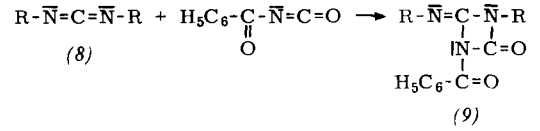
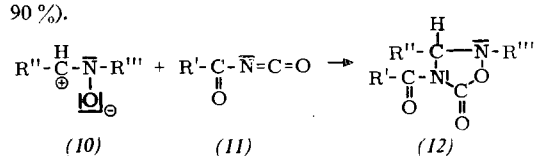


(8) (9)

Mit 1.3-Dipolen wie N-Methyl-benzaldehydoxim *(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 %).



(10) (11) (12)

Doppel- und Tripelhydride des Niobs und Tantals

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

Bei der Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat in Äther werden, je nach den Reaktionsbedingungen, verschiedene ätherunlösliche Doppel- und Tripelhydride des Niobs erhalten. Bei einem Verhältnis $NbCl_5:LiAlH_4 = 1:5$ verläuft die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung (1):

$$2\ NbCl_5 + 10\ LiAlH_4 \rightarrow Nb_2(AlH_4)_{10-n} + n\ AlH_3 + n/2\ H_2 + 10\ LiCl \quad (1)$$

Bei −70 °C ist n = 3, bei −40 °C ist n = 4 und bei 20 °C ist n = 5. Dementsprechend entstehen die Verbindungen $Nb_2(AlH_4)_7$ (gelb), $Nb_2(AlH_4)_6$ (orangegelb) und $Nb_2(AlH_4)_5$ (rotbraun).

Bei einem Überschuß von Lithiumalanat über $LiAlH_4:NbCl_5 = 5:1$ hinaus verläuft die Reaktion nach Gleichung (2):

$$2\ NbCl_5 + 11\ LiAlH_4 \rightarrow LiNb_2(AlH_4)_{11-n} + n\ AlH_3 + n/2\ H_2 + 10\ LiCl \quad (2)$$

Bei −70 °C ist n = 4, bei 20 °C ist n = 6; es entstehen die Verbindungen $LiNb_2(AlH_4)_7$ (gelb) und $LiNb_2(AlH_4)_5$ (dunkelrot). Das Niob wird nach Gl. (2) zu einer tieferen Oxydationsstufe reduziert, als bei gleicher Temperatur nach Gl. (1). Durch Einbau von Lithiumalanat bleibt das Verhältnis der Niobatome zu den Alanatgruppen jedoch gleich (z. B. $Nb_2(AlH_4)_7$ und $LiNb_2(AlH_4)_7$). 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 Lithiumalanatlösung (im Überschuß), entsteht $LiNb(AlH_4)_3$ (braun) nach Gleichung (3):

$$NbCl_5 + 6\ LiAlH_4 \rightarrow LiNb(AlH_4)_3 + 3\ AlH_3 + 1{,}5\ H_2 + 5\ LiCl \quad (3)$$

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

$$TaCl_5 + 5\ LiAlH_4 \rightarrow TaH_{n-m}(AlH_4)_{5-n} + n\ AlH_3 + m/2\ H_2 + 5\ LiCl \quad (4)$$

($m \leq 1$, $n \leq 3$). 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 $TaH_2(AlH_4)_2$ (rot). Alle beschriebenen Verbindungen enthalten den gesamten Wasserstoff als elektronegativen 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):

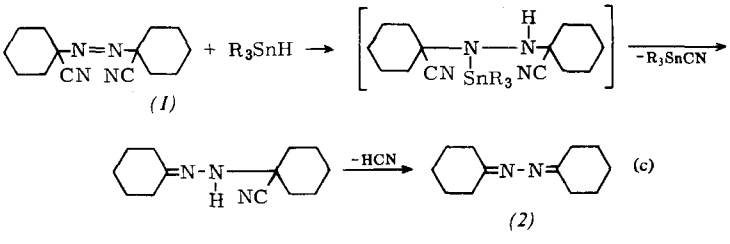
$$R_3Sn\cdot + CH_2{=}CH{-}C_6H_5 \longrightarrow R_3Sn{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}C_6H_5$$
$$\xrightarrow{R_3SnH} R_3Sn{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5 + R_3Sn\cdot \quad (a)$$

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 erweist sich somit als sehr starker Radikalfänger, auch für die Katalysator-Radikale; das dabei entstehende $R_3Sn\bullet$ leitet die Kettenreaktion ein.

Der Zerfall von Diacylperoxyden wird durch Organozinnhydride, z. B. Triäthylzinnhydrid, außerordentlich stark induziert. Durch Angriff von $R_3Sn\bullet$ auf Diacetylperoxyd entsteht schon bei 40 °C rasch R_3Sn-Acetat und ein Acetyloxy-Radikal, das entweder abgefangen wird (b), oder in CO_2 und $CH_3\bullet$ zerfällt

$$CH_3COO\cdot + R_3SnH \longrightarrow R_3Sn\cdot + CH_3COOH$$
$$\xrightarrow{R_3SnH} H_2 + CH_3COOSnR_3 \quad (b)$$

($CH_3\bullet$ 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-cyclohexyl-carbonsäurenitril *(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 = C_2H_5, C_4H_9).



(1) (2) (c)

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-phenylhydrazon.

Zur Biosynthese von Lignanoliden

H. Nimz, Heidelberg

Bei der enzymatischen Dehydrierung eines Gemisches von Coniferylalkohol 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. Noltes*, 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).