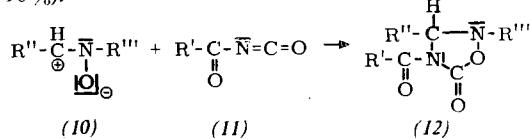


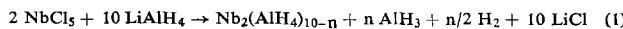
Mit 1.3-Dipolen wie N-Methyl-benzaldehydioxim (10), einem Nitron, und äquimolaren Mengen Acyl-isocyanat (11) bilden sich bei Raumtemperatur in wasserfreiem Äther/Benzol (1:1) Fünfringe, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-one (Ausbeuten: 80 bis 90%).



Doppel- und Tripelhydride des Niobs und Tantals

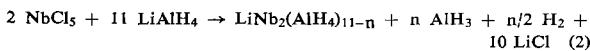
E. Wiberg und H. Neumaier (Vortr.), München

Bei der Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiummalanat in Äther werden, je nach den Reaktionsbedingungen, verschiedene ätherunlösliche Doppel- und Tripelhydride des Niobs erhalten. Bei einem Verhältnis $\text{NbCl}_5:\text{LiAlH}_4 = 1:5$ verläuft die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung (1):

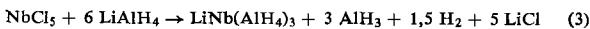


Bei -70°C ist $n = 3$, bei -40°C ist $n = 4$ und bei 20°C ist $n = 5$. Dementsprechend entstehen die Verbindungen $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (gelb), $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_6$ (orangegegelb) und $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (rotbraun).

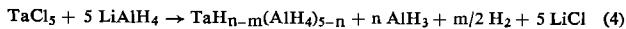
Bei einem Überschuss von Lithiummalanat über $\text{LiAlH}_4:\text{NbCl}_5 = 5:1$ hinaus verläuft die Reaktion nach Gleichung (2):



Bei -70°C ist $n = 4$, bei 20°C ist $n = 6$; es entstehen die Verbindungen $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (gelb) und $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (dunkelrot). Das Niob wird nach Gl. (2) zu einer tieferen Oxydationsstufe reduziert, als bei gleicher Temperatur nach Gl. (1). Durch Einbau von Lithiummalanat bleibt das Verhältnis der Niobatome zu den Alanatgruppen jedoch gleich (z.B. $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ und $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$). Die Reaktion nach Gl. (1) und (2) erfolgt durch Erwärmen der zunächst durch eine Schicht festen Äthers getrennten, gefrorenen Komponenten-Lösungen auf die entsprechende Temperatur. Tropft man dagegen unmittelbar bei 20°C eine ätherische Niob(V)-chlorid-Lösung zu einer ätherischen Lithiummalanatlösung (im Überschuss), entsteht $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$ (braun) nach Gleichung (3):



Die Reaktion von Tantal(V)-chlorid mit Lithiummalanat verläuft nach Gleichung (4):

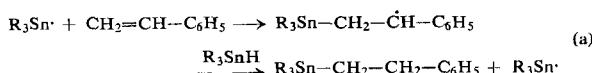


($m \leq 1, n \leq 3$). Da m und n mit steigender Temperatur (von -120°C bis 20°C) zunehmen und erst bei 20°C die Grenzwerte 1 bzw. 3 erreichen, entsteht als einzige definierte Verbindung $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ (rot). Alle beschriebenen Verbindungen enthalten den gesamten Wasserstoff als elektronegative Hydrid-Wasserstoff, der bei Zersetzung mit einem protonaktiven Agens frei wird.

