S-S-Gruppe in enantiomeren Formen vorliegen) und cyclischer Trisulfide verschiedener Ringgröße wurden Geschwindigkeit und freie Aktivierungsenthalpie

Tabelle 1. Umklapphäufigkeiten (= -frequenzen)  $k$  und freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  cyclischer Di- und Trisulfide bei der Aufspaltungs- (coalescence)temperatur  $T_A$ .

	$T_A$ [°C]	$k$ [sec <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/Mol]
1.3-Dithian	-80	100	9,4
1.2-Dithian [59]	-46	46	11,6
1.2.3-Trithian	-8	78	13,2
5.5-Dimethyl-1.3-dithian	-65	73	10,3
5.5-Dimethyl-1.2.3-trithian	+20	91	14,6
2 H.4 H.7 H-1.3-Dithiepin	-100	67	8,5
4 H.7 H-1.2.3-Trithiepin	-90	120	8,9
5.6-Benzo-2H.4H.7H-1.3-dithiepin	-55	64	10,9
4.5-Benzo-2H.4H.7H-1.2-dithiepin	-3	58	14,3
5.6-Benzo-4H.7H-1.2.3-trithiepin	+110	93	19,3

$\Delta G^\ddagger$  der konformativen Umlagerung bestimmt. Die  $\Delta G^\ddagger$  Werte betragen bei cyclischen Disulfiden maximal 15 kcal/Mol, das Umklappen erfolgt bei Zimmertemperatur mehr als zehnmal pro sec. Die freien Aktivierungsenthalpien der Trisulfide sind meist bedeutend größer als die der vergleichbaren 1.2- und 1.3-Dithia-Verbindungen (siehe Tab. 1). Die „Ver-



steifung“ des Ringsystems durch das dritte S-Atom ist beim 5.6-Benzo-4H.7H-1.2.3-trithiepin (1) besonders stark,  $\Delta G^\ddagger$  beträgt 19,3 kcal/Mol. Die Trennung der Konformationsisomeren rückt somit in den Bereich des präparativ Möglichen.

## Untersuchungen über heterocyclische Arine

Th. Kauffmann (Vortr.), J. Hansen, K. Udluft und R. Wirthwein, Darmstadt

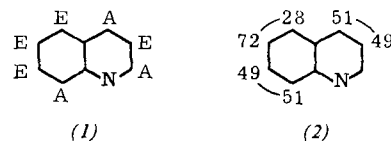
Bei der Einwirkung von Lithium-piperidid/Piperidin auf Chinoline, die am isocyclischen Ring monohalogeniert sind, in Äther von 35 °C wird 5-, 6- und 7-ständiges Halogen (Cl, Br) nach dem Eliminierungs-Mechanismus (E; vgl. [60]) über

[58] Ch. Jutz, Angew. Chem. 76, 302 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 312 (1964).

[59] G. Claeson, G. M. Androes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 82, 4428 (1960), ibid. 83, 4357 (1961).

[60] Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher u. J. Hansen, Liebigs Ann. Chem. 659, 102 (1962).

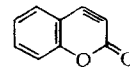
5.6- und 7.8-Dehydrochinolin substituiert, 8-ständiges Halogen (Cl, Br, J) dagegen überraschenderweise ganz nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (A). Für Umsetzungen von Monohalogenchinolinen (Hal = Cl, Br) mit Lithium-piperidid/Piperidin läßt sich damit die „Mechanismen-Karte“ (1) aufstellen. Das Verhältnis der Produkte bei der Piperidin-Addition an 5.6-, 7.8- sowie 3.4-Dehydrochinolin [60] zeigt (2).



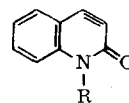
Während beim Erhitzen von Piperidin mit 4-Chlorpyrimidin, 4-Bromcumarin, 4-Brom-N-methylcarbostyryl und 4-Bromcarbostyryl nur die 4-Piperidino-Verbindungen entstehen, führt Erhitzen (180 °C) von Piperidin mit 5-Brompyrimidin zu einem Gemisch von 4- und 5-Piperidinopyrimidin und die analoge Umsetzung (40–180 °C) mit 3-Halogen-Verbindungen (Hal = Br, Cl) des Cumarins, N-Methylcarbostyrils und Carbostyrils zu Gemischen der 3- und 4-Piperidino-Verbindungen. Die Bildung der Gemische ist am einfachsten mit dem intermediären Auftreten der Zwischenstufen (3), (4), (5) bzw. (6) oder (7) zu erklären [61]. Für die Zwischenstufe (4) bei der Reaktion mit 3-Bromcumarin spricht, daß diese Verbindung, obgleich unter den Versuchsbedingungen gegen Methanol und Anilin beständig, bei gleichzeitiger Einwirkung von Piperidin + Methanol oder Piperidin + Anilin neben 3- und 4-Piperidinocumarin (Verhältnis ca. 1:2) auch 4-Methoxy- bzw. 4-Anilinocumarin liefert.



