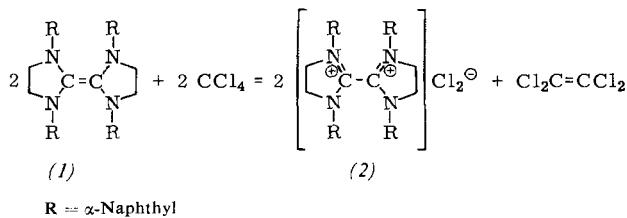


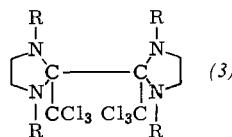
Die Reaktion des Bis-[1,3-di- α -naphthyl-imidazolidin-2-ylidens] mit Tetrachlorkohlenstoff

H.-W. Wanzlick (Vortr.) und F. Eßler, Berlin

Bis-[1,3-di- α -naphthyl-imidazolidin-2-yliden] (1) [149] setzt sich schon bei Raumtemperatur mit Tetrachlorkohlenstoff



um [150]. Die Reaktion läßt sich durch Cyclohexenzusatz nicht beeinflussen, durchläuft also sicher nicht die Stufe des freien Dichlorcarbens. Hexachloräthan scheidet ebenfalls als Zwischenstufe aus, da es (im Parallelversuch) erst unter schärferen Bedingungen mit (1) reagiert. Es wird angenommen, daß die Reaktion mit einer radikalischen Addition des CCl_4 an (1) beginnt, daß dann im Zuge einer Disproportionierung (2) und (3) entstehen und daß letzteres schließlich in (2) und Tetrachloräthylen zerfällt.



Zur Kenntnis des Elements 61 und einiger seiner Verbindungen

F. Weigel, München

Promethium, das Element 61, wurde aus einem Roh-Promethiumkonzentrat des Oak Ridge National Laboratory gewonnen. Das Konzentrat enthielt neben 50 Curie Promethium 147 größere Mengen Europium, Samarium, Neodym und Americium. Zunächst wurde durch Ionenaustauschertrennung an Dowex 50 bei 87 °C und Elution mit 0,5 M Ammonium- α -hydroxyisobutyrat-Lösung bei pH = 3,5 eine Promethium-Americium-Fraktion isoliert. Americium und Promethium ließen sich an einem Anionenaustauscher Dowex 1 durch Elution mit 8 M Ammoniumrhodanidlösung trennen. Durch mehrfaches Umfällen als Hydroxyd wurde das so erhaltenen Reinpromethium von restlichem Rhodanid gereinigt. Durch Lösen der letzten Hydroxydfällung in HNO₃ wurde eine Promethium(III)-nitrat-Lösung erhalten, die als Ausgangsmaterial für die Metallproduktion und die Darstellung einiger Verbindungen diente. Mehrere Proben von je etwa 300 µg Pm-Metall wurden bei der Reduktion von PmF₃ mit Li bei \approx 10⁻⁶ Torr im Tantaltiegel-System erhalten. Pm ist ein silberweißes Metall, das an der Luft beständiger ist als Neodym, aber ähnlich aussieht. Der Schmelzpunkt wurde mit der „Lötstellenabreißmethode“ zu 1090 \pm 8 °C bestimmt. An Promethium-Verbindungen wurden dargestellt: Pm(OH)₃, violettrosa, PmCl₃·xH₂O, zitronengelb, Pm₂O₃, violettrosa, PmF₃, violettrosa, PmPO₄, rosa, PmAsO₄, rosa, Pm(JO₃)₃, gelbrosa, Pm₂(C₂O₄)₃·10H₂O, violettrosa.

Das Röntgendiagramm von Promethium(III)-phosphat ließ sich monoklin mit $a = 6,71 \text{ \AA}$, $b = 6,905 \text{ \AA}$, $c = 6,36 \text{ \AA}$ und $\beta = 103^\circ 56'$, dasjenige von Promethium(III)-oxalat-dekahydrat mit $a = 11,43 \text{ \AA}$, $b = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 9,97 \text{ \AA}$ und $\beta = 118^\circ 55'$ indizieren. Die Gitterkonstanten sind vorläufige Werte.