Neues über radikalische Reaktionen mit Azoverbindungen und Peroxyden

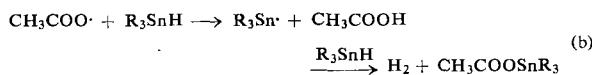
W. P. Neumann (Vortr.), R. Sommer und H. Lind, Gießen

Die Hydrostannierung von Olefinen und Acetylen-Verbindungen verläuft in allen bisher untersuchten Fällen radikalisch und kann durch leicht zerfallende Azoverbindungen und andere Radikalbildner katalysiert werden. Die Hydrostannierung sei am Beispiel des Styrols erläutert (a):

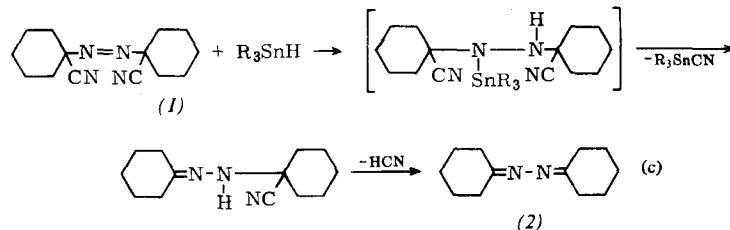


Das aus der C=C-Gruppe entstehende Radikal löst selbst bei Styrol-Überschuss bei 100°C keine Polymerisation oder Telomerisation aus, sondern wird quantitativ vom Organozinnhydrid abgefangen. Dieses erwies sich somit als sehr starker Radikalfänger, auch für die Katalysator-Radikale; das dabei entstehende $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ leitet die Kettenreaktion ein.

Der Zerfall von Diacylperoxyden wird durch Organozinnhydride, z.B. Triäthylzinnhydrid, außerordentlich stark induziert. Durch Angriff von $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ auf Diacetylperoxyd entsteht schon bei 40°C rasch R_3Sn -Acetat und ein Acetoxy-Radikal, das entweder abgefangen wird (b), oder in CO_2 und $\text{CH}_3\cdot$ zerfällt



$\text{CH}_3\cdot$ wird ganz überwiegend durch Reaktion mit weiterem R_3SnH als CH_4 stabilisiert. Das Benzoyloxy-Radikal (aus Benzoylperoxyd) reagiert fast ausschließlich nach (b). Radikale aus Azoverbindungen werden ebenfalls von Organozinnhydriden abgefangen. So entsteht z.B. aus Azo-cyclohexylcarbonsäurenitril (1) nicht, wie üblich, 1,1'-Dicyanocyclohexyl, sondern neben N_2 das Cyclohexyl-carbonsäurenitril (mit einem H aus R_3SnH) und ein weiterer Stoff, der sofort R_3SnCN und ein polymeres Harz bildet. Daneben addiert sich aber R_3SnH an die Azogruppe, z.B. bei 100°C zu 50%, worauf über zwei β -Eliminierungen (die erste verläuft sehr schnell) Cyclohexanon-azin (2) entsteht (c) ($R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$).



Die Azogruppe von Phenylazo-isobuttersäurenitril wird bei 100°C rasch radikalisch hydrostanniert [80, 81] (der bisher bekannte Zerfall unter N_2 -Entwicklung [82] ist bei 100°C äußerst langsam). Das Primärprodukt zerfällt jedoch sehr rasch (langsamer bei 40°C ; bei dieser Temperatur wurde es nachgewiesen) zu den bekannten Endprodukten R_3SnCN und Aceton-phenylhydrazen.

Zur Biosynthese von Lignanoliden

H. Nimz, Heidelberg

Bei der enzymatischen Dehydrierung eines Gemisches von Coniferylkohol und Ferulasäure isolierten Freudenberg und Geiger [83] als Nebenprodukt eine amorphe Verbindung, der sie Struktur (1) zuschrieben.

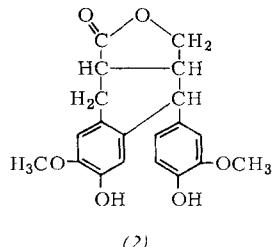
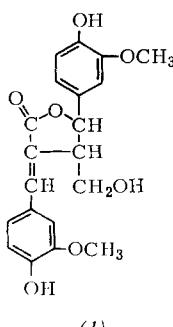
(1) ist ein Zwischenprodukt der Ligninbildung. Für die Richtigkeit der Formel (1) haben wir weitere Hinweise gefunden. (1) kristallisiert aus Benzol; die Kristalle halten es jedoch sehr fest gebunden und schmelzen unscharf zwischen 114 und

[80] Die intermediären Radikale können andere Reaktionen starten.

