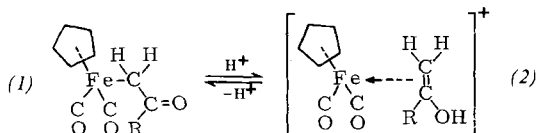


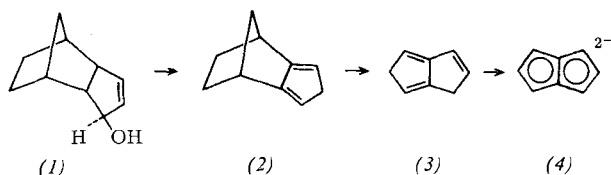
**Dicarbonylcyclopentadienyloxoalkyl-Fe-Komplexe (1)**,  $C_5H_5Fe(CO)_2CH_2COR$ ,  $R = H$  oder  $CH_3$ , synthetisierten *J. K. P. Ariyaratne* und *M. L. H. Green* aus Oxoalkylchloriden, z. B. Chloraceton, und  $Na^+[C_5H_5(CO)_2]^-$  in Tetrahydrofuran (Ausbeuten ca. 10 %). Das Na-Salz wird aus Tetracarbonyldicyclopentadienyldiisen 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 Perbenzoesäure 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 Kaninchenurin nach Pyren-Verfütterung 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 Acetanhydrid/Essigsäure und Verseifung 1-Hydroxy-5.6-dihydrocyclopentadien (1), dessen Dehydratisierung über  $Al_2O_3$  bei 320 °C das Dien (2), das bei Pyrolyse im  $N_2$ -Strom (575 °C) Äthylen und Dihydropentalen (3),  $K_p = 50-54$  °C/16 Torr, liefert (Ausbeute 33 %). (3) bildet in Tetrahydrofuran mit n-Butyllithium in Hexan eine gelbliche Lösung, die

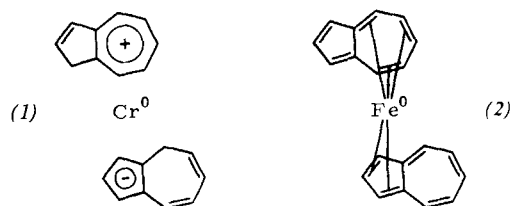


beim Abkühlen kristallines Dilithium-Salz des Pentalenyl-Dianions (4) abscheidet ( $\lambda_{max} = 296$  m $\mu$ ). Hydrierung von (3) [zurückgewonnen aus (4)] gibt cis-Bicyclo[3.3.0]octan. / *J. Amer. chem. Soc. 86, 249 (1964) / -Ma.* [Rd 981]

**Die Triphenylblei-pseudohalogenide Triphenylbleicyanid und -rhodanid** synthetisierten *H. J. Emeléus* und *P. R. Evans*. Ersteres wurde durch Einwirkung wäßriger KCN-Lösung auf ätherisches Triphenylbleijodid erhalten und aus Äthanol umkristallisiert (Zers.  $\approx 250$  °C, Ausbeute 96 %). Triphenylblei-rhodanid entstand beim Kochen von Triphenylbleichlorid (nicht Jodid!) mit überschüssigem KSCN in Äthanol (Zers.  $\approx 230$  °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]

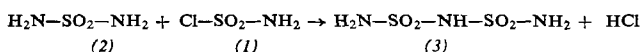
**Einschlußverbindungen, die Makromoleküle enthalten**, sind nach *M. Farina*, *G. Allegra* und *G. Natta* erhältlich. Das neue Wirtsmolekül trans-anti-trans-anti-trans-Perhydrotriphenylen wird mit der Substanz aus übersättigter Lösung abgeschieden oder mit der Substanz zusammengeschmolzen. Außer n-Heptan, Palmitin-, Stearin-, Undecylen-, Adipin- und Azelainsäure wurden Cetylalkohol, Polyäthylen (2000) und hochpolymere Polyäthylene, cis-1.4- und trans-1.4-Polybutadiene und Polyoxyäthylenglykol (Carbowax 1500) in Einschlußverbindungen übergeführt. Während z. B. trans-1.4-Polybutadien bei 127 °C, die cis-Verbindung < 0 °C schmilzt, besitzen die Einschlußverbindungen einen Fp von 183 bzw. 158 °C. / *J. Amer. chem. Soc. 84, 516 (1964) / -De.* [Rd 995]

**Di- $\pi$ -azulenkomplexe des Chroms und des Eisens** gewannen *E. O. Fischer* und *Jörn Müller*. Durch UV-Bestrahlung und anschließende Methanolyse bildet sich aus wasserfreiem  $CrCl_3$  in Azulen/ $i-C_3H_7MgBr/O(C_2H_5)_2$  das dunkelgrüne  $\pi$ -Azulenium-chrom(0)-azuleniat (1). Es ist sehr luftempfindlich, diamagnetisch, schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 79,5–81 °C und sublimiert im Hochvakuum bei 75 °C. Die Struktur wurde durch NMR- und IR-Spektrum sowie durch Hydrierung zu  $CrC_{20}H_{24}$  bewiesen.



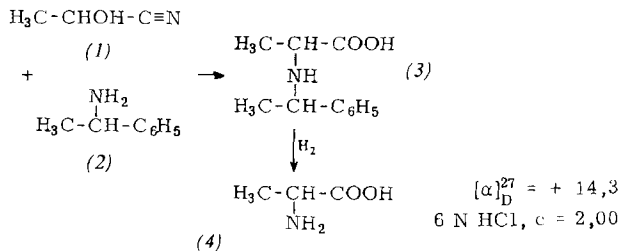
Das braunorange, diamagnetische Di- $\pi$ -azulen-eisen(0) (2), ein unpolarer reiner Olefinkomplex, entsteht analog (1) aus  $FeCl_3$ . (2) schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei  $\approx 146$  °C und sublimiert bei 90–100 °C im Hochvakuum. Bei der Hydrierung entsteht  $FeC_{20}H_{26}$ ; NMR- und IR-Spektren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

**Untersuchungen zur Kenntnis des Sulfimids** 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).



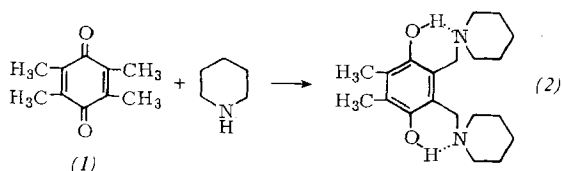
Umsetzung zwischen (1) und Pyridin in Benzol ergab die Dipyridiniumsalze des Trisulfimids und des Tetrasulfimids. Versuche zur Darstellung des freien Trisulfimids aus dem Dipyridiniumsalz verliefen negativ. Hierzu wurde das Salz in Dimethylformamid oder flüssigem  $SO_2$  gelöst und mit der wasserfreien H-Form des Kationenaustauschers Amberlite-IR-120 umgesetzt. Aus Dimethylformamid (DMF) wurde eine Verbindung aus 1 Mol Trisulfimid und 3 Mol DMF,  $(HNSO_2)_3 \cdot 3DMF$ , 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  $\alpha$ -Aminosäuren** beschrieben K. Harada und S. W. Fox. Racemisches Lactonitril (1) wurde zum Beispiel mit D-(-)- $\alpha$ -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]

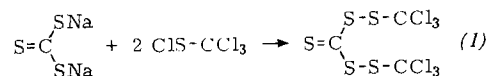
**Seitenkettenaminierung tetraalkylierter p-Chinone** fanden D. W. Cameron, P. M. Scott und Lord Todd bei der Umsetzung mit prim. und sek. Aminen. Beispielsweise gibt Durochinon (1) mit Piperidin nach 35 Std. bei Raumtemperatur mit 55 % Ausbeute 2,3-Dimethyl-5,6-bispiperidinomethylchinol (2) (Fp = 161–162°C), dessen Struktur durch Synthese bewiesen wurde. Bei längerer Einwirkungsdauer entstehen Methyltripiperidinomethyl-chinol (Fp = 163,5–164,5°C) und Tetra-kispiperidinomethyl-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]

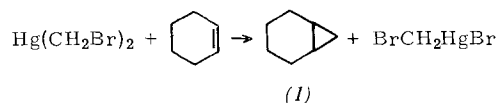
**Die schnelle analytische Trennung der leichten Seltenen Erden** (Lanthan bis Samarium sowie Yttrium) gelang C. Heininger und F. M. Lanzaferme durch Ionenaustauscher-Papierchromatographie an rotierenden Scheiben. Die Lösung der Seltenen Erden wird 4 cm vom Mittelpunkt entfernt auf eine Scheibe (Durchmesser 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 Thiophosgensynthese** 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 vermindertem Druck nicht destillierbar, weil es sich zersetzt. Bei 130–190°C entsteht aus (1) in 80-proz. Ausbeute (bezogen auf ClS-CCl<sub>3</sub>) Thiophosgen. (1), das mit Arylmercaptanen wie Thiophosgen reagiert, zeigt fungizide und insektizide Wirkungen. / Z. Chem. 4, 189 (1964) / -Kr. [Rd 95]

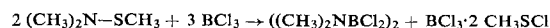
**Eine CH<sub>2</sub>-Übertragung von Halogenmethyl-Hg-Verbindungen auf Olefine** beobachteten D. Seyferth und M. A. Eisert. Reaktion von Hg(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub> mit Cyclohexen in siedendem Benzol unter N<sub>2</sub> (8 Tage) gab in 74 % Ausbeute Bicyclo[4.1.0]heptan (Norcaran) (1). BrCH<sub>2</sub>HgBr/(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg reagierte mit Cyclohexen analog unter Bildung von Norcaran in 39 % Ausbeute und von 74 % Phenylquecksilber(II)-bromid. Intermediär entsteht möglicherweise das reaktionsfähigere



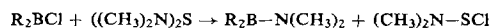
Hg(CH<sub>2</sub>X)<sub>2</sub>. Jodmethylquecksilber(II)jodid und Diphenyl-Hg lieferten Norcaran und Phenylquecksilber(II)-jodid in 64 bzw. 91 % Ausbeute. Die gute Zugänglichkeit von JCH<sub>2</sub>HgJ ermöglicht die präparative Verwendung von Hg-Verbindungen als CH<sub>2</sub>-Überträger. / J. Amer. chem. Soc. 86, 121 (1964) / -Ma. [Rd 984]

**Nitryl- und Nitrosylpolyselenate** erhielten G. Kempe, M. Lorenz und H. Thieme-Schneider. (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>10</sub> entsteht – unabhängig von den Mengenverhältnissen – aus N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und SeO<sub>3</sub> in exothermer Reaktion in Nitromethan als langsam auskristallisierender Niederschlag. Aus SeO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nitromethan bildet sich sofort das ebenfalls schwerlösliche, farblose (NO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Es entsteht auch aus SeO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aus dem System SeO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> konnte das kristalline (NO<sub>2</sub>)HSeO<sub>7</sub> isoliert werden, das sich in Nitromethan gut löst. Diese drei Verbindungen sind äußerst hygroskopisch 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 Dimethylaminomethylsulfan und BCl<sub>3</sub> entsteht bei –35°C dimeres Dimethylamino-bordichlorid neben dem Addukt BCl<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>SCI:



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, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, nicht reagiert. / Chem. Ber. 97, 709 (1964) / -Ko. [Rd 100]