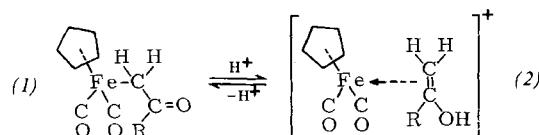


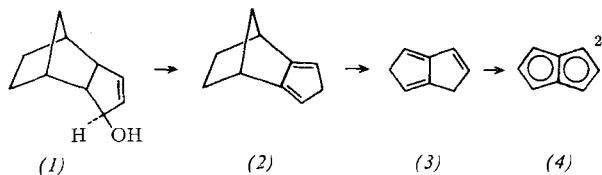
Dicarbonylcyclopentadienylloxalkyl-Fe-Komplexe (1), $C_5H_5Fe(CO)_2CH_2COR$, R = H oder CH_3 , synthetisierten J. K. P. Ariyaratne und M. L. H. Green aus Oxoalkylchloriden, z. B. Chloracetan, und $Na^+[C_5H_5(CO)_2]^-$ in Tetrahydrofuran (Ausbeute ca. 10%). Das Na-Salz wird aus Tetracarbonylcyclopentadienyldeisen erhalten. Die orangegelben Komplexe sind gegen atmosphärische Oxydation mäßig beständig,



in Petroläther mäßig, in Äther sehr leicht löslich. Sie geben mit HCl - oder HBr -Gas in Petroläther Kationen des Typs (2), $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_3OR]^+X^-$ (Ausbeute > 95%). Auf Grund der IR- und NMR-Spektren kommt den diamagnetischen Komplexen (2) eine Struktur mit einem Enolsystem zu. / J. chem. Soc. (London) 1964, 1 / -Ma. [Rd 983]

Der Stoffwechsel des Pyrens schließt die Überführung in Hydroxy-Derivate wie 1-Hydroxy-, 1,6- und 1,8-Dihydroxypyren sowie die Bildung von trans-4,5-Dihydro-4,5-dihydroxypyren (1) und eine Reihe von dessen Folgeprodukten ein, wie E. Boyland und P. Sims zeigen konnten. Durch Oxydation von Pyren mit Perbenzoësäure konnte 4,5-Dihydro-4,5-dihydroxypyren über das 4,5-Epoxyd erhalten werden und mit N-Acetyl-L-cystein zu N-Acetyl-S-(4,5-dihydro-4-hydroxy-5-pyrenyl)-L-cystein (2) umgesetzt werden. Dieses wurde auch aus Kaninchenerin nach Pyren-Versütterung isoliert. (2), das Cysteinylglycin- und Glutathion-Derivat sowie Glucuronsäure-Abkömmlinge des 1-Hydroxypyrens sind neben (1) in der Galle von Ratten nach Pyrengaben enthalten. / Biochem. J. 90, 391 (1964) / -De. [Rd 994]

Die Synthese des Pentalenyl-Dianions in Form von Dilithium-pentalenid beschreiben T. J. Katz, M. Rosenberger und R. K. O'Hara. Dihydrocyclopentadien gibt durch SeO_2 -Oxydation in Acetanhdyrid/Essigsäure und Verseifung 1-Hydroxy-5,6-dihydrodicyclopentadien (1), dessen Dehydratisierung über Al_2O_3 bei $320^\circ C$ das Dien (2), das bei Pyrolyse im N_2 -Strom ($575^\circ C$) Äthylen und Dihydropentalen (3), $K_p = 50-54^\circ C / 16$ Torr, liefert (Ausbeute 33%). (3) bildet in Tetrahydrofuran mit n-Butyllithium in Hexan eine gelbliche Lösung, die

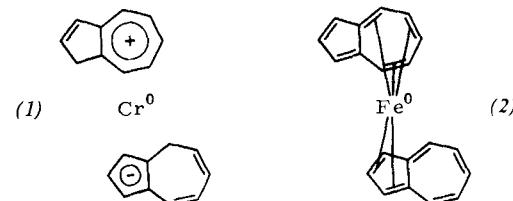


beim Abkühlen kristallines Dilithium-Salz des Pentalenyl-Dianions (4) abscheidet ($\lambda_{max} = 296 \text{ m}\mu$). Hydrierung von (3) [zurückgewonnen aus (4)] gibt cis-Bicyclo[3.3.0]octan. / J. Amer. chem. Soc. 86, 249 (1964) / -Ma. [Rd 981]