[81] Hydrostannierung der Azogruppe beobachteten unabhängig voneinander E. Heymann (Diplomarbeit, Universität Gießen, Febr. 1963) und G. J. M. van der Kerk (Vortrag während des Symposiums „Organozinnverbindungen“, am 28. November 1963 in Frankfurt/M.; vgl. Zinn u. seine Verwend. 61, 5 (1964); J. G. Notes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 515 (1964)).

[82] Zuerst genau untersucht von K. Meyer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1951.

[83] K. Freudenberg u. H. Geiger, Chem. Ber. 96, 1265 (1963).



130 °C. Mit p-Azobenzoylchlorid und Pyridin geben sie ein kristallines Azobenzoat vom Fp = 167 °C. Erwartungsgemäß ist (1) außerordentlich säureempfindlich. Mit Ameisensäure oder verdünnten Mineralsäuren werden Gemische schwer trennbarer Substanzen erhalten. Wird (1) aber zuerst katalytisch ($Pd/BaSO_4$) hydriert und dann mit 98-proz. Ameisensäure bei 20 °C behandelt, so erhält man in 41-proz. Ausbeute DL- β -Conidendrin (2). Es kristallisiert als Monohydrat (Fp = 162–163 °C) und stimmt in IR-Spektrum und R_F-Werten mit optisch aktivem (+)- β -Conidendrin überein, einem Isomerisierungsprodukt des natürlich vorkommenden (-)- α -Conidendrins.

Die leichte Umlagerung des Lignens (1) zu einem Cyclooligen unter Bedingungen, wie sie durchaus auch in der Pflanzenzelle vorliegen können, erklärt erstmals befriedigend das Auftreten der Benzolpentacarbonsäure [84] und der Metahemipinsäure [85] unter den Abbauprodukten des Lignins. Außerdem sind die Versuche ein Modell für die Bildung natürlich vorkommender Lignanolide [86].

Über den Verlauf von Kontakteliminierungen: Halogenwasserstoff-Eliminierung aus gasförmigen Halogenbutanen und -pentanen an Salz- und Oxydkatalysatoren

H. Noller (Vortr.), P. Andréu, G. Kabiersch, W. Löw,
E. Schmitz, H. Hantsche und R. Letterer, München

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wird die Primärproduktverteilung bestimmt.

Während Eliminierungen in flüssiger Phase in der Regel von Substitutionen begleitet werden, lassen sie sich am Kontakt für sich allein beobachten. Wie in flüssiger Phase wird die Saytzeff-Orientierung bevorzugt. Meist wird das cis-Olefin vor seinem – thermodynamisch stabileren – trans-Isomer primär bevorzugt (kinetische Bevorzugung). Bei 2-Chlorbutan ist dieser Effekt stärker ausgeprägt als bei 2- und 3-Chlorpentan.

Aus Isomerisierungen (Doppelbindungsverschiebungen und Umlagerungen der Kohlenstoffkette) wird auf ein intermediäres Carbonium-Ion und damit auf einen E1-ähnlichen Mechanismus geschlossen. Einige Befunde dazu: Aus 1-Chlorbutan erhält man (z. B. an $CaCl_2$ und CaO) fast die gleiche Primärproduktverteilung wie aus 2-Chlorbutan (Hauptprodukt cis-2-Buten) [87]. – Aus geradkettigen Halogenpentanen entstehen neben normalen Olefinen auch verzweigte, mitunter als Hauptprodukte. – Neopentylbromid reagiert glatt zu 2-Methyl-1-butene und 2-Methyl-2-butene (Hauptprodukt).

Die Produkte der HCl-Addition an Propylen und 1-Buten mit $CaCl_2$ als Katalysator stützen die Annahme eines intermediären Carbonium-Ions. Man findet ausschließlich Iso-

[84] D. E. Read u. C. B. Purves, J. Amer. chem. Soc. 74, 120 (1952).

[85] H. Richtzenhain, Svensk Papperstidn. 53, 644 (1950).

