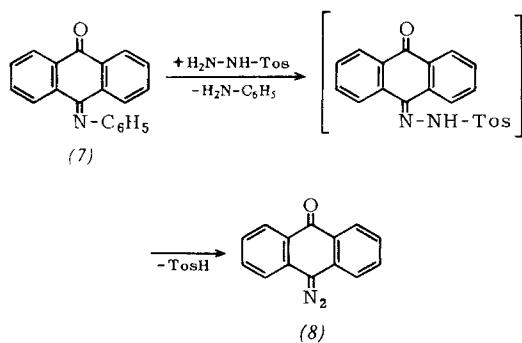
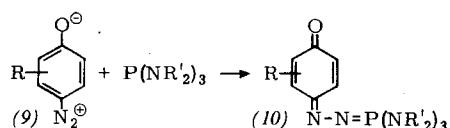


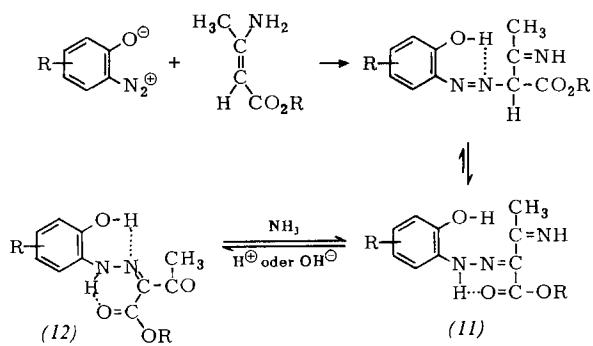
Die Reaktion von Anthrachinon-anil (7) mit Tosylhydrazid führt glatt zu Diazo-anthrachinon (8). Die direkte Umsetzung von Anthrachinon mit Tosylhydrazid ist nicht möglich.



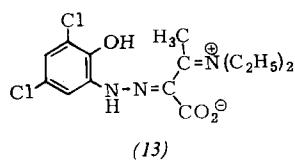
p-Chinondiazide (9) ergeben in Analogie zu den o-Chinondiaziden<sup>[1]</sup> mit Triaminophosphinen die bisher unbekannten, thermisch und hydrolytisch stabilen p-Chinon-triaminophosphazine (10).



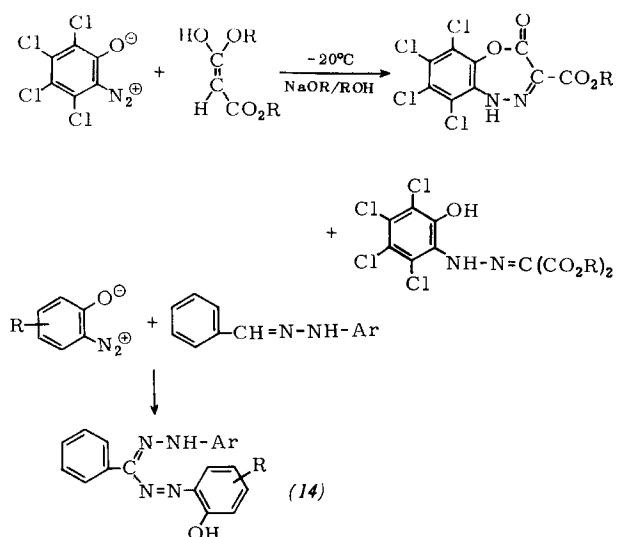
Enamine reagieren im Gegensatz zu Ketenen mit o-Chinondiaziden nicht unter Bildung von Oxadiazepinen, sondern kuppeln unter Bildung von o-Hydroxyphenylhydrazenen oder o-Hydroxyazo-Verbindungen. Mit  $\beta$ -Amino-crotonsäureester und seinen N-Monoalkyl-Derivaten entstehen o-Hydroxyarylhydrazone (11) des Imino-2-oxobuttersäureesters. Durch saure Hydrolyse werden diese in die o-Hydroxyarylhydrazone (12) des 2,3-Dioxobuttersäureesters gespalten. Die Hydrolyseprodukte lassen sich in vielen Fällen auch durch Kupplung von o-Chinondiaziden mit Acetessigester gewinnen.



N-Dialkyl-Derivate des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters kuppeln nur in sodaalkalischer Lösung mit o-Chinondiaziden, wobei der Ester zur Säure versetzt wird und ein Betain (13) entsteht.



In bestimmten Fällen lässt sich Na-Malonester, der als verkapptes Ketenderivat aufgefaßt werden kann, an o-Chinondiazide anlagern, z. B.:



Mit Aldehyd-arylhydrazenen kuppeln o-Chinondiazide zu hydroxylierten Formazanen (14), die als Indikatoren wirken und mit Schwermetallionen beständige Komplexe bilden.

[VB 960]

# Pulsradiolytische Untersuchungen über chemische Reaktionen freier Elektronen und freier Radikale in wässriger Lösung

A. Henglein, Berlin

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim, am 3. November 1965

Durch Pulsradiolyse (Impulse mit  $10^{-6}$  sec Dauer) mit energiereichen Elektronen lassen sich Reaktionen von OH-Radikalen und hydratisierten Elektronen, die durch die Zersetzung des Wassers erzeugt werden, verfolgen, indem man die Absorption des hydratisierten Elektrons bei 7200 Å unmittelbar nach dem Strahlungsimpuls als Funktion der Zeit oszillographisch registriert oder die Absorptionspektren der Reaktionsprodukte aufnimmt.