Die Triphenylblei-pseudohalogenide Triphenylbleilecyanid und -rhodanid synthetisierten H. J. Emeléus und P. R. Evans. Erstere wurde durch Einwirkung wässriger KCN -Lösung auf ätherisches Triphenylbleijodid erhalten und aus Äthanol umkristallisiert (Zers. $\approx 250^\circ C$, Ausbeute 96%). Triphenylblei-rhodanid entstand beim Kochen von Triphenylbleichlorid (nicht Jodid!) mit überschüssigem $KSCN$ in Äthanol (Zers. $\approx 230^\circ C$, Ausbeute 42%). Die Pb-Bestimmung wurde durch Oxydation mit flüssigem Brom zu $PbBr_2$, Überführung ins Chromat und Titration vorgenommen. / J. chem. Soc. (London) 1964, 510 / -Ma. [Rd 982]

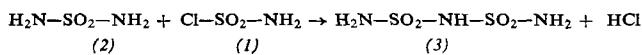
Einschlußverbindungen, die Makromoleküle enthalten, sind nach M. Farina, G. Allegra und G. Natta erhältlich. Das neue Wirtsmolekül trans-anti-trans-anti-trans-Perhydrotriphenyl wird mit der Substanz aus übersättigter Lösung abgeschieden oder mit der Substanz zusammengeschmolzen. Außer n-Heptan, Palmitin-, Stearin-, Undecylen-, Adipin- und Azelainsäure wurden Cetylalkohol, Polyäthylen (2000) und hochpolymere Polyäthylen, cis-1,4- und trans-1,4-Polybutadiene und Polyoxyäthylenglykol (Carbowax 1500) in Einschlußverbindungen übergeführt. Während z. B. trans-1,4-Polybutadien bei $127^\circ C$, die cis-Verbindung $< 0^\circ C$ schmilzt, besitzen die Einschlußverbindungen einen F_p von 183 bzw. $158^\circ C$. / J. Amer. chem. Soc. 84, 516 (1964) / -De. [Rd 995]

Di- π -azulenkomplexe des Chroms und des Eisens gewannen E. O. Fischer und Jörn Müller. Durch UV-Bestrahlung und anschließende Methanolysen bildet sich aus wasserfreiem $CrCl_3$ in Azulen/i-C₃H₇MgBr/O(C₂H₅)₂ das dunkelgrüne π -Azulenium-chrom(0)-azuleniat (1). Es ist sehr luftempfindlich, diamagnetisch, schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei $79,5-81^\circ C$ und sublimiert im Hochvakuum bei $75^\circ C$. Die Struktur wurde durch NMR- und IR-Spektrum sowie durch Hydrierung zu $CrC_{20}H_{24}$ bewiesen.



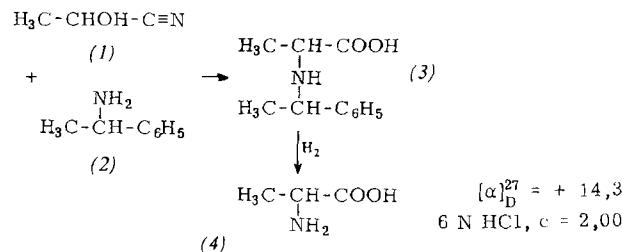
Das braunorange, diamagnetische Di- π -azulen-eisen(0) (2), ein unpolarer reiner Olefinkomplex, entsteht analog (1) aus $FeCl_3$. (2) schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei $\approx 146^\circ C$ und sublimiert bei $90-100^\circ C$ im Hochvakuum. Bei der Hydrierung entsteht $FeC_{20}H_{26}$; NMR- und IR-Spektren stehen ebenfalls mit Formel (2) in Einklang. / J. organometallic Chem. 1, 464 (1964) / -Kr. [Rd 97]

Untersuchungen zur Kenntnis des Sulfimid haben R. Appel und G. Berger ausgeführt. Man nimmt an, daß die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak über die Zwischenstufen Amidosulfonsäurechlorid, H_2N-SO_2Cl , und Sulfimid, $HNSO_2$, verläuft, wobei das letztere teils mit NH_3 zu Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$, teils unter Polymerisation zu polymeren Schwefelsäureamid-imiden und teils mit bereits gebildetem Sulfamid zu den gleichen Produkten reagiert, so daß im Endeffekt nur wenig Sulfamid entsteht. Zur Prüfung wurde freies Amidosulfonsäurechlorid mit Ammoniak umgesetzt, wobei die gleichen Produkte wie bei der Ammonolyse von SO_2Cl_2 entstanden. Bei der Einwirkung von Amidosulfonsäurechlorid (1) auf Sulfamid (2) entstand ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie Imidosulfamid (3).



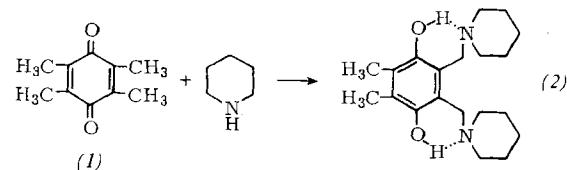
Umsetzung zwischen (1) und Pyridin in Benzol ergab die Dipyrindiniumsalze des Trisulfimids und des Tetrasulfimids. Versuche zur Darstellung des freien Trisulfimids aus dem Dipyrindiniumsalz verließen negativ. Hierzu wurde das Salz in Dimethylformamid oder flüssigem SO_2 gelöst und mit der wasserfreien H-Form des Kationenaustauschers Amberlite-IR-120 umgesetzt. Aus Dimethylformamid (DMF) wurde eine Verbindung aus 1 Mol Trisulfimid und 3 Mol DMF, $(HNSO_2)_3 \cdot 3 DMF$, erhalten. Aus flüssigem SO_2 erhielt man nur Imidosulfamid. / Z. anorg. allg. Chem. 327, 114 (1964) / -Ko. [Rd 99]

Eine neuartige stereospezifische Synthese optisch aktiver α -Aminosäuren beschrieben K. Harada und S. W. Fox. Racemisches Lactonitril (1) wurde zum Beispiel mit D-(–)- α -Methylbenzylamin (2) in Methanol bei 25 °C 48 Std. stehen gelassen. Das rohe Produkt (3) ergab nach katalytischer Hydrogenolyse in alkoholischer Lösung, Aufarbeitung und Reinigung optisch fast reines L-(+)-Alanin (4) in 17-proz.



Ausbeute. Der Reaktionsmechanismus ist unbekannt. Ähnliche Reaktionen könnten bei der Bildung optisch aktiver Verbindungen auf der primitiven Erde unter abiotischen Bedingungen möglich gewesen sein. / Naturwissenschaften 51, 106 (1964) / -Sch. [Rd 1000]

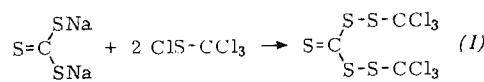
Seitenkettenaminierung tetraalkylierter p-Chinone fanden D. W. Cameron, P. M. Scott und Lord Todd bei der Umsetzung mit prim. und sek. Aminen. Beispielsweise gibt Durochinon (1) mit Piperidin nach 35 Std. bei Raumtemperatur mit 55 % Ausbeute 2,3-Dimethyl-5,6-bis(piperidinomethyl)chinol (2) ($F_p = 161\text{--}162^\circ\text{C}$), dessen Struktur durch Synthese bewiesen wurde. Bei längerer Einwirkungsdauer entstehen Methyltris(piperidinomethyl)-chinol ($F_p = 163,5\text{--}164,5^\circ\text{C}$) und Tetakis(piperidinomethyl)-chinol (Zers. ab 240 °C). Mit zunehmender Seitenkettenaminierung werden die Chinole gegenüber den Chinonen stabiler. Die Reaktion wird über ein o-Chinonmethid formuliert. Aminogruppen haben einen stark dirigierenden Einfluß auf die später eintretenden Aminogruppen und verlangsamen die Reaktion.



Durochinon wurde auch mit Morpholin und Cyclohexylamin umgesetzt, wobei die 2,3-Bismorpholinomethyl- bzw. 2,3-Biscyclohexylamino-5,6-dimethylchinole erhalten wurden. UV-, IR- und NMR-Spektren der Produkte bestätigen die Ergebnisse. / J. chem. Soc. (London) 1964, 42 / -W. [Rd 958]

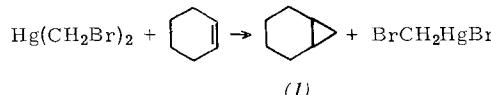
Die schnelle analytische Trennung der leichten Seltenen Erden (Lanthan bis Samarium sowie Yttrium) gelang C. Heininger und F. M. Lanzafame durch Ionenaustauscher-Papierchromatographie an rotierenden Scheiben. Die Lösung der Seltenen Erden wird 4 cm vom Mittelpunkt entfernt auf eine Scheibe (Durchmesser 35 cm) des Kationenaustauscherpapiers Amberlite SA-2 aufgetragen. Man läßt das Papier mit 1500 U/min rotieren, wobei man als Elutionsmittel Glykolsäure (0,3 bis 0,4 M, pH = 3,0 bis 4,5) mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min zufließen läßt. Nach 3 bis 6 min läßt man das Papier trocknen, besprüht mit einer 0,1-proz. Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol und entwickelt mit Ammoniak. Alle Kombinationen der leichten Seltenen Erden mit Ausnahme von Pr/Nd und Sm/Y können vollständig getrennt werden; Pr/Nd lassen sich nur teilweise trennen, während Sm/Y mit 0,4 M Milchsäure als Elutionsmittel getrennt werden können. / Analyt. chim. Acta 30, 148 (1964) / -Ko. [Rd 98]