(3)

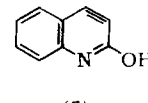


(4)



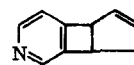
(5), R = CH<sub>3</sub>

(6), R = H

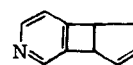


(7)

Aus Pyridin-3-diazonium-4-carboxylat erzeugtes 3.4-Dehydropyridin wurde mit Cyclopentadien abgefangen. Dem Addukt (53 %), das beim oxydativen Abbau Cinchomeronsäure bildet und im Gegensatz zum Dehydrobenzol-Cyclopentadien- oder 3.4-Dehydropyridin-Furan-Addukt Phenylazid nicht addiert, dürfte die Konstitution (8) oder (9) zukommen.



(8)



(9)

## Über die Festkörperchemie der Protactiniumoxyde

C. Keller, Karlsruhe

Nach der Festkörperchemie der Oxyde PaO<sub>2</sub> und Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann dem Protactinium weder die Stellung eines fünfwertigen Actinids noch die eines Tantal-Homologen der fünften Nebengruppe des Periodensystems zugeordnet werden, wenn gleich der Actinidencharakter etwas stärker in den Vordergrund tritt. Dies ist besonders bei den ternären Oxyden des

[61] Vgl. Th. Kauffmann u. A. Risberg, Tetrahedron Letters 1963, 1459.

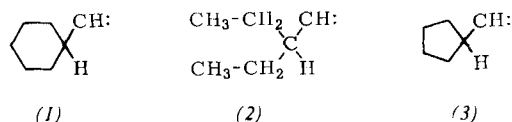
Pa(IV) der Fall, von denen  $\text{BaPaO}_3$ ,  $\text{SrPaO}_3$ ,  $\text{PaO}_2 \cdot 2 \text{X}_2\text{O}_5$  ( $\text{X} = \text{Nb, Ta}$ ),  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{PaGeO}_4$  sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{PaSiO}_4$  den analogen Verbindungen des Thoriums, Urans, Neptuniums und Plutoniums entsprechen. Vom  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  existiert neben der orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation eine kubische Tieftemperaturmodifikation mit Fluoritstruktur. Daher bildet  $\text{ThO}_2$  mit  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  unterhalb ca.  $800^\circ\text{C}$  eine lückenlose Mischkristallreihe mit Fluoritstruktur, während oberhalb ca.  $1000^\circ\text{C}$  Entmischung zu einer festen Lösung von  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  in  $\text{ThO}_2$  und einer festen Lösung von  $\text{ThO}_2$  in  $\beta$ - $\text{Pa}_2\text{O}_5$  eintritt. Mit den Oxyden der dreiwertigen Lanthaniden und einiger Actiniden bildet  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  Doppeloxyde  $(\text{M}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$  mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Metallionen.  $(\text{M}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$  nimmt weiteres  $\text{MO}_{1,5}$  in fester Lösung auf, wobei zwischen der gelösten Menge und der Art von  $\text{M}(\text{III})$  eine enge Beziehung besteht.  $(\text{M}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$  reagiert mit  $\text{BaO}$  zu  $\text{Ba}(\text{M}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_3$ , das wie  $\text{Ba}(\text{Ba}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2,75}$  kubische, geordnete Perowskitstruktur besitzt. Im System Alkalioxyd/ $\text{Pa}_2\text{O}_5$  wurden bisher folgende ternären Oxyde dargestellt:  $\text{LiPaO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PaO}_4$  und  $\text{Li}_7\text{PaO}_6$  (beide isotyp mit den analogen Uranverbindungen),  $\text{NaPaO}_3$  ( $\text{GdFeO}_3$ -Typ) und  $\text{Na}_3\text{PaO}_4$  ( $\text{Li}_3\text{SbO}_4$ -Typ).

Bedingt durch die  $\alpha$ -Aktivität des  $^{231}\text{Pa}$  ist in den ternären Oxyden des Protactiniums eine mit der Lagerzeit verbundene Zunahme der Elementarzellengröße zu beobachten (Bildung von Frenkel-Fehlstellen durch  $\alpha$ -Teilchen und Rückstoßatome des  $\alpha$ -Zerfalls).

### Sterische Effekte bei Carben-Reaktionen

W. Kirmse (Vortr.) und G. Wächtershäuser, Marburg/Lahn

Wir untersuchten den Einfluß sterischer Faktoren auf die intramolekulare Einschleibungsreaktionen von Alkylcarbenen. Die relativen Ausbeuten an Olefinen und Cyclopropanderivaten in der Reihe (1)–(3) weisen auf einen Übergangszustand der Einschleibung hin, in dem Carben-Kohlenstoff und C–H-Bindung annähernd in einer Ebene liegen.



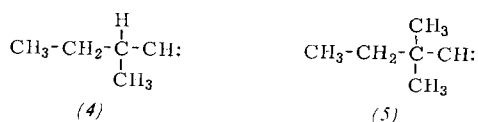
Olefin: Cyclopropan =  
11,5

2,8

0,38

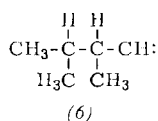
Damit läßt sich die bevorzugte Bildung von trans-1.2-Dialkylcyclopropanen aus Alkylcarbenen, z.B. (2), auf den „eclipsing effect“ des cis-Übergangszustandes zurückführen.