Das hydratisierte Elektron reagiert mit Tetranitromethan in bimolekularer, diffusionskontrollierter Reaktion; die Geschwindigkeitskonstante beträgt  $6,0 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Bei der Reaktion wird das Anion des aci-Nitroforms gebildet. Durch gleichzeitige Beobachtung des Verschwindens der Absorption des hydratisierten Elektrons und des Erscheinens der Nitroform-Absorption konnte der Extinktionskoeffizient des Elektrons im Wasser präzise zu  $\epsilon 7200 \text{ A} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmt werden.

Nitromethan reagiert mit dem hydratisierten Elektron zum Anion  $\text{CH}_3\text{NO}_2^-$ . Dies ist ein Beispiel für die erste Reduktionsstufe einer aliphatischen Nitroverbindung. Das Anion absorbiert bei 2700 Å ( $\epsilon = 2800 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und reagiert nach einer Reaktion zweiter Ordnung weiter. In saurer Lö-

sung wird die undissozierte Radikalsäure  $\text{CH}_3\text{N}^{\cdot}\text{OH}$  gebildet ( $\text{pK} = 4,5$ ), deren charakteristisches Spektrum ebenfalls aufgenommen wurde. ( $\lambda_{\text{max}} = 2500 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 1,6 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Zwei Reaktionen dieser Radikalsäure oder ihres Anions sind z. B. die Ladungsübertragung an Tetra-nitromethan ( $k = 1,2 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) und die Reaktion mit Sauerstoff.

Das solvatisierte Elektron reagiert mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung diffusionskontrolliert, d. h. ohne Aktivierungsenergie, obgleich die Reaktion in der Gasphase eine Energieschwelle von 1,6 eV hat. Die schnelle Reaktion in

[1] W. Ried u. K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 681, 45 (1965).

Lösung wird auf Solvatationseffekte zurückgeführt. Die Hydratationswärme des Elektrons ist wesentlich kleiner als die eines schweren negativen Ions. Aus den reaktionskinetischen Daten wird geschlossen, daß in der Solvationsenergie-Verteilung des hydratisierten Elektrons Werte unterhalb 2,0 eV am häufigsten vorhanden sind, was mit Berechnungen aus dem Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons übereinstimmt.

Die Reaktion der Katalase mit dem OH-Radikal ist exakt diffusionskontrolliert. Dies ergab ein Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstante von  $8,3 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  mit der nach der Smoluchowski-Gleichung<sup>[11]</sup> errechneten; dazu wurde der aus Diffusionsmessungen bekannte Radius

[1] M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. B 42, 129 (1918).

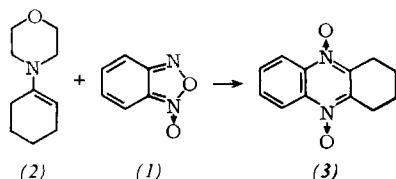
der Katalase und der Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers (der gleich dem Diffusionskoeffizienten des OH-Radikals gesetzt wird) herangezogen. Die Reaktion OH + Katalase ist diffusionskontrolliert, obgleich 30 % der Aminosäuren der Katalase im isolierten Zustand mit OH nicht diffusionskontrolliert reagieren. Das Ergebnis wird hinsichtlich der Theorie von Noyes<sup>[2]</sup> über die Wahrscheinlichkeit von Wiederbegegnungen bei diffusionskontrollierten Reaktionen diskutiert. Es wird vorausgesagt, daß sich Makromoleküle mit niedermolekularen Radikalen diffusionskontrolliert umsetzen können, selbst wenn die Grundeinheit im isolierten Zustand zwar schnell, aber nicht völlig diffusionskontrolliert reagiert.

[VB 963]

[2] R. M. Noyes, J. chem. Physics 22, 1349 (1954).

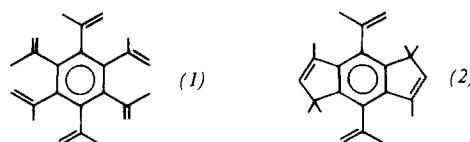
## RUNDSCHEAUF

Eine neue Synthese von Chinoxalin-di-N-oxiden aus Enaminen und Benzofurazan-N-oxid (1) beschreiben M. J. Haddadin und C. H. Issidorides. Zusatz von 1-Morpholinocyclohex-1-en (2) zu einer warmen methanolischen Lösung von (1) gibt in 48-proz. Ausbeute 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin-di-N-oxid (3),  $\text{Fp} = 185^\circ\text{C}$  (Zers.). Enamine von Cyclopentanon, Acetophenon und Cholestan-3-on bilden mit (1) analoge Verbin-



