

den, daß PGE₁ die von Norepinephrin beschleunigte Mobilisierung der Lipide blockiert. Der Glucose-Gehalt im Plasma sprach noch nahezu ungestört auf Epinephrin an.

Kürzlich wurde die Wirkung von PGE₁ auf den Gehalt des menschlichen Blutplasmas an freien Fettsäuren geprüft [46]. Intravenöse Einspritzung von PGE₁ erhöhte die Konzentration an freien Fettsäuren und Glycerin.

Spritzte man jedoch Norepinephrin und PGE₁ gemeinsam ein, so minderte das PGE₁ die von Norepinephrin bewirkte Erhöhung der Konzentration an freien Fettsäuren und Glycerin.

Eingegangen am 12. Oktober 1964 [A 446]

Übersetzt von Dr. H. F. Ebel, Heidelberg

[46] S. Bergström, L. A. Carlsson, L. G. Ekelund u. L. Orö, Biochem. J. 92, 42 P (1964).

ZUSCHRIFTEN

Photocycloaddition von Dihalogenmaleinsäureimiden und -anhydriden an Olefine und Acetylene [*]

Von Dr. H.-D. Scharf und Prof. Dr. F. Korte

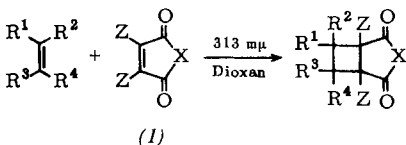
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.,
Schloß Birlinghoven (Siegburg)

Herrn Professor Rudolf Tschesche
zum 60. Geburtstag gewidmet

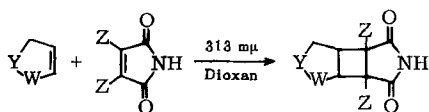
Die Imide und Anhydride der Dichlor- und Dibrommaleinsäure (1) lassen sich photochemisch in guten Ausbeuten an C-C-Doppel- und -Dreifachbindungen unter C₄-Ringbildung addieren. Die Reaktionen verlaufen bei Bestrahlung der Komponenten [2 Mol Olefin oder Acetylen pro Mol (1)] in Dioxanlösung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 302\text{--}313\text{ m}\mu$. Während (1) mit Z = Cl und X = O nur in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator [**] vollständig reagiert, werden die Reaktionen von (1) mit Z = Cl oder Br und X = NH durch Benzophenon nur wenig begünstigt.

Die Imidaddukte können nach der Bestrahlung durch Abdestillieren des Lösungsmittels direkt kristallin erhalten werden. Nur in einigen Fällen war die Reinigung durch Chromatographie an SiO₂ nötig. Die Anhydridaddukte wurden in Form der leichter zu handhabenden cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren isoliert, und diese nachträglich mit SOCl₂ wieder in die Anhydride übergeführt.

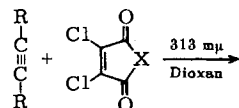
Wir haben auf diese Weise folgende Verbindungen synthetisiert:



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Z	X	Fp [°C] oder Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [1]
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	NH	153	95
H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	Cl	O	115/0,01 [2]	92
H	H	H	H	Br	O	104 [*]	96
H	H	H	C ₆ H ₁₃	Cl	NH	62–63	84
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	NH	303	42
CH ₃	CH ₃	H	COCH ₃	Cl	NH	174	25



Y	W	Z	Fp [°C]	Ausb. [%] [1]
SO ₂	CH ₂	Cl	zwei Isomere: 286 und 245	54
O	CO	Cl	283 (Zers.)	85 [3]
PO(OC ₂ H ₅)	CH ₂	Cl	281	65
CH ₂	PO(OC ₂ H ₅)	Cl	zwei Isomere: 296 und 281 [4]	60
CH ₂	CH ₂	Br	200	85



R	X	A	B	Fp [°C]	Ausb. [%] [1]
CO ₂ C ₂ H ₅	NH	—CO—NH—CO—		182	54
CH ₃	O	CO ₂ H	CO ₂ H [5]	213	73

Eingegangen am 28. November 1964 [Z 944]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] II. Mitteilung. — I. Mitteilung: H.-D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965).

[**] Nach G. O. Schenck et al., Naturwissenschaften 49, 36 (1962).

[1] Reinprodukt nach Bestrahlung von 0,1 Mol (1). Bestrahlungsdauer: 15–18 Std., Strahlungsquelle: Quecksilberbrenner HPK 125 W (Philips). Strahlungsleistung bei 302 mμ ca. 8×10^{-3} Mol Quanten/h, bei 313 mμ ca. $2,8 \times 10^{-2}$ Mol Quanten/h.

