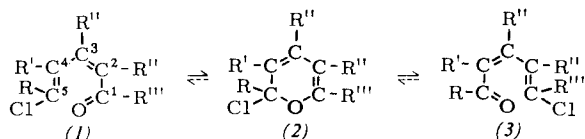


1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung

A. Roedig, Würzburg

GDCh-Ortsverband Saar, Saarbrücken, am 21. Januar 1966

Verbindungen der allgemeinen Struktur (1) (C^3-C^2 -cis-konfiguriert) lagern sich, sofern $R = Cl, Br$ und $R''' = H, CH_3, C_6H_5$, in siedendem CCl_4 rasch und quantitativ in die Säurehalogenide (3) um. Für diese thermische Umlagerung, deren Mechanismus durch radioaktive Indizierung und kinetische Messungen weitgehend geklärt ist^[1], wird die Bezeichnung 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung vorgeschlagen.



- (a): $R = R' = R'' = Cl; R''' = H$
 (b): $R = Br; R' = R'' = Cl; R''' = H$
 (c): $R = R' = Cl; R'' = Br; R''' = H$
 (d): $R = Cl; R' = CH_3; R'' = Br; R''' = H$
 (e): $R = R' = Cl; R'' = R''' = H$
 (f): $R = R' = R'' = R''' = Cl$
 (g): $R = C_6H_5; R' = R'' = Cl; R''' = H$

[1] A. Roedig, Angew. Chem. 76, 276 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 317 (1964).

Die am cis-Perchlor-pentadienal (1a) entdeckte Reaktion^[2] ist, wie das Verhalten der inzwischen untersuchten Verbindungen (1b) bis (1d) beweist, nicht an eine Perchlorsubstitution des Pentadiensystems gebunden. cis-(1e) entzieht sich der 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung durch Umlagerung in trans-(1e); am C-Atom Nr. 3 und 2 chlor- oder bromsubstituierte Pentadienale sind dagegen cis-stabilisiert^[3].

Wie weiterhin Versuche an ^{14}C -markiertem Perchlor-pentadiensäurechlorid (1f) gezeigt haben, ist die 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung nicht auf Aldehyde und Ketone beschränkt. Nach 48 Std. bei 130°C ist die Radioaktivität bei (1f) auf die C-Atome Nr. 1 und 5 gleich verteilt. Dagegen scheint nach den bisherigen Befunden zur vollständigen und irreversiblen 1,5-Pentadien-Halogen-Sauerstoff-Verschiebung eine zweifache Halogensubstitution am C^5 unerlässlich zu sein. cis-(1g) setzt sich offenbar nur mit dem Pyran (2g) in ein Gleichgewicht; das Keton (3g) ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Der Umstand, daß bei Zusatz von Komplexbildnern ($FeCl_3, SnCl_4$) zu den in der Umlagerung befindlichen Verbindungen (1) Pyryliumsalze in guter Ausbeute isoliert werden können^[4], spricht sehr für die Pyran-Zwischenstufen (2).

[VB 988]

[2] A. Roedig u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962); A. Roedig, R. Kohlaupt u. G. Märkl, Chem. Ber. 99, 698 (1966).

[3] H. G. Viehe, Chem. Ber. 93, 1697 (1960); Angew. Chem. 75, 793 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 622 (1963); H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 96, 3153 (1963); H. G. Viehe, J. Dale u. E. Franchimont, ibid. 97, 244 (1964).

[4] A. Roedig, M. Schlosser u. H.-A. Renk, Angew. Chem. 78, 448 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 418 (1966).