[86] Zusammenstellung bei: K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron 15, 115 (1961).

[87] H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Naturwissenschaften 51, 211 (1964).

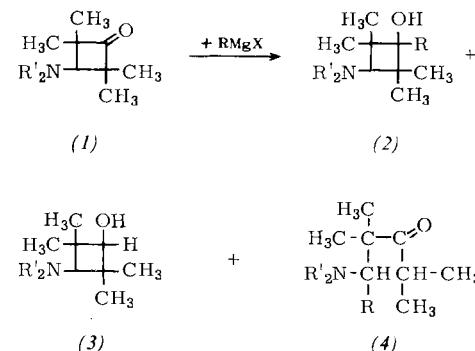
propylchlorid bzw. tert.-Butylchlorid. Mit 2-Buten dagegen ergibt sich 2-Chlorbutan [88].

Die Reaktionen verlaufen kaum stereospezifisch. cis- und trans- α -Chlorstilben reagieren zu Tolan, ersteres allerdings etwas leichter [89]. DL-1,2-Dichlor-1,2-diphenyläthan liefert an CaO und $CaCl_2$ neben trans-Chlorstilben auch (bis ca. 30 % des Gesamtoleins) cis-Chlorstilben, also die Produkte der trans- wie auch der cis-Eliminierung [90]. Die Gegenprobe mit der meso-Form gelang nicht. 2,3-Dichlorbutan gibt ebenfalls die Produkte beider Eliminierungswege, und zwar ist die Primärproduktverteilung bei der DL-Form die gleiche wie bei der meso-Form [91]. Auch diese Befunde stützen die Vorstellung eines E1-ähnlichen Mechanismus mit intermediärem Carbonium-Ion. Die Messungen wurden zwischen 50 und 400 °C nach der Pulstechnik (ca. 1 µl pro Puls) mit gaschromatographischer Analyse ausgeführt.

Zur Ringöffnung von β -Dialkylamino-cyclobutanonen

G. Opitz (Vortr.) und M. Kleemann, Tübingen

Enolisierbare β -Amino-cyclobutanone lagern sich beim Erhitzen unter Ringöffnung in β -Aminovinyl-ketone um. Nicht-enolisierbare β -Amino-cyclobutanone (1) können mit Grignard-Reagentien drei Produkte bilden: 1. durch normale Addition tert. β -Amino-cyclobutanole (2); 2. durch Reduktion sek. β -Amino-cyclobutanole (3); 3. durch Ringöffnung gesättigte β -Aminoketone (4). Die β -Aminoketone (4) können beim Erhitzen unter Abspaltung eines Vinylamins und beim Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung von Aldehyd und sek. Amin in gesättigte Ketone übergehen.

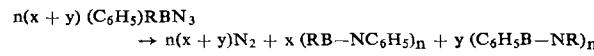


Die Ringöffnung wird als fragmentierungsartige Reaktion gedeutet. Maßgebend für die Neigung zur Ringöffnung ist nicht die Basizität, sondern der elektromere Effekt der Aminogruppe (Pyrrolidino > Hexamethylenimino ≫ Piperidino > Morpholino). Ob normale oder anomale Grignard-Reaktion stattfindet, hängt außerdem in noch nicht deutbarer Weise vom Lösungsmittel und vom metallorganischen Rest ab.

Wanderungsverhältnisse bei der thermischen Zersetzung von Dialkylboraziden

P. I. Paetzold (Vortr.) und P. P. Habereeder, München

Phenyl-alkyl-borazide ($C_6H_5RBN_3$) wurden aus den Chloriden durch Azidierung mit LiN_3 in siedendem Benzol gewonnen. Die thermische Zersetzung der Azide ergab nach



[88] H. Noller, R. Letterer u. P. Andréu, Z. physikal. Chem. NF, im Druck.

[89] P. Andréu, E. Schmitz u. H. Noller, Angew. Chem. 76, 184 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964); Z. physik. Chem. NF, im Druck.

[90] H. Noller, Z. Naturforsch. Teil b, im Druck.

[91] H. Noller, H. Hantsche u. P. Andréu, Angew. Chem. 76, (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.