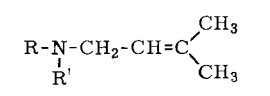
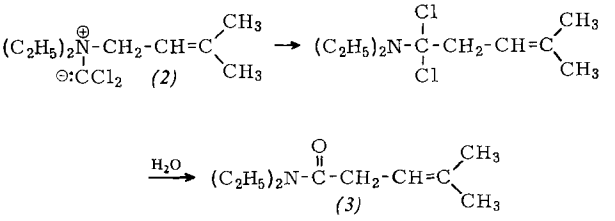
Die Reaktion von Allylaminen mit Dichlorcarben prüften *W. E. Parham* und *J. R. Potoski*. Dichlorcarben wird aus Kalium-tert.butylat/Chloroform (I), n-Butyllithium/Tetrachlorkohlenstoff (II) und Trichloressigester/Natriummethylat (III) erzeugt. Die Allylamine, z.B. *(1a)*, geben im Gegensatz zu den analogen Allylsulfiden Dichlorcyclopropan-Derivate, deren Ausbeute mit fallender Basizität der Amine

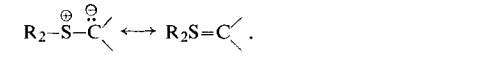


(1a), R = CH_3, R' = C_6H_5
(1b), R = R' = C_6H_5
(1c), R = R' = C_2H_5

steigt. Sie beträgt für *(1a)* und *(1b)* nach den Methoden I, II (und III) 28 %, 26 % (und 18 %) bzw. 45 %, 73 %. Geht man von *(1c)* aus, so erhält man neben dem Dichlorcyclopropan-Derivat (5 %) ein Carbonsäureamid *(3)* (7 % Ausb.; n_D^{25} = 1,4680), das sich aus einer Stevens-Umlagerung des Ylids *(2)*



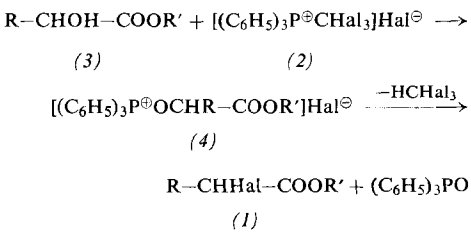
versteht. Diese Umlagerung hat bei den Allylsulfiden mehr Bedeutung, denn das Schwefel-Ylid ist wegen Beteiligung der d-Orbitale des Schwefels resonanzstabilisiert:



/ J. org. Chemistry *32*, 275 (1967) / –WG. [Rd 703a]

Wirkungsvolle Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von Pt^{IV}-Salzen mit Lösungsmitteln gewannen *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé* z.B. aus $PtCl_4$-Lösungen in Lösungsmitteln mit Elektronendonator-Eigenschaften (Alkoