

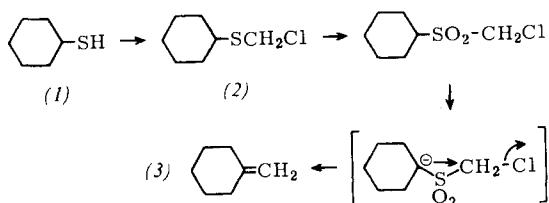
Schmelze von NaF/KF/LiF. Andererseits ist auch eine Lösung von Fluoriden in Schmelzen wie KCl/ZnCl₂ möglich. Aus CS₂ wurde so zum erstenmal CSF₂ in größeren Mengen hergestellt. Interessant ist, daß aus CSF₂ plastische Polymere entstehen können. Fluoride der Übergangsmetalle wurden auf zwei Wegen gewonnen: Einmal durch Fluorieren von Metallpulvern unter Druck mit elementarem Fluor, zum anderen durch Fluorieren

von Metallpulvern in der Wirbelschicht. Auf dem ersten Weg konnten erstmalig Chromhexafluorid, eine gelbe, sehr zersetzbare Verbindung, sowie Osmiumheptafluorid, das sehr zersetzblich und sehr hygroskopisch ist, dargestellt werden. Durch Fluorierung in der Wirbelschicht gelang es, nicht nur CrF₆, sondern auch ReF₇, MnF₄, PbF₄ und BiF₅ einfach und schnell zu gewinnen. Chrompulver gibt mit Fluorwasserstoff je nach den Reaktionsbedingungen reines CrF₂ oder reines CrF₃.

[VB 907]

RUNDSCHEAUF

Die Überführung von Thiolen in homologe Olefine mit endständiger Doppelbindung gibt L. A. Paquette an. Bei der Behandlung eines Thiols mit mindestens einem α -H-Atom, z. B. Cyclohexylthiol (1) oder 1-Hexanthiol mit Paraformaldehyd/HCl, werden in guten Ausbeuten die Chlormethylsulfide, z. B.



Chlormethylcyclohexylsulfid (2) (Ausbeute 90 %) bzw. Chlormethyl-n-hexylsulfid (71 %) gebildet. Diese gehen durch Oxydation mit m-Chlorperbenzoësäure in Chloroform in das Sulfon über, das durch Kochen mit 25-proz. wäßriger NaOH unter Rückfluß das Olefin liefert, z. B. Methylencyclohexan (3), $K_p = 88\text{--}92^\circ\text{C}$, (80 %) bzw. 1-Hepten (77,6 %). / J. Amer. chem. Soc. 86, 4383 (1964) / -Ma. [Rd 204]

Die quantitative Analyse von Schwefelhexafluorid und seinen Derivaten untersuchten G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid. Das chemisch besonders resistente SF₆ reagiert in flüssigem Ammoniak bereits bei -64°C mit metallischem Natrium. Eine Lösung von Natrium in 1,1-Diphenyläthylen/Glykoldimethyläther setzt sich bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten quantitativ mit SF₆ um.

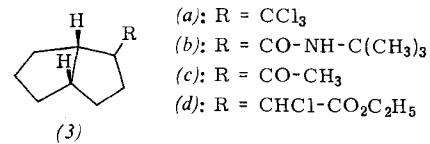
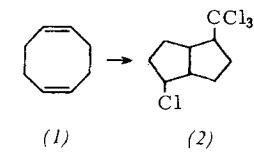


Über den Reaktionsablauf entwickeln die Autoren folgende Vorstellung: Zunächst nimmt das Diphenyläthylen ein Elektron vom Natrium auf; das entstehende „Diphenylradikal“ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\bar{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2]^{\ominus}$ gibt das Elektron an die SF₆-Molekül ab. Es wird in das energetisch verhältnismäßig tiefliegende freie 3d-Orbital des Schwefels eingebaut unter Bildung des instabilen SF₆⁻-Ions. Dieses Ion spaltet ein Fluorid-Ion ab, und das zurückbleibende SF₅-Radikal reagiert mit der „Natriumlösung“ weiter. / Inorg. Chem. 3, 1198 (1964) / -La. [Rd 188]

Transannulare, radikalisch verlaufende Cycloadditionen an cis-cis-1,5-Cyclooctadien (1) untersuchte erstmals R. Dowbenko (ionisch [1] oder über Carben-Stufen [2] ablaufende, zu bicyclischen Produkten führende Reaktionen in der Cyclooctanreihe sind bereits bekannt). Erhitzt man (1) mit CCl₄ unter Rückfluß und setzt eine geringe Menge Dibenzoylperoxyd zu, so entsteht das 1:1-Addukt (2), $K_p = 84\text{--}87^\circ\text{C}/0,1$ Torr (Ausb. 63 %). (2) bildet sich auch in mäßiger Ausbeute (33,5 %) bei UV-Bestrahlung einer Lösung von (1) in CCl₄, ferner in ionischer Reaktion (73-proz. Ausb.), wenn ein Gemisch von (1), CCl₄, Isopropanol und etwas FeCl₃ 2 Tage unter Rückfluß gekocht wird. Analoge Derivate (3) des Bi-

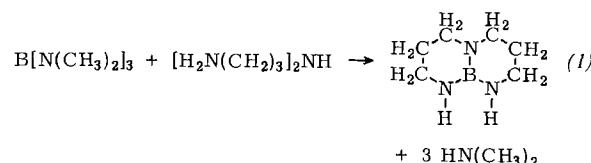
[1] C. A. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 4299 (1960).

[2] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 83, 3159 (1961).



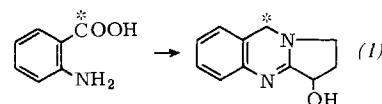
cyclo[3.3.0]octans (mit exo-cis-Konfiguration) bilden sich aus (1), z. B. mit CHCl₃ [(3a), 37-proz. Ausb., $K_p = 110$ bis $111^\circ\text{C}/9$ Torr], mit tert. Butylformamid [(3b), 51-proz. Ausb., $F_p = 134\text{--}135^\circ\text{C}$], mit Acetaldehyd [(3c), $K_p = 89^\circ\text{C}/10$ Torr] und mit Chloressigsäure-äthylester [(3d), $K_p = 70^\circ\text{C}/0,08$ Torr]. / Tetrahedron 20, 1843 (1964) / -Bi. [Rd 178]

1.4a.8.8a-Triazaboradecalin (1), ein neues bicyclisches bor-, stickstoff- und kohlenstoffhaltiges Ringsystem, beschreiben K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson. Es entsteht durch Transaminierung aus Tris-(dimethylamino)-boran und Bis-3-aminopropylamin (1:1) in verdünnter benzolischer Lösung mit 75 % Ausbeute; $F_p = 38\text{--}41^\circ\text{C}$.



Analog bilden sich 1,3,2-Diazaboracyclohexane oder -heptane aus Bis-(dimethylamino)-boranen und aliphatischen α,ω -Diaminen in inertnen Lösungsmitteln, z. B. Benzol. / Inorg. Chem. 3, 1077 (1964) / -La. [Rd 187]

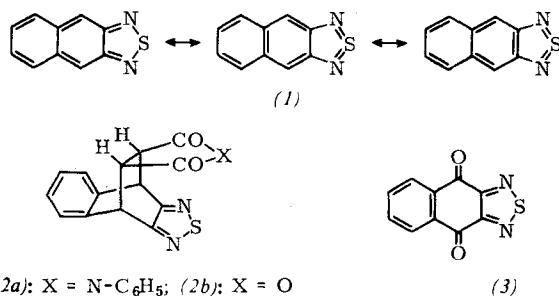
Den Einbau von Anthranilsäure in Peganin (Vasicin) (1), ein Chinazolinalkaloid, haben D. Gröger, S. Johne und K. Mothes durch [¹⁴COOH]-Anthranilsäure-Gabe an bewurzelte Blätter von *Adhatoda vasica* Nees untersucht. Das markierte C-Atom wurde in 4-Stellung gefunden; durch KMnO₄-Oxydation zu 4-Oxo-3,4-dihydrochinazolyl-3-essigsäure, Veresterung mit Diazomethan und Hydrolyse mit 20-proz. KOH läßt sich das



Alkaloid wieder zu (markierter) Anthranilsäure abbauen. Pyrrolidinochinazoline sind physiologisch aktiv: (1) ist ein Bronchoconstrictor, das 4-Oxo-Derivat ist ein Bronchodilator [1]. / Experientia 21, 13 (1965) / -De. [Rd 229]

[1] D. R. Mehta, J. S. Naravane u. R. M. Desai, J. org. Chemistry 28, 445 (1963).

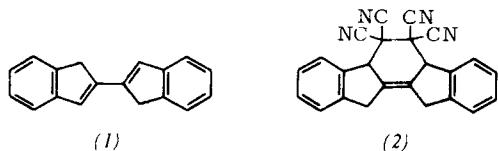
Über die Synthese von Naphtho[2.3-c]1.2.5-thiadiazol (1), einem sehr stabilen Anthracen-Analogen, berichten M. P. Cava und R. H. Schlesinger. Reaktion von 2,3-Diaminonaphthalin mit Thionylanilin in Pyridin bei 95 °C gab in 95-proz. Ausbeute das Thiazol (1), rotorange Nadeln vom Fp = 85 bis



86 °C, das mit N-Phenylmaleinsäureimid und Maleinsäureanhydrid Diels-Alder-Addukte (2a) bzw. (2b) liefert. Oxydation von (1) mit Na₂Cr₂O₇ in Eisessig führte zum orangen Chinon (3), Fp = 246 °C (Zers.), Ausbeute 46%. (1) verhält sich wie ein aromatisches System. / Tetrahedron Letters 1964, 3815 / -Ma.

[Rd 197]

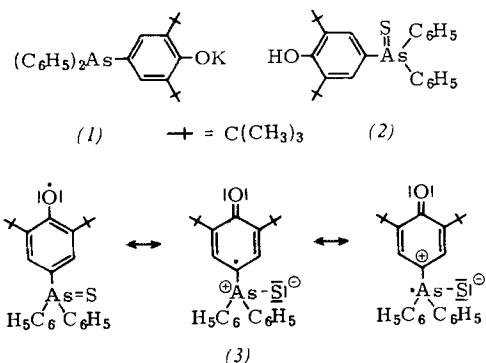
Über Synthese und Eigenschaften von 2,2'-Biindenyl (1) berichten W. Lüttke und J. Grussdorf. Während die Dimerisierung von 2-Brominden mit Cu- oder Ag-Pulver oder mit Alkalimetallen mißlingt, kann die Grignard-Verbindung 2-Indenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran mit ätherischer CuCl₂-Lösung durch Erhitzen in 2,2'-Biindenyl übergeführt werden.



Fp = 242–243 °C. Katalytische Hydrierung von (1) gibt 2,2'-Biindanyl, Fp = 165–166,5 °C. Das Dienssystem von (1) reagiert mit Tetracyanäthylen zu (2), Zers. 180 °C. Aus dem UV-Spektrum wird geschlossen, daß (1) wahrscheinlich in der s-trans-Form vorliegt. / Chem. Ber. 98, 140 (1965) / -Ma.

[Rd 198]

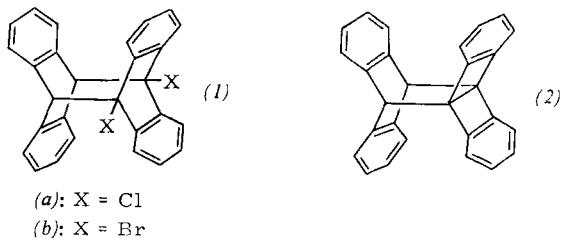
Ein mesomeres Arsenradikal synthetisierten E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier und K. Scheffler durch Reaktion von Diphenylarsin-Kalium mit 4-Jod-2,6-di-tert.butylphenol zu (1), Hydrolyse und Umsetzung mit Schwefel zum Sulfid (2) und Dehydrierung von (2) mit PbO₂ oder Kaliumhexacyanoferrat(III) in Benzol. Das Radikal (3) bildet hellgrüne Lösungen, die bald nach hellbraun umschlagen.