Ebenso wird durch die schrittweise Einführung von Methylgruppen (4)–(7) die „natürliche“ Bevorzugung von sec. und tert. Wasserstoff bei der Einschleibungsreaktion umgekehrt:

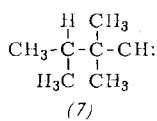


sec: prim (trans) 1,80  
(cis) 0,75

sec: prim 0,78



tert: prim 0,96



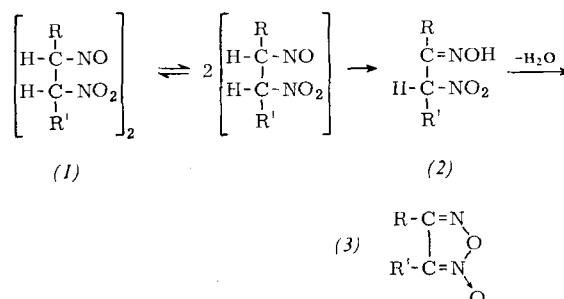
tert: prim 0,39

Gleiche sterische „Belastungen“ [(4)trans  $\rightarrow$  (4)cis; (4)trans  $\rightarrow$  (5); (6)  $\rightarrow$  (7)] bewirken gleiche Änderungen der Produktverhältnisse. Die „Freiheit“ der Carben-Zwischenstufe läßt sich mit Hilfe dieser Ergebnisse wesentlich schärfer als bisher abgrenzen.

### Synthesen von $\alpha,\omega$ -Diaminen über Pseudonitrosite, Nitroxime und Furoxane

D. Klamann (Vortr.) und W. Koser, Hamburg

Die Einführung vicinaler Nitro- und Nitrosogruppen in aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe gelingt besonders günstig durch Einleiten eines kurz vorher gebildeten Gemisches aus Stickstoffmonoxyd und Luft oder Sauerstoff in die Lösungen der Mono- oder Polyolefine. Die gebildeten Pseudonitrosite (1) konnten bisher nicht generell unter Erhaltung beider Stickstoff-Funktionen in reaktionsfähige Verbindungen übergeführt werden. Die hierzu notwendige Monomerisierung der dimeren Nitrosogruppe gelingt durch Erwärmen in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln; bei längerem Erwärmen oder höherer Temperatur erfolgt Umlagerung in die Nitroxime (2), die sich auch beim Behandeln der Pseudonitrosite mit überhitztem Wasserdampf bilden. Die Nitroxime geben keine Beckmann-Umlagerung, sondern liefern mit wasserabsplappenden Mitteln leicht Furoxane (3), die direkt oder in zwei Stufen zu den Furazanen reduziert werden können. Zur Darstellung der Furoxane kann man auch von den Pseudonitrositen direkt ausgehen.



Katalytische Hydrierung des Furoxan-Moleküls ergibt zwei primäre Amine  $\text{R}-\text{CH}_2\text{NH}_2$  und  $\text{R}'-\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Aus Furoxanen mit cyclischem C-Skelett entstehen  $\alpha,\omega$ -Diamine, die auf diesem Wege technisch zugänglich sind.

### Chemische Untersuchungen an Chondroitinschwefelsäure-Protein-Komplexen zur Erforschung der Arteriosklerose und der Alterungsvorgänge

Almuth Klemer (Vortr.) und K. Homberg, Münster

Aus den wasserlöslichen Anteilen normaler und arteriosklerotisch veränderter menschlicher Aorten werden chromatographisch reine Chondroitinschwefelsäure-C-Protein-Komplexe isoliert. Die Ausbeute beträgt bei normalen Aorten 0,13 %, während sie bei kranken Aorten stets etwa doppelt so groß ist. Im chemischen Aufbau und im Molekulargewicht der Komplexe bestehen keine Unterschiede. Die Polysaccharid- und Protein-Komponente wurden eingehend untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

	normale Aorten	arteriosklerotische Aorten
Wäßriger Extrakt [Teile des Rohgewichts]	1/3	1/3
Angereicherte Fraktion:		
Glucosamin [%]	3	2,6
Galaktosamin + Talosamin [%]	3,1	2,6
Ausbeute an CS-Protein [%]	0,13	0,25
Sedimentationskonstante	2,47 S	2,47 S
Protein-Komponente,		
Aminosäuren	16 [a]	16 [a]
Protein im CS-Protein [%]	$\approx 7$	$\approx 7$
S-Gehalt der Polysaccharid-Komponente [%]	5,54	5,50
Polysaccharid im CS-Protein [%]	92,5	91,9
Molgewichtseinheit, berechnet	158 000	158 000
IR-Spektrum	CS–C-Protein	CS–C-Protein

[a] Außerdem eine unbekannte Aminosäure.