[2] $n_D^{20} = 1,4780$.

[3] Die Verbindung enthält ein Mol Dioxan.

[4] Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin: 252–260 °C.

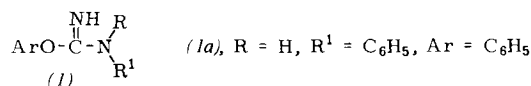
[5] Nach Hydrolyse.

Zur Addition von Aminen an Cyansäureester

Von Dr. E. Grigat und Dr. R. Pütter

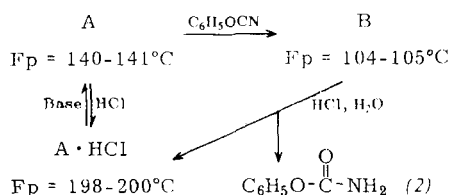
Wissenschaftliches Laboratorium der
Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken Bayer AG.,
Leverkusen

Martin et. al. [1] berichteten kürzlich über die Bildung von Isoharnstoffen (1) aus Phenylcyanat und Aminen. Dabei gaben sie für das Produkt (1a), das wir bereits früher beschrieben haben [2], einen Schmelzpunkt von 104–105 °C an, der von unserem Schmelzpunkt (140–141 °C) [3] erheblich abweicht.



Wir haben daher beide Verbindungen synthetisiert und fanden, daß die Zusammensetzung des Produktes von Martin et al. (Substanz B) der Bildung aus 2 Mol Phenylcyanat und 1 Mol Anilin entspricht, während sich das nach unserer Vorschrift [2] erhaltene Produkt (Substanz A) aus den Reaktionspartnern im Verhältnis 1:1 bildet. Außerdem läßt sich Substanz A mit weiterem Phenylcyanat in Substanz B überführen, und beim Behandeln von B mit wäßriger HCl entsteht das Hydrochlorid von A neben Carbamidsäurephenylester (2).

Damit dürfte sichergestellt sein, daß die von uns beschriebene Verbindung vom Fp = 140–141 °C der Isoharnstoff (1a) ist.



Die Bildung des 2:1-Additionsproduktes bei der von Martin et al. [1] angewendeten Arbeitsweise bestätigt unsere Beobachtung [2], daß freie primäre Amine (im Gegensatz zu ihren Salzen) 2 Mol Cyansäureester unter Bildung von Imino-bis-carbamidsäureestern addieren.

Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 961]

[1] D. Martin, H.-J. Herrmann, S. Rackow u. K. Nadolski, Angew. Chem. 77, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 73 (1965).

[2] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3027 (1964). Die Verbindung steht dort in der Tabelle auf S. 3032.

[3] Aus Ligroin Fp = 142–143 °C.

Über die Ammoniakate des Urantrichlorids und Urantetrachlorids

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dr. H. Knecht

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

UCl₃ und UCl₄ bilden mit gasförmigem NH₃ bei Raumtemperatur und mit flüssigem NH₃ unterhalb –34 °C Ammoniakate, deren Zusammensetzungen bei 22–23 °C und 760–790 Torr UCl₃·(6,8–6,9)NH₃ und UCl₄·(7,3–7,5)NH₃ betragen. Führt man die Reaktion in flüssigem NH₃ bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck aus, so erhält man nach dem Absieden des Ammoniaks beim UCl₃ ein Ammoniakat mit gleichem NH₃-Gehalt, während UCl₄ 9–10 Mol NH₃ aufgenommen hat.

Neben der Ammoniakatbildung tritt in flüssigem NH₃ geringfügige Ammonolyse ein (Absinken der Chlorwerte nach erschöpfender Extraktion auf 2,8 beim UCl₃ und auf 3,5 beim UCl₄).

Der isotherme Abbau der Ammoniakate im strömenden Stickstoff (70 ml/min) bei ≈20 °C führt zu UCl₃·3NH₃ und UCl₄·4NH₃, die beide bis etwa 45 °C stabil sind. Der Abbau bei höheren Temperaturen führt ohne erkennbare Zwischenstufen zu UCl₃·NH₃ und UCl₄·NH₃. Diese sind bis etwa 300 °C beständig. Oberhalb 350 °C zersetzen sie sich unter teilweiser ammonolytischer Spaltung.

Außer UCl₄·NH₃ sind alle Ammoniakate kristallin und besitzen charakteristische Röntgenspektren. Die als oberhalb Raumtemperatur beständig beschriebenen Ammoniakate UCl₄·12NH₃, UCl₄·8NH₃ [2], UCl₄·5NH₃ [3], UCl₄·3NH₃ [1,3] und UCl₄·2NH₃ [4] konnten nicht nachgewiesen werden.