Das ESR-Spektrum zeigt 4 Triplets. Das Einzelelektron steht demgemäß mit den Metaprotonen des Aroxylrestes und dem Arsenkern in Wechselwirkung. Analoge Phosphorradikale sind bekannt. / Z. Naturforsch. 19b, 1079 (1964) / -Ma.

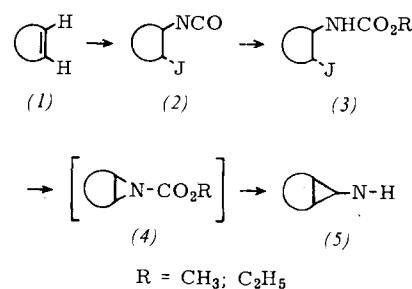
[Rd 202]

Ein Derivat des „Dewar“-Anthracens erhielten D. E. Applequist und R. Searle. Zunächst wurden Anthracen und 9,10-Dichloranthracen sechs Tage in Benzol unter N₂ bestrahlt. Man erhielt das erwartete 9,10-Dichlordianthracen (1a), Fp = 199–200 °C (Zers.), Ausbeute bis 61 %. Bei der Umsetzung (69 °C, 12 Std.) von (1a) in Benzol/Äther-Suspension mit Triphenylmethylnatrium entstand 9,10-Dehydrodianthracen (2), der gewünschte Abkömmling eines „Dewar“-Anthracens, in Ausbeuten bis 26 %.



Die UV-Absorption bei $\lambda_{\max} = 269,3; 275,1; 283,7$ mit $\epsilon = 4170; 4060$ bzw. 3020 war mit Struktur (2) in Einklang. (2), Fp = 338–342 °C (Zers.), ließ sich aus Xylool umkristallisieren und bei 180 °C/0,1 Torr sublimieren. Bromierung lieferte (1b). Die Valenzisomerisierung des Elektronensystems [(2), rechte Molekelhälfte] in eine anthracenartige Verteilung wird durch die besondere Geometrie der verbrückten Struktur verhindert. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1389 (1964) / -Eb. [Rd 193]

Aziridine aus cyclischen Olefinen synthetisierten auf eine neue Weise A. Hassner und C. Heathcock. Cyclische Olefine (1) addieren stereospezifisch Jodisocyanat, wenn sie, in Äther gelöst (0,1 Mol), mit Silbercyanat (0,13 Mol) und festem Jod (0,1 Mol) unter Eiskühlung umgesetzt werden. Die trans-2-Jodisocyanate (2) lassen sich, ohne isoliert zu werden, mit Methanol oder Äthanol in die trans-2-Jod-carbaminsäureester (3) überführen. Ringschluß mit ca. 1 M methanolischer KOH-Lösung bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur liefert [unter Hydrolyse und Decarboxylierung der nicht isolierten Verbindungen (4)] die Aziridine (5).



Beispiele: Cyclohexen → 1,2-Iminocyclohexan (Ausb. 40 % [*]); Inden → 1,2-Iminoindan (36 % [*]); 1,2-Dihydronaphthalin → 1,2-Imino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, Fp = 51–53 °C (54 %); 2-Cholesten → 2β,3β-Iminocholestan (70 %); Styrol → 2-Phenylaziridin (38 %). Die Gesamtausbeuten sind bei dieser Reaktionsfolge höher als bei der Cyclisierung analoger 2-Jodaminsalze, 2-Aminoalkohole oder der schwer zugänglichen 2-Halogenamine. / Tetrahedron 20, 1037 (1964) / -Bi. [Rd 179]

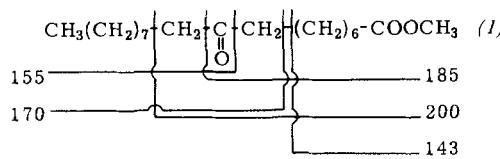
Äthinylschwefelpentafluorid, F₅S-C≡CH (Kp = 6 °C), synthetisierten F. W. Hoover und D. D. Coffman durch thermische Anlagerung von Schwefelchlorid-pentafluorid an Acetylen und intermediäres Bromieren (Zwischenprodukte: trans-F₅S-CH=CHCl, F₅S-CHBr-CHBrCl, cis- und trans-F₅S-CBr=CHCl). Über diese Produkte konnten weitere Derivate gewonnen werden: F₅S-CHBr-CH₂Br, F₅S-CBr₂-CH₂Br, F₅S-CH₂-CH(OCH₃)₂, F₅S-CH₂-CH(OCOCH₃)₂ und F₅S-CBr = CH₂. Diazomethan lagert sich in Äther bei 0 °C an F₅S-C≡CH zu isomeren F₅S-substituierten Pyrazolen.