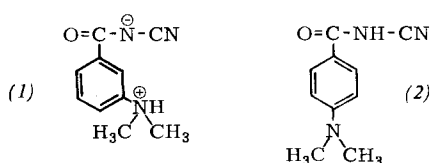
RUNDSCHAU

Alkoxy-carbonylimidchloride (1) synthetisierten erstmals R. Neidlein und R. Bottler. Suspensionen von N-Acylcarbamidsäureestern gaben beim Erhitzen mit PCl_5 unter Rückfluß bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung (1) als farblose bis schwach gelbe Öle. Sie lassen sich im Vakuum destillieren und sind bei Feuchtigkeitsausschluß einige Wochen haltbar. Die Konstitution ließ sich durch IR-Spektroskopie sichern. Beispielsweise: $R = C_6H_5, R' = C_2H_5, Kp = 100-103^\circ C/0,05$ Torr, Ausbeute 73%; $R = m-CH_3OC_6H_4, R' = C_2H_5, Kp = 110-112^\circ C/0,03$ Torr, 53%; $R = ClC_6H_4, R' = C_2H_5,$



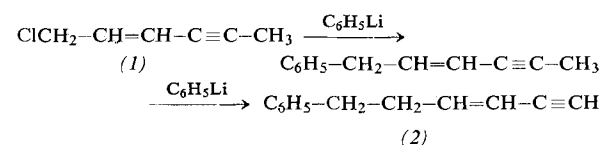
$Kp = 105-108^\circ C/0,05$ Torr, 63%; $R = CH_3C_6H_4, R' = C_2H_5, Kp = 125-127^\circ C/0,05$ Torr, 48%. / Tetrahedron Letters 1966, 1069 / -Ma. [Rd 476]

Amino-N-cyancarbonsäureamide, eine neue Stoffklasse, beschreiben J. C. Howard und F. E. Youngblood. Sie erhielten z.B. m- (1) und p-N,N-Dimethylamino-N-cyanbenzamid (2) ($Fp = 156-157^\circ C$ bzw. $147-148^\circ C$) aus den Säurechloriden



durch Reaktion mit Natriumhydrogencyanamid in Dimethylformamid. Festes (2) liegt nach dem IR-Spektrum ungeladen vor, (1) als inneres Salz. Beide entsprechenden Carbonsäuren sind im festem Zustand ungeladen. / J. org. Chemistry 31, 959 (1966) / -Kr. [Rd 504]

Über die Umlagerung von 1-Chlor-hex-2-en-4-in (1), eines Vinylacetylen-Systems, unter dem Einfluß von Phenyllithium berichten J. Cymerman Craig und R. J. Young.

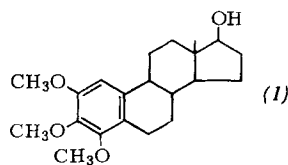


(1) liefert mit Phenyl-lithium bei $0^\circ C$ nach 3 Std. etwa gleiche Mengen cis- und trans-6-Phenyl-hex-3-en-1-in (2); $Kp = 47-48^\circ C/0,0004$ Torr, $n_D^{20} = 1,5670$. Die Struktur von (2) wurde durch die IR- und UV-Spektren bewiesen. Als treibende Kraft für die Umlagerung, die durch Ablösung eines Protons eingeleitet wird, ist die Bildung des terminalen Acetylid-Anions anzusehen. / J. chem. Soc. (London) org. C 1966, 578 / -Kü. [Rd 499]

Die Stereochemie der Polymerisation von Methacrylsäureestern untersuchten T. Tsuruta, T. Makimoto und H. Kanai. Sie polymerisierten u.a. Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-methacrylsäureester mit Hilfe radikalischer (Benzoylperoxid) und anionischer ($LiAlH_4, SrZn(C_2H_5)_4, C_6H_5MgBr, n-C_4H_9Li, n-C_4H_9MgBr$) Initiatoren. Die Polymere wurden zu Polymethacrylsäuren hydrolysiert und dann mit Methanol verestert. Die Taktizität der Produkte wurde NMR-spektroskopisch bestimmt; die Berechnung der Taktizitätsparameter zeigte, daß die Anordnung der vorletzten Einheit von der Estergruppe, den Katalysatoren, dem Lösungsmittel, der Temperatur sowie dem Polymerisationsmechanismus abhängt (Beispiele: MMA, Benzoylperoxid, Erhaltung der Konfiguration ($P_{ddd}, 1,0$). MMA, $SrZn(C_2H_5)_4$, Umkehrung der Konfiguration ($P_{dl}, 0,52$). Das Metall beeinflußt die Stereochemie bei der anionisch-kordinierten Polymerisation. / J. macromolecular Chem. 1, 31 (1966) / -Hl. [Rd 502]

