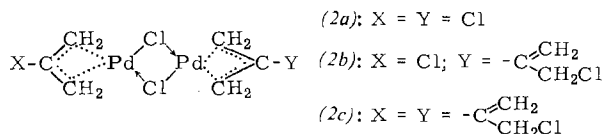


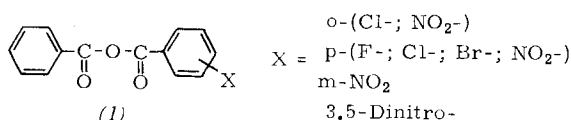
Die Darstellung von π -Allyl-Komplexen direkt aus Allen gelang *R. G. Schultz*. Leitet man Allen in eine Benzol-Lösung von Dichlor-bis-benzonitril-palladium(II), (1), ein, so entsteht Di- μ -chlor-di- π -(β -chlorallyl)-dipalladium (2a) in 80 % Ausbeute. Legt man eine Lösung von Allen in Benzol vor und gibt (1) zu, so erhält man in 94 % Ausbeute Di- μ -chlor- π -(β -chlorallyl)- π' -(β -(3-chlor-1-propen-2-yl)-allyl)-dipalladium (2b)



neben wenig (2a). Leitet man Allen in eine Benzonitril-Lösung von (1) ein, so entsteht (2c) in 78 % Ausbeute. Die NMR-Spektren der Verbindungen stützen die angegebenen Strukturformeln. / Tetrahedron Letters 1964, 301 / -Ko.

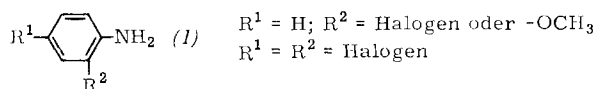
[Rd 977]

Hydrolyse-unempfindliche Säureanhydride können durch Reaktion der Komplexe aus Säurechloriden und tertiären Basen mit einem Säure-Anion in wässriger Lösung hergestellt werden, wie *H. Suschitzky* berichtet. Die Ausbeuten sind in Gegenwart von Pyridin, 3-Aminopyridin und Pyridin-N-oxyd höher als ohne Basenkatalyse, und die Produkte sind reiner. Aliphatische, aromatische und gemischte Säureanhydride werden in durchschnittlichen Ausbeuten von 75 % erhalten.



Die o-Chlorphenyl- und p-Fluorphenyl-Derivate von (1) wurden erstmals beschrieben. Über die Säurechlorid-Komplexe können auch anorganische Säure-Anionen acyliert werden. Benzoylazid wurde in 85-proz. Ausbeute erhalten. / J. chem. Soc. (London) 1964, 755 / -Re. [Rd 969]

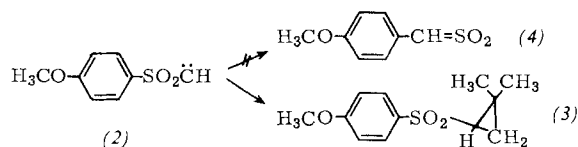
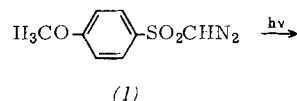
Primäre aromatische Amine werden durch aktiviertes MnO_2 zu den Azoverbindungen reduziert, wie O. H. Wheeler und D. Gonzalez fanden. Durch Kochen der Amine mit einem 5-fachen MnO_2 -Überschuß in Benzol, wobei das entstehende Wasser azeotrop entfernt wird, werden die Azoverbindungen in Ausbeuten von über 90 % erhalten. Außer den substituierten Anilin-Derivaten (1) werden auch 2-Aminopyridin sowie α - und β -Naphthylamin oxidiert. Die Reaktion versagt bei



Nitranilinen und Aminbenzoesäuren. Bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und 4-Chloranilin entsteht kein 4-Chlorazobenzol, sondern nur Azobenzol und 4,4'-Chlorazobenzol, was auf die sukzessive Absorption der Anilin- und der 4-Chloranilinkomplexe an das MnO_2 hinweist. / Tetrahedron (London) 20, 189 (1964) / -Re. [Rd 971]