[149] H.-W. Wanzlick, F. Eßler u. H.-J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 1208 (1963).

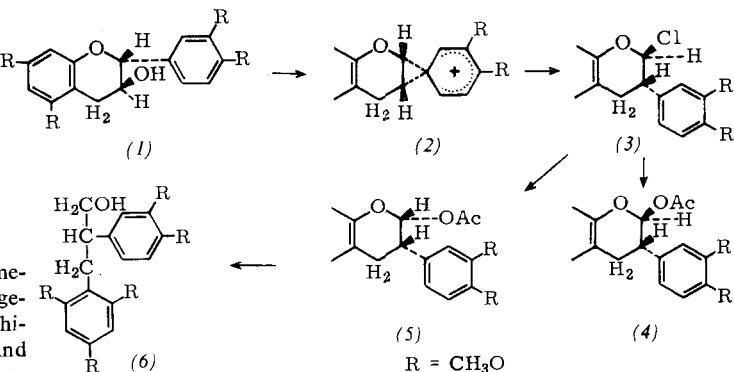
[150] Vgl. N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).

Nachbargruppeneffekt bei der Umlagerung des Tetramethyl-(+)-catechins in das Tetramethyl-(--)-isocatechyl-chlorid [151]

K. Weinges, Heidelberg

Aus dem Tetramethyl(-)-isocatechyl-chlorid (3), das man durch Umlagerung des Tetramethyl(+)-catechins (1) mit PCl_5 erhält, lassen sich zwei diastereomere Acetate (4) und (5) herstellen ($\text{Fp} = 99$ bzw. 156°C). Die Reduktion der Acetate mit LiAlH_4 führt nach der Methylierung der entstandenen phenolischen OH-Gruppe mit Diazomethan zu dem rechtsdrehenden 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-propan-1-ol (6). Wird (1) direkt mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ reduziert, so erhält man durch Umlagerung und Aufspaltung des Pyranringes den linksdrehenden Antipoden von (6). Die beiden Umlagerungen müssen daher verschieden ablaufen.

Die absolute Konfiguration des Tetramethyl-(-)-isocatechylchlorids (3), die experimentell über das rechtsdrehende Propanol-Derivat (6) festgelegt wurde, verglichen mit der des Tetramethyl-(+)-catechins (1) zeigt, daß mit PCl_3 eine Wagner-Meerwein-Umlagerung abläuft. Diese stereochemischen Ergebnisse und die fast quantitative Ausbeute werden am einfachsten durch das Auftreten eines cyclischen Kations (Phenonium-Ion (2)) erklärt, das schon 1927 von *K. Freudenberg* [152] postuliert wurde. Würde diese Umlagerung über ein offenes Carbonium-Ion verlaufen, so sollte auch das Tetramethyl-(-)-epicatechin umgelagert werden. Es liefert aber bei gleichen Reaktionsbedingungen quantitativ unter Wasserabspaltung das Tetramethoxy-2-flaven, das sofort durch die



entstehende Säure in das Tetramethoxy-flavylium-chlorid übergeht. Ein Umlagerungsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Nur die axiale Konformation des Tetramethyl-catechins, bei der der Veratrylrest an C-2 und die OH-Gruppe an C-3 in anti-Stellung stehen, macht die Ausbildung des Phenonium-Ions möglich und ist damit für die Umlagerung ausschlaggebend.