Einen Radikal-Paar-Mechanismus bei der Wittig-Umlagerung anionisierter Äther mit einem tertiären C-Atom nehmen P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler und J. B. Bieber an. Die Einwirkung von Methyl-lithium in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) auf Benzyl-tert.-butyl-äther führte in 2 Tagen zu 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol (Phenyl-tert.-butyl-carbinol) in 51-proz. Ausbeute. Benzyl-1-norbornyl- oder Benzyl-1-apocamphyläther lagern sich unter diesen Bedingungen nicht um. Aus stereochemischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Wanderung aliphatischer Liganden vom Sauerstoff nach dem benachbarten carbanionischen Zentrum am Benzyl-Kohlenstoff, das durch Einwirkung des Metallierungsmittels entstanden ist, unter Fragmentierung und Rekombination verläuft. Aus den neuen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß die Fragmente bei Liganden mit tertiären C-Atomen Radikale sind. Würde die Fragmentierung zunächst zu einem Benzaldehyd/Alkyl-lithium-Paar führen, so müßten die bicyclischen Liganden rascher wandern als tert.-Butyl, da sich 1-Norbornyl-lithium im Jod/Lithium-Austausch als stabiler erweist als tert.-Butyl-lithium. Hingegen ist bekannt, daß der Radikalzustand am Brückenkopf-Atom des Bicycloheptans weniger stabil ist als am tertiären C-Atom acyclischer Systeme (Ringspannung). / J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966) / -Eb. [Rd 501]

Polyalkoxy-östrane, eine neue Gruppe analgetischer Verbindungen, haben L. R. Axelrod, P. N. Rao und D. H. Baeder synthetisiert. Als besonders wirksam erwies sich 2,3,4-Trimethoxy-östra-1,3,5(10)-trien-17 β -ol (1), das aus 17 β -Acetoxy-2-methoxy-östra-1,3,5(10)-trien-3-(2'-benzoyl-4'-nitrophenyl)-äther erhalten wurde. (1) existiert in zwei dimorphen Formen. Die



LD₅₀ beträgt 175 \pm 28,6 mg/kg Maus intravenös und > 500 mg/kg Maus oral. (1) zeigt intravenös die 40- bzw. 160-fache analgetische Wirkung von Morphinsulfat bzw. Meperidin. Östrogene Wirkungen wurden nicht festgestellt; nach chronischer Verabreichung zeigten sich in Tierversuchen keine Nebenwirkungen. / J. Amer. chem. Soc. 88, 856 (1966) / -De. [Rd 487]

Die Assoziation von Kaliumbromid in der Dampfphase untersuchten K. Hagemark, M. Blander und E. B. Luchsinger durch Dampfdruckmessungen mit einem Flüssiggold-Isoteniskop. Wenn man die kleine Menge des Trimeren (< 5%) vernachlässigt, gibt die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate zwischen 1175 und 1450 °K sowie 2,3 \cdot 10⁻⁴ und 7,8 \cdot 10⁻⁴ Mol/l für die Dimerisationskonstante K₂ (in l/Mol) und für den Dampfdruck p (in Torr):

$$\log K_2 = -3,407 + 8378/T$$

$$\log p = 22,159 - 10824/T - 3,966 \log T$$

Eine Dimensionsanalyse der Verteilungsfunktionen der gasförmigen Salz-moleküle führt u.a. zur Beziehung

$$\ln K_2(Td'/d) + 3 \ln (d'/d) = \ln K'_2(T)$$

zwischen den Dimerisationskonstanten K₂ und K'₂ sowie den internuclearen Abständen d und d' der monomeren gasförmigen Partikeln eines beliebigen Salzes bzw. eines Bezugssalzes. Mit NaJ als Bezugssalz stimmen die berechneten thermochemischen Größen (K₂, ΔS° , ΔU°) ausgezeichnet mit den gemessenen Werten überein. / J. phys. Chem. 70, 276 (1966) / -Da. [Rd 477]