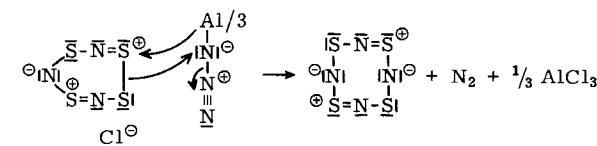
dungen mit den Schmelzpunkten  $182^\circ\text{C}$  (Zers.),  $210^\circ\text{C}$  bzw.  $208^\circ\text{C}$ . / Tetrahedron Letters 1965, 3253 / -Ma. [Rd 387]

Hexaisopropenylbenzol (1), ein reaktionsträges Polyolefin, beschreiben E. M. Arnett, J. M. Bollinger und J. C. Sanda. Die Verbindung (1), von der man eine große Reaktionsfähigkeit erwarten sollte, ist gegen Doppelbindungsreagentien, auch gegen sehr aktive, fast inert. (1) wurde aus Diisopropenylacetylen und Dikobaltoctacarbonyl durch Erhitzen in siedendem Skellysolve C mit 4 % Ausbeute erhalten;  $\text{Fp} = 260-263^\circ\text{C}$ . (1) ist nicht katalytisch hydrierbar, reagiert nicht mit Tetracyanäthylen und wird nur bei längerem Stehen mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  geringfügig substituiert. (1) ist empfindlich gegen starke Säuren und photolysiert leicht. Konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$



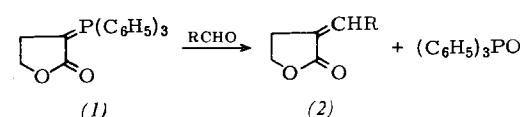
führt (1) in ein orangefarbenes Carbonium-Ion über, das bei Baseneinwirkung ein Isomeres liefert, dem vielleicht die Konstitution (2) zukommt. Der überraschende Mangel an Reaktionsfähigkeit von (1) läßt sich durch gegenseitige Abschirmung benachbarter Isopropenylgruppen deuten. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2050 (1965) / -Ma. [Rd 359]

Eine Ringerweiterung des Thiotriithiazyl-Kations  $[\text{S}_4\text{N}_3]^\oplus$ , eines ebenen 7-gliedrigen Ringsystems, in das 8-gliedrige Käfigsystem des Schwefelstickstoffs,  $\text{S}_4\text{N}_4$ , gelang M. Becke-Goehring und G. Magin. Beim Eintragen von  $\text{S}_4\text{N}_3^\oplus\text{Cl}^\ominus$  in eine Lösung von Al-Azid in Tetrahydrofuran setzt  $\text{N}_2$ -Entwicklung ein, die man bei  $40-50^\circ\text{C}$  beendet. Aus dem Filtrat



läßt sich durch Eindampfen und Benzolextraktion  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit 85-90 % Ausbeute isolieren. Mit  $\text{LiN}_3$  in Acetonitril beträgt die Ausbeute ca. 70 %. / Z. Naturforsch. 20b, 493 (1965) / -Ma. [Rd 358]

Substituierte  $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -butyrolactone (2) durch Wittig-Reaktion synthetisierten H. Zimmer und T. Pampalone.  $\alpha$ -Benzylidenderivate, die durch direkte Reaktion von Butyrolacton mit substituierten aromatischen Aldehyden schwer oder nicht zugänglich sind, konnten aus der Verbindung (1) und substituierten Aldehyden mit ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. Die Umsetzung tritt in siedendem Tetrahydrofuran ein. Beispiele: R = 3-Nitrophenyl,  $\text{Fp} = 147$



bis  $148^\circ\text{C}$ , 81 %; 4-Cyanophenyl,  $\text{Fp} = 157-159^\circ\text{C}$ , 82 %; 4-Acetamidophenyl,  $\text{Fp} = 199-200^\circ\text{C}$ , 89 %. / J. heterocycl. Chemistry 2, 95 (1965) / -Ma. [Rd 346]

Eine Synthese von Nitrilen aus Aldehyden geben K. N. Parameswaran und O. M. Friedman an. Der Aldehyd wird in wasserfreiem Benzol gelöst. Man leitet dann unter Stickstoff trockenes  $\text{NH}_3$  ein, trägt 0,5-2,5 Std. portionsweise Bleitetraacetat ein und röhrt anschließend mehrere Stunden. Dann wird das Nitril isoliert, das vermutlich durch Oxidation des aus  $\text{NH}_3$  und Aldehyd gebildeten Aldimins entsteht. Das Oxidans wird in etwa 5-fachem Überschuß angewendet. Beispiele: 3,4,5-Trimethoxybenzonitril, 75,4 % Rohausbeute; p-Nitrobenzonitril, 81 %; trans-Zimtsäurenitril, 89 %; n-Önanthsäurenitril, 59 %; n-Butyronitril, 14 %. / Chem. and Ind. 1965, 988 / -Ma. [Rd 357]

Eine Erklärung für den stereospezifischen Verlauf elektrocyclischer Reaktionen entwickelten R. B. Woodward und R. Hoffmann. Elektrocyclische Reaktionen sind Isomerisierungen, bei denen sich zwischen den endständigen C-Atomen eines offenkettigen  $\pi$ -Elektronensystems eine  $\sigma$ -Bindung bildet, und