[*] Als Phenylharnstoff-Derivat isoliert.

an. Butadien und Dimethylbutadien beispielsweise gehen mit $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}$ Diels-Alder-Reaktionen zu substituierten 1,4-Cyclohexadienen ein, welche man zu F_5S -substituierten Benzolderivaten dehydrieren kann. / J. org. Chemistry 29, 3567 (1964) / -Jg.

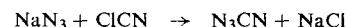
[Rd 241]

Die massenspektrometrische Lokalisierung der Doppelbindung in einer olefinischen Kette gelang G. W. Kenner und E. Stenhagen: Das Olefin wurde mit Monoperphthalsäure in das Epoxid umgewandelt und mit NaJ zu einem Gemisch zweier Ketone isomerisiert. Dazu wurden 5 mg Epoxyd in 2 ml DMF/2 ml CH_3J mit 40 mg NaJ erhitzt. Jedes Keton lieferte im Massenspektrum die Fragmente der α -Spaltung ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^\oplus$ und $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^\oplus$) und der β -Spaltung ($[\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2]^\oplus$ und $[\text{R}'-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2]^\oplus$) sowie gelegentlich noch ein ebenfalls aus einer β -Spaltung hervorgehendes Fragment vom Typ RCH_2^\oplus . Aus Ölsäuremethylester wurden mit Monoperphthalsäure und NaJ 9-Oxo-octadecansäure-methylester (1) und 10-Oxo-octadecansäure-methylester (2) erhalten. Die Fragmentierung von (1) zeigt das nachstehende Schema:

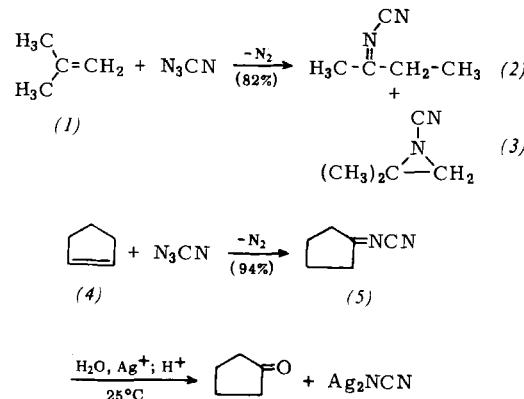


Fünf analoge Massen-Signale wurden aus (2) erhalten. Insgesamt sind also zehn Fragmente für das Gemisch (1)/(2) und damit für Ölsäuremethylester charakteristisch. Das gleiche Massenspektrum erhielt man aus Elaidinsäuremethylester. Die Massenzahlen sind nur mit einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 vereinbar. Das Verfahren hat sich bisher an langkettigen Estern mit einer Doppelbindung bewährt. — Acta chem. scand. 18, 1551 (1964) / -Eb. [Rd 239]

Die Synthese von Cyanazid in nahezu quantitativer Ausbeute gelang F. D. Marsh und M. E. Hermes durch Reaktion von NaN_3 mit Chlorcyan in aprotischen Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril, bei Raumtemperatur:



Cyanazid ist ein farbloses Öl, das bei mechanischem oder thermischem Schock detoniert, aber in Lösung relativ sicher zu handhaben ist. Es verhält sich wie ein äußerst reaktionsfähiges organisches Azid. H_2S reduziert es zu Cyanamid (Ausbeute 80%), Triphenylphosphin bildet N-Cyantriphenylphosphinimid, $\text{Fp} = 193-195^\circ\text{C}$, 88%. Mit Olefinen, z. B. (1) oder (4), werden bei $0-35^\circ\text{C}$ Alkylidencyanamide wie (2) oder (5) und/oder N-Cyanaziridine (3) gebildet. Alkyldencyanamide lassen sich bei Raumtemperatur in Gegenwart von