Die Synthese von Monohalogendiacetylenen gelang Else Kloster-Jensen. Durch Modifizierung eines im Prinzip von anderen Autoren erfolglos verwendeten Verfahrens (Halogenierung von Lithiumacetylenen) konnte die Autorin Chlor-diacetylen (Fp = 41 °C, Dampfdruck 120 Torr/20 °C) in 35-proz. Ausbeute, Bromdiacetylen (Fp = -18 °C, Dampfdruck 40 Torr/20 °C) in ca. 20-proz. Ausbeute und Joddiacetylen (Fp = -30 °C, Dampfdruck 4 Torr/20 °C) in 59-proz. Ausbeute isolieren. Das Verfahren scheint zur allgemeinen Darstellung von 1-Bromacetylenen (Ausbeuten ca. 55%) anwendbar zu sein. Chlor- und Bromdiacetylen können im Heliumstrom bei 50 °C bzw. 90 °C gaschromatographisch gereinigt werden; die Verbindungen sind jedoch im allgemeinen sehr labil. Die Jodverbindung detoniert z.B. unter Lichterscheinung, wenn eine kleine Probe mit einem Glasstab gerieben wird. Im Vakuum bei -80 °C sind die Substanzen beständig. Die Halogendiacetylene haben spektroskopisches Interesse; 1-Bromacetylen-Derivate sind wichtige Zwischenstufen bei der Chadot-Chodkiewics-Kupplung. / Tetrahedron 22, 965 (1966) / -Bu. [Rd 507]

LITERATUR

High Resolution Spectra of Inorganic and Related Compounds.

Inorganic Spectra with Indices and Binders. Herausgeg. vom Sadler Research Lab., Inc., Philadelphia/Pa. 1965. 1. Aufl., \$ 160.-.

Eine Kartei der Schwingungsspektren „anorganischer“ Verbindungen schließt eine Dokumentationslücke und darf daher das kritische Interesse der auf diesem Gebiet tätigen Chemiker voraussetzen.

Der vorliegende erste Teil der Sammlung, für die wie bei der älteren „organischen“ Serie jährliche Ergänzungs-Bände vorgesehen sind, ist entweder auf einseitig bedruckten Einzelblättern (Format 21,5 \times 28 cm), abgeheftet in zwei soliden Ringbüchern, oder auf 16 mm-Mikrofilm erhältlich. Eine Ausgabe auf Lochkarten, die manche Vorteile brächte, wird dagegen nicht angekündigt.

Die abgebildeten 600 Infrarot-Spektren umfassen sowohl klassische anorganische Verbindungen wie LiF, NH₄NO₃, AlCl₃, SiO₂, P₄S₁₀, CdCO₃ oder PbCrO₄ als auch Koordinationsverbindungen wie K₃[Fe(CN)₆], (NH₄)₂[PtCl₄] oder [Ni(NH₃)₆]Cl₂. Auswahl und Anordnung sind dabei offensichtlich nach Eingang und Herkunft der Materialien ge-

troffen. Dies hat zur Folge, daß manche Verbindungsklassen wie Halogene, Borwasserstoffe oder einfache Metall(0)-Komplexe zunächst nicht berücksichtigt wurden, während man andererseits die Borate MBO₃ von Indium, Scandium, Yttrium und Lanthan oder 20 Komplexe mit 2,4-Pentandion als Einzelspektren aufgezeichnet findet. Die Reinheit der Substanzen wird summarisch mit > 98 % beschrieben.

Die schwingungsspektroskopisch charakterisierten Verbindungen sind für die beiden bereits erschienenen Bände gemeinsam in drei vorangestellten Registern alphabetisch, nach Summenformeln und – in Anbetracht der ungeordneten Aufeinanderfolge überflüssigerweise – nach Spektrennummern katalogisiert. Die Herausgabe eines nach funktionellen Gruppen aufgegliederten Verzeichnisses ist geplant.

Die Schwingungsspektren wurden kapillar, in Preßlingen oder/und Nujol/Hostafion-Suspensionen zwischen 4000 und 200 cm⁻¹ (2,5 bis 50 μ) mit einem Gitterspektrographen aufgenommen und sind wellenzahlenlinear abgebildet. Dadurch wird im kurzwelligen Bereich, der bei nicht kristallwasserhaltigen anorganischen Verbindungen allerdings vielfach linienfrei bleibt, eine hohe Genauigkeit erzielt. Wellenzahlen