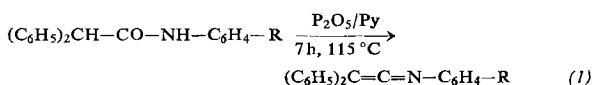
Ein Verfahren zur Trennung von Germanium und Arsen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion haben *D. Grdenić* und *V. Jagodić* ausgearbeitet. Man extrahiert Ge aus stark schwefelsaurer Lösung mit einer 0,05 N Lösung von Diäthylmethyldiphosphonsäure in Ligroin. Bei H_2SO_4 -Konzentrationen $> 6 \text{ N}$ ist der Verteilungskoeffizient $E_a^0 > 10$. As wird unter diesen Bedingungen nicht extrahiert. Aus 12 N H_2SO_4 konnte Ge leicht von einem hundertfachen As-Überschuß abgetrennt werden. / J. inorg. nuclear Chem. 26, 167 (1964) / -Ko. [Rd 978]

Der Nachweis eines Sulfonylcarbens (2) bei der durch UV-Licht induzierten Zersetzung des p-Methoxyphenylsulfonyldiazomethans (1) gelang J. Strating und Mitarbeitern.

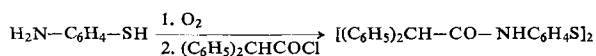


Beim Umsatz mit $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ entsteht (3), dessen Struktur durch das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform und durch Synthese bewiesen wurde. Auch bei der Reaktion von (1) mit Methanol, bei der p-Methoxyphenyl-methoxymethylsulfon gebildet wird, ist (2) als Zwischenstufe anzunehmen. Eine der Wolffschen Umlagerung analoge Bildung des Sulfens (4) konnte nicht beobachtet werden. / Tetrahedron Letters 1964, 543 / -Re. [Rd 970]

N-substituierte Diphenylketenimine (1) wurden durch Dehydratisierung der N-monosubstituierten Amide von C. L. Stevens und G. H. Singhal dargestellt. Als bestes Wasserabspaltungsmittel erwies sich ein 5- bis 10-facher Überschuß von P₂O₅ in Pyridin. Die Ausbeuten liegen meist über 70 %.

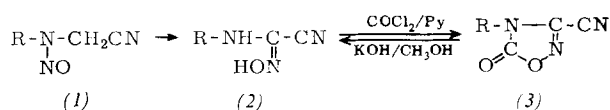

$$R = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3, \text{SO}_2\text{CH}_3, \text{Br}$$

Beim p-Nitrophenylketenimin ($R = NO_2$) versagt diese Methode; es wird aber durch Dehalogenierung des α -Chloriminochlorids erhalten. Amide entstehen aus Säurechloriden und Aminen; bei den S-haltigen Amiden wird zur Vermeidung von Nebenreaktionen besser folgender Weg eingeschlagen:



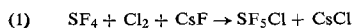
Durch reduktive Spaltung mit BH_4 und Methylierung mit CH_3J wird daraus das p-Thiomethylketenimin erhalten. / J. org. Chemistry 29, 34 (1964) / -Re. [Rd 973]

Über eine neuartige basenkatalysierte Umlagerung der Nitroso-Gruppe berichtete *H. U. Daeniker*. N-substituierte N-Nitrosoaminoacetonitrile (1) erleiden in methanolischer Lösung eine innere Umlagerung unter Bildung von α -Nitrosoaminoacetonitrilen (2). Wird die Nitrilgruppe von (1) durch andere aktivierende Reste ersetzt, dann findet keine analoge Umlagerung statt, sondern zum Teil Bildung Schiffscher Basen. Reaktion von (2) mit Phosgen in Pyridin führt zu 4-substituierten 3-Cyan-1,2,4-oxadiazolinon-Derivaten (3).

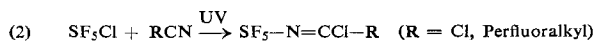


einer seltenen, schwer zugänglichen Verbindungsklasse. Beispiele für (2): R = Phenyl, Fp = 141–144°C (Zers.); R = p-Chlorphenyl, Fp = 151–153°C (Zers.); R = p-Methoxyphenyl, Fp = 157–158°C (Zers.); R = Methyl, Fp = 155 bis 157°C (Zers.); R = Butyl, Fp = 77–78°C. / *Helv. chim. Acta* 47, 33 (1964) / –Ma. [Rd 4]

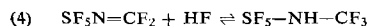
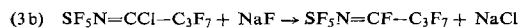
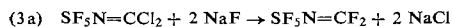
Schwefelchloridpentafluorid, SF₅Cl, stellen *C. W. Tullock, D. D. Coffman* und *E. L. Muetterties* in hoher Ausbeute aus Schwefeltetrafluorid, Chlor und Caesiumfluorid dar (Gl. 1). Intermediär bildet sich aus SF₄ und CsF offenbar CsSF₅, das