Über die Reaktion von Bis-(trimethylsilyl)-chloramin mit Stickstoffbasen

N. Wiberg (Vortr.) und F. Raschig, München

Silylchloramine ($(R_3Si)_3-nNCl_n$ ($R = CH_3, C_6H_5$)) lassen sich auf folgenden Wegen gewinnen: a) Chlorierung von $(R_3Si)_3-nNH_n$ mit Chlor bei $0^\circ C$ in Anwesenheit starker Natronlauge, b) Einwirkung von tert. Butylhypochlorit ($(CH_3)_3COCl$) auf $(R_3Si)_3-nNH_n$ in Äther bei $0^\circ C$ (Ausbeute 0–50 %), c) Umsetzung von Chlor und $(R_3Si)_3-nNM_n$ ($M = Na, Li$) in Äther bei $-90^\circ C$ (Ausbeute 0–50 %). Es konnten $[(CH_3)_3Si]_2NCl$ (1), hellgelbe Flüssigkeit, $K_p = 2.7^\circ C/16$ Torr, $[(C_6H_5)_3Si]_2NCl$, hellgelbe Nadeln, $F_p = 171$ bis $173^\circ C$, und $(C_6H_5)_3SiNCl_2$, leuchtend gelbe Blättchen, $F_p = 152$ – $153^\circ C$, dargestellt werden.

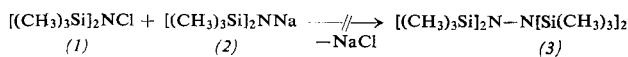
Die Silylchloramine sind thermisch relativ stabil; von Wasser werden sie hydrolysiert. (1) ist lichtempfindlich. Mit Stick-

[151] Vgl. *K. Weinges*, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 138; Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[152] *K. Freudenberg*, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss. 1927,
10. Abhandlung.

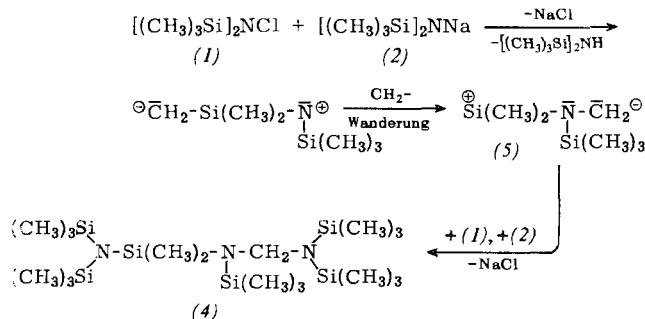
stoffbasen (Ammoniak, Aminen, Pyridin) reagieren die Silylchloramine heftig.

Entgegen der Erwartung führt die Umsetzung der Stickstoffbase $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ (2) mit (1) nicht zu dem bisher noch unbekannten Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (3).



sondern zu der kettenförmigen Verbindung (4). Die Bildung von (4) lässt sich über (5) (formal ein Silico-azomethin-methylid) erklären.

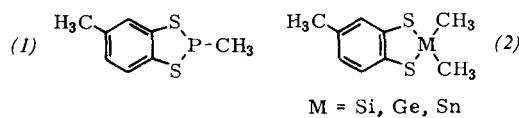
Die Zwischenstufe (5) konnte mit Silazan abgefangen werden.



Über einige zweikernige Heterocyclen

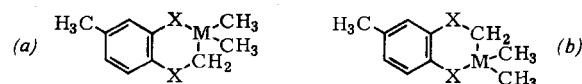
M. Wieber (Vortr.) und *M. Schmidt*, Marburg

Die Organometalloidhalogenide CH_3PCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ wurden in inerten Lösungsmitteln mit Toluol-3,4-dithiol bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor umgesetzt. Es entstanden dabei in sehr guten Ausbeuten zweikernige Heterocyclen (1) bzw. (2).



Organometalloidmonohalogenide, die am organischen Rest halogeniert sind, z.B. Chlormethyl-dimethylchlorsilan oder -german, reagieren ebenfalls mit Toluol-3,4-dithiol und seinem Sauerstoffanalogen unter Ringbildung.

Durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte nachgewiesen werden, daß dabei Gemische von (3a) und (3b), (4a) und (4b) bzw. (5a) und (5b) entstehen. Form (b) bildet sich bevorzugt [$(a):(b) = 1:3$].



(3); X = S, M = Si; (4); X = S, M = Ge; (5); X = O, M = Si

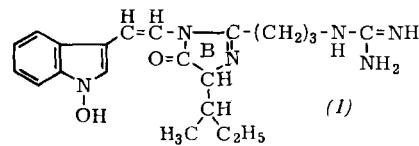
Prinzipiell unterschiedlich verläuft die Hydrolyse von 5- und 6-Ring. Während im ersten Fall Toluol-3,4-dithiol neben polymerem Organometalloidoxyd zurückgebildet wird, entsteht im zweiten Fall organofunktionelles Siloxan bzw. Germoxan.