Die höheren Ammoniakate des UCl₃ und UCl₄ absorbieren lebhaft CO₂, das mit einem Teil des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumcarbamat reagiert. Dieses tritt nicht als eigene Phase auf, sondern ist in die Gitter der höheren Ammoniakate ohne wesentliche Änderung der weiträumigen Strukturen eingebaut.

Ein Vergleich der „Ammoniakat-Carbamate“ mit den beim thermischen Abbau erhaltenen Ammoniakaten zeigt, daß nur der Teil an NH₃ mit CO₂ reagiert, der bei Raumtemperatur leicht abgegeben wird und der offenbar nur locker gebunden in großen Hohlräumen des Gitters sitzt. Es liegt daher nahe, in Analogie zu kristallwasserhaltigen Verbindungen auch bei den Ammoniakaten zwischen „Strukturammoniak“ und „Koordinationsammoniak“ zu unterscheiden. Da koordinativ gebundenes Ammoniak nicht in der beschriebenen

Weise mit CO₂ reagieren dürfte, kann mit Hilfe der CO₂-Reaktion Strukturammoniak erkannt und von Koordinationsammoniak unterschieden werden.

Eingegangen am 26. Februar 1965 [Z 937]

[1] W. Peters, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4826 (1909); Z. anorg. Chem. 77, 159 (1912).

[2] G. Beck, Z. anorg. allg. Chem. 206, 416 (1932).

[3] P. Spacu, Z. anorg. allg. Chem. 230, 181 (1936).

[4] J. Kalnins u. G. Gibson, J. inorg. nuclear Chem. 7, 55 (1958).

Protonenaktivität im 1,3-Dithiolium-System

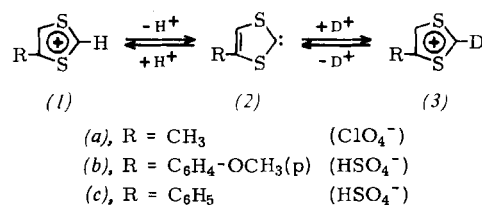
Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. H. Berger und Prof. Dr. A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

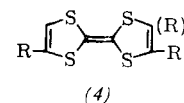
Die 1,3-Dithiolium-Kationen (1) [1] sind in 2-Stellung – wie die Thiazolium- [2], Oxazolium- [3] und Imidazolium-Analogen [4] – beträchtlich C–H-azid. In 60% (v/v) CF₃CO₂D/D₂O bei 34 ± 2 °C haben wir NMR-spektroskopisch folgende effektive Halbwertszeiten für den H/D-Austausch gemessen:

	Konz. [Mol/l]	t _{1/2} [min]	τ _{H(2)} (TMS = 10)
(1a)	1,85	166 ± 15	–1,12
(1b)	0,91	36 ± 5	–1,19
(1c)	0,91	34 ± 5	–1,31

Es fällt auf, daß mit abnehmender magnetischer Abschirmung der 2-Stellung die Halbwertszeiten kleiner werden. Im Einklang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht (1) ⇌ (2) nimmt die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit zunehmender Aktivität an CF₃CO₂D ab.



Bei der Einwirkung von überschüssigem N-Äthyl-diisopropylamin auf die in Acetonitril gelösten Säuren (1a)–(1c) bei 20 °C bilden sich momentan in Ausbeuten von 30–40% die 1,4,5,8-Tetrathiafulvalene (4a)–(4c) [5] als Gemische der beiden geometrischen Isomeren:



(4a): gelbe Nadeln (aus Äthanol), Fp = 96–100 °C; λ_{max} in Tetrahydrofuran: 453 mμ (ε = 180); 298 (7500); NMR in CS₂: 4,28 τ (2H, S); 7,97 (6H, S).

(4b): orange-gelbe Nadeln (aus Benzol/Äthanol), Fp = 254–256 °C; λ_{max} in Tetrahydrofuran: 392 mμ (ε = 5100); 332 (12100); 270 (22700).

(4c): orange-gelbe Nadeln (aus Benzol), Fp = 202–206 °C; λ_{max} in Tetrahydrofuran: 403 mμ (ε = 2700); 329 (9000); 259 (12100); NMR in CS₂: 3,61 τ (2H, S); 2,71 (10H, M).

Das Massenspektrum (Hitachi RMU-6A, Glaseinlaßsystem bei 120 °C; 2000 V Beschleunigungsspannung, 80 eV Elektronenenergie) der Dimethylverbindung (4a) zeigt neben der größten Spitze des Molekülions (m/e = 232) in vergleich-