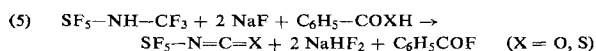
mit Cl₂ zu SF₅Cl weiter reagiert. SF₅Cl addiert sich bei UV-Bestrahlung an die C≡N-Dreifachbindung von Chlorcyan



und Perfluornitrilen (Gl. 2). Die entstehenden perhalogenierten Azomethine tauschen leicht Chlorid gegen Fluorid aus



(Gl. 3). Das perfluorierte Azomethin addiert HF unter Bildung des Amins (Gl. 4). Durch Umsetzung von SF₅-NH-CF₃ mit Benzoessäure oder Thiobenzoessäure und NaF erhält man Pentafluorschwefel-isocyanat bzw. -isothiocyanat (Gl. 5). Das Isothiocyanat kann auch aus SF₅N=CCl₂, H₂S und NaF dargestellt werden. Das Isocyanat addiert Benzylalkohol zum



Urethan. Pyridin katalysiert die Dimerisierung von SF₅N=CF₂ zu SF₅-N=CF-N(CF₃)-SF₅. Durch Erhitzen des Amins SF₅-NH-CF₃ mit KF auf 225 °C entsteht ein Isomeres des Azomethins, F₄S=N-CF₃. AgF₂ oxydiert SF₅-NH-CF₃ zum Hydrazin F₅S(CF₃)N-N(CF₃)SF₅. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 357 (1964) / -Ko. [Rd 979]

Das Problem der Informationsübertragung in der Chemie untersuchten *H. Erlenmeyer* und *H. Bartels* am Beispiel der Dünnschichtchromatographie. In Gegenwart von Dimethyl- oder Diäthylanilin gefälltes, aminfrei gewaschenes Silicagel adsorbiert Dimethyl- bzw. Diäthylanilin stärker als nicht vorbehandelte Gele [1]. Durch Messung der Adsorptionsisothermen ließ sich zeigen, daß auch Methyl- und Äthylorange von den mit Dimethyl- bzw. Diäthylanilin vorbehandelten Gelen (etwas) stärker gebunden werden. Offenbar genügt ein Teil der Dialkylanilin-Moleküle, die Dialkylamino-Gruppe, um das Silicagel so zu beeinflussen, daß es auch komplizierte Moleküle zu binden vermag, die diese Gruppe enthalten. / *Helv. chim. Acta* 47, 46 (1964) / -Kr. [Rd 3]

Über die Dehydratisierung von Alkoholen und Diolen in Dimethylsulfoxyd (DMSO) berichten *V. J. Traynelis* und Mitarbeiter. Bei längerem Erhitzen auf 190 °C entstehen je nach dem Mengenverhältnis Olefine oder Äther. Aus 1-Alkylcyclohexanolen bilden sich in Ausbeuten > 50 % vor allem 1-Alkyl-cycloalkene. Diole [HO(CH₂)_nOH (n = 6–8)] liefern cyclische Äther. Pinakole ergeben unter Umlagerung Ketone. Bei der Wasserabspaltung aus 1,3-Butandiol wird außerdem durch das DMSO Wasser abgespalten: Neben 2-Buten-1-ol (54 %) konnten 26 % Crotonaldehyd isoliert werden. Säureempfindliche Furane werden aus 1,4-Diketonen in Ausbeuten von etwa 60 % gewonnen. Die Wasserabspaltung verläuft wahrscheinlich über einen Carboniumionen-Mechanismus. Eine rein thermisch oder säurekatalysierte Eliminierung kann ausgeschlossen werden. Da in anderen hoch polaren Lösungsmitteln keine Wasserabspaltung erfolgt, wird ein spezifischer Lösungsmiteinfluß des DMSO angenommen. / *J. org. Chemistry* 29, 123 (1964) / -Re. [Rd 972]

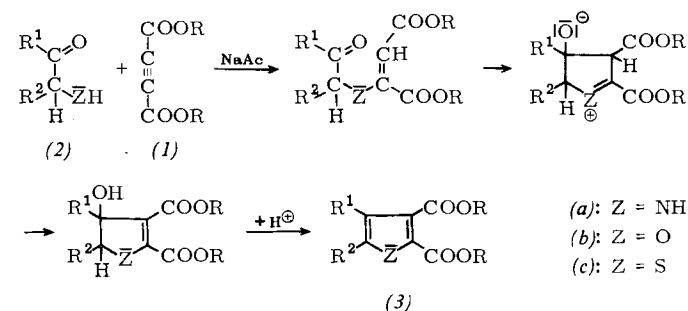
Den Mößbauer-Effekt von cis-trans-isomeren Eisenkomplexen untersuchten *R. H. Herber* und *R. G. Hayter*. Nach einer Hypothese von *Herber et al.* [2] läßt sich die Isomerieverschiebung eisenorganischer Verbindungen als additiver Molekül-

[1] *F. H. Dickey*, *J. physic. Chem.* 59, 695 (1955).