Ag^+ -Ionen mit wässriger Säure rasch zu Ketonen hydrolysieren. Die neue allgemeine Ketonsynthese verläuft ohne Umlagerung. / J. Amer. chem. Soc. 86, 4506 (1964) / -Ma. [Rd 206]

LITERATUR

Advances in Heterocyclic Chemistry, Band 2. Herausgeg. von A. R. Katritzky unter Mitarb. von A. J. Boulton und J. Lagowski. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XI, 458 S., zahlr. Tab., geb. £ 14.-.

Die Aufsätze des vorliegenden 2. Bandes können in folgende Gruppen zusammengefaßt werden:

1. Gleichgewichtsfragen: Prototrope Tautomerien fünfgliedriger Ringe mit einem Heteroatom (25 S.), fünfgliedriger Ringe mit zwei und mehr Heteroatomen (55 S.) (A. R. Katritzky und J. M. Lagowski).
2. Reaktionen an heterocyclischen Systemen: Radikal-Substitutionen heteroaromatischer Verbindungen (48 S.) (R. O. C. Norman und G. K. Radda); Reaktionen von Diazomethan mit heterocyclischen Verbindungen (42 S.) (R. Gompper).
3. Reaktionen an einzelnen Systemen: Einwirkung von Metalkatalysatoren auf Pyridine (25 S.) (G. M. Badger und W. H. F. Sasse); Säurekatalysierte Polymerisation vom Pyrrolen und Indolen (24 S.) (G. F. Smith).
4. Neue Ringsysteme: Dreigliedrige Ringe mit zwei Heteroatomen (48 S.) (E. Schmitz).

5. Fortschrittsberichte über Einzelsysteme: Fortschritte in der Chinoxalin-Chemie (41 S.) (G. W. H. Cheeseman); 1,3-Oxazin-Derivate (33 S.) (Z. Eckstein und T. Urnabski); Zum Stand der Selenazol-Chemie (21 S.) (E. Bulka); Neue Entwicklungen in der Isoxazol-Chemie (58 S.) (N. K. Kochetkov und S. D. Sokolov).

Die Abhandlungen vermitteln durchweg den Eindruck von Vollständigkeit und Sachkenntnis. Von besonderer Wichtigkeit sind Aufsätze der 1. und 2. Kategorie, da naturgemäß Mo-

nographienreihen wie die von Elderfield und Weissberger solche Betrachtungen nicht bringen. Wie schwierig freilich eine Behandlung über das nur Registrierbare hinaus heute noch ist, zeigen die Bemühungen von R. Gompper. Die Kapitel über die Tautomerien (als Fortsetzung von Band 1) belegen klar die Überlegenheit der modernen physikalischen Methoden und die Fragwürdigkeit von Rückschlüssen aus chemischen Befunden. Bei den Fortschrittsberichten vermißt der Leser meist exakte Angaben über den referierten Zeitabschnitt. Ein zu weites Ausholen dürfte hier übrigens in den meisten Fällen überflüssig sein, ebenso ein ausführliches Behandeln — wie im Kapitel über Radikalreaktionen — von analogen Vorgängen bei den Homocyclen. Auf jeden Fall sollten aber frühere Übersichten zitiert werden; z. B. werden 1,3-Oxazine im „Elderfield“, Bd. 6, immerhin auf 17 Seiten behandelt!

Die Anordnung, die Gestaltung von Formeln und Bildern und die Bezeichnung sind klar; sie orientieren auch den Eiligen. Der Band ist jedem, der sich forschend mit der Chemie der Heterocyclen befaßt, zu empfehlen. J. Goerdeler [NB 301]

Advances in Organometallic Chemistry, Band 1. Herausgeg. von F. G. A. Stone und R. West. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XI, 334 S., 10 Abb., 44 Tab., geb. £ 4.4.0.

Das exponentielle Ansteigen der Veröffentlichungen auf metallorganischem Gebiet macht zusammenfassende Fortschrittsberichte für Fachgenossen und Außenstehende gleichermaßen unentbehrlich. F. G. A. Stone und R. West haben