Die Fluoreszenz arylsubstituierter 3-Styrylindole, Modellkörper des Cypridina-Luciferins

M. Wilk (Vortr.) und *G. Sommer* [*], Frankfurt/M.

Hirata, Shimomura und Eguchi [153] erklären die langwellige Absorption (4350 Å) des Luciferins (1) der Ostracoden *Cypridina hilgendorfii* durch die Verlängerung des Konjugationsystems über die Äthylenbrücke. Modellkörper mit ähnlichen

[*] G. Sommer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt/M., 1963.
[153] Y. Hirata, O. Shimomura u. S. Eguchi, Tetrahedron Letters 5, 4 (1959).



Elektronenkonfigurationen absorbieren jedoch im viel kurzwelligeren Bereich (z.B. 4'-Acetamino-3-styrylindol bei 3375 Å und 4'-Dimethylamino-3-styrylindol bei 3400 Å). Auch die Einführung von Pyridin oder Chinolin als Ring B ergibt nur Rotverschiebungen bis etwa 3900 Å. Substituierte 1-Hydroxy-indole zeigen keine nennenswerte Veränderung der Absorption gegenüber den OH-freien Verbindungen. Wir nehmen daher an, daß die OH-Gruppe im Cypridina-Luciferin nicht an C-1 sitzt, sondern an C-5 oder C-6; dies sollte eine stärkere Rotverschiebung bewirken.

Die Absorptionskurve des Luciferins entspricht dem „cis-Stilben-Typ“, seine Emission liegt bei 4800 Å (cis-Stilbene fluoreszieren nicht!). Dieser Widerspruch lässt sich wie folgt deuten: Blockiert man die photochemische cis-trans-Isomerisierung durch Fixierung des Moleküls an Oberflächen (Enzym?), so können auch cis-Stilbene zur Fluoreszenz angeregt werden. Das 4,5-Diphenylimidazol besitzt ein fast reines cis-Stilben-Absorptionspektrum und fluoresziert sehr gut.

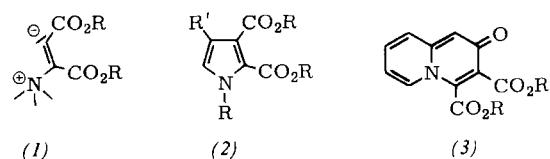
Unsere Modellkörper emittieren im Vergleich zum unsubstituierten Indol nur dürtig, weil hier eine sehr schnell verlaufende *cis-trans*-Photoisomerisation einsetzt, welche die Anregungsenergie verbraucht. Im fixierten Zustand (Papierchromatogramm) zeigen einige Substanzen (Ring B heterocyclisch) sehr intensive Fluoreszenz (Maxima bis 4900 Å).

An α -Phenyl-3-indolyl-acrylsäureäthylester und 1-Hydroxy-2-phenylindol laufen bisher noch nicht aufgeklärte Photoreaktionen ab, die sich durch die zeitliche Zunahme der Fluoreszenz-Intensitäten während des Belichtens verfolgen lassen.

Über Betainkomplexe verlaufende Additionen an die Dreifachbindung

E. Winterfeldt, Berlin

Die Reaktionen tertiärer Amine mit Verbindungen, die aktivierte Dreifachbindungen enthalten, werden durch die Annahme eines Betainkomplexes (1) gedeutet. Beispiele für eine



Stabilisierung des Komplexes durch Cyclisierung sind die Reaktion mit α -Dialkylaminoketonen zu Pyrrolen (2) sowie mit 2-Pyridylessigsäuremethylester zum Chinolizolon (3).

Der stabile Betainkomplex (4) läßt sich mit Dimethylsulfoxid darstellen. Dieses Betain reagiert über (5) zu (6). Das allgemeine chemische Verhalten von (4) ist durch den nucleophilen Angriff am Schwefel bestimmt. Man gelangt glatt zu Verbindungen vom Typ (7).