[2] *R. H. Herber, R. B. King u. G. K. Wertheim*, *Inorg. Chem.* 3, 101 (1964).

parameter behandeln. Wenn dies zutrifft, sollten Moleküle, deren Eisenatome die gleiche örtliche Anordnung der nächsten Nachbarn aufweisen, die gleiche Isomerieverschiebung zeigen, auch wenn die Verbindungen verschieden gebaut sind. Zur Prüfung wurden cis- und trans-[C₅H₅Fe(CO)P(C₆H₅)₂]₂ und cis- und trans-(C₅H₅Fe(CO)As(CH₃)₂)₂ gewählt, in welchen die beiden Eisenatome durch zwei Phosphor- bzw. Arsen-Brücken verbunden sind, während die CO-Gruppen endständig sind. Der Mößbauer-Effekt wurde bei 78 °K gemessen. Tatsächlich erwiesen sich die Isomerieverschiebungen der entsprechenden Isomeren innerhalb der Fehlergrenze als gleich. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 301 (1964) / -Ko. [Rd 980]

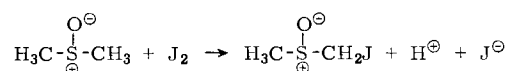
Eine allgemein anwendbare Synthese für Heterocyklen fanden *J. B. Hendrickson* und Mitarbeiter. In einer „Michael-Addition“ werden nucleophile Agentien an Acetylendicarbonsäureester (1) angelagert. Aus α-Aminoketonen (2a) und (1) werden Pyrrole (3a) mit reaktiven Estergruppen in α- und β-Stellung erhalten (Ausbeute 20 bis 80 %). Aus Benzoin (2b) und (1) wird 4,5-Diphenylfuran-2,3-carbonsäure-äthylester (3b) gewonnen. Die Reaktion mit Mercaptoaceton (2c) liefert 4-Hydroxy-5-acetylthiophen-2-carbonsäure-äthylester (3c) in 23-proz. Ausbeute. Folgender Reaktionsablauf wurde bewiesen:



/ *J. Amer. chem. Soc.* 86, 107 (1964) / -Re. [Rd 974]

Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der durch Alkoholdehydrogenase aus Hefe katalysierten Reaktion legten *B. Müller-Hill* und *K. Wallenfels* mit Hilfe der Aktivierungsenergie fest. In vielen Fällen ist die Umwandlung des Enzym-Substrat-Komplexes in den Enzym-Produkt-Komplex geschwindigkeitsbestimmend. Manchmal ist aber auch die Geschwindigkeit der Abdiffusion des Substrates oder Coenzymes vom Enzym für die Gesamtgeschwindigkeit maßgebend. Solche diffusionskontrollierten Prozesse sind durch niedrige Aktivierungsenergien charakterisiert. Die sehr niedrige Aktivierungsenergie, die für die Acetaldehyd-NADH-Reaktion oberhalb 20 °C gefunden wurde, läßt darauf schließen, daß in diesem Temperaturbereich die Abdiffusion von NAD geschwindigkeitsbestimmend wird. / *Biochem. Z.* 339, 338 (1964) / -Sch. [Rd 1]

Der spektroskopische Nachweis eines Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexes zwischen Dimethylsulfoxyd und Jod gelang *B. Musulin* und Mitarbeitern. Bei einem 100- bis 600-fachen Dimethylsulfoxyd-Überschuß wurde im UV-Spektrum eine neue Linie bei 297 mμ gefunden (ε_{max} (CCl₄) = 12000), die innerhalb von 7 Std. wieder verschwand. Aus dem analogen Verhalten der Lösung von J₂ in Aceton und den vergleichbaren Donorstärken der SO- und der CO-Gruppe wurde auf folgende Sekundärreaktion geschlossen:



/ *J. inorg. nuclear Chem.* 26, 239 (1964) / -Re. [Rd 976]