Eine neue Thiophogensynthese fanden F. Fischer und R. Gottfried. Perchlormethylmercaptan in ätherischer Lösung reagiert bereits bei 0 °C mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumtrithiocarbonat zu Bis-(trichlormethylsulfenyl)-trithiocarbonat (1).



(1), ein rotes, zähes Öl, ist auch unter verminderter Druck nicht destillierbar, weil es sich zersetzt. Bei 130–190 °C entsteht aus (1) in 80-proz. Ausbeute (bezogen auf ClS-CCl₃) Thiophogen (1), das mit Arylmercaptanen wie Thiophogen reagiert, zeigt fungizide und insektizide Wirkungen. / Z. Chem. 4, 189 (1964) / -Kr. [Rd 95]

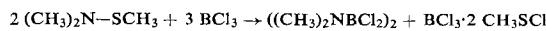
Eine CH₂-Übertragung von Halogenmethyl-Hg-Verbindungen auf Olefine beobachteten D. Seydel und M. A. Eisert. Reaktion von Hg(CH₂Br)₂ mit Cyclohexen in siedendem Benzol unter N₂ (8 Tage) gab in 74 % Ausbeute Bicyclo[4.1.0]-heptan (Norcaran) (1). BrCH₂HgBr/(C₆H₅)₂Hg reagierte mit Cyclohexen analog unter Bildung von Norcaran in 39 % Ausbeute und von 74 % Phenylquecksilber(II)-bromid. Intermediär entsteht möglicherweise das reaktionsfähigere



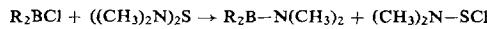
Hg(CH₂X)₂. Jodmethylquecksilber(II)jodid und Diphenyl-Hg lieferten Norcaran und Phenylquecksilber(II)-jodid in 64 bzw. 91 % Ausbeute. Die gute Zugänglichkeit von JCH₂HgJ ermöglicht die préparative Verwendung von Hg-Verbindungen als CH₂-Überträger. / J. Amer. chem. Soc. 86, 121 (1964) / -Ma. [Rd 984]

Nitryl- und Nitrosylpolyselenate erhielten G. Kempe, M. Lorenz und H. Thieme-Schneider. (NO₂)₂Se₃O₁₀ entsteht – unabhängig von den Mengenverhältnissen – aus N₂O₅ und SeO₃ in exothermer Reaktion in Nitromethan als langsam auskristallisierender Niederschlag. Aus SeO₃ und N₂O₃ in Nitromethan bildet sich sofort das ebenfalls schwerlösliche, farblose (NO₂)₂Se₂O₇. Es entsteht auch aus SeO₃ und N₂O₄. Aus dem System SeO₃/HNO₃ konnte das kristalline (NO₂)HSe₂O₇ isoliert werden, das sich in Nitromethan gut löst. Diese drei Verbindungen sind äußerst hygrokopisch und reagieren mit fast allen organischen Lösungsmitteln unter Feuererscheinung. Die Verbindungen sind aus Ionen aufgebaut. / Z. Chem. 4, 184 (1964) / -Kr. [Rd 96]

Die Reaktion zwischen Dialkylaminosulfanen und Borchloriden verläuft nach H. Nöth und G. Mikulaschek unter Spaltung einer Schwefel-Stickstoff-Bindung. Aus Dimethylamino-methylsulfan und BCl₃ entsteht bei –35 °C dimeres Dimethylamino-bordichlorid neben dem Addukt BCl₃·2CH₃SCl:



Mit Bis-(dimethylamino)-sulfan reagieren Dialkylborchloride unter Bildung von Dimethylamino-chlorsulfan:



Die zweite Dimethylamino-Gruppe am Schwefel läßt sich durch das Borchlorid selbst bei 80 °C nicht abspalten. Auch Tetramethylthionylamid reagiert mit Dipropylborchlorid nach



während Tetramethylsulfamid, ((CH₃)₂N)₂SO₂, nicht reagiert. / Chem. Ber. 97, 709 (1964) / -Ko. [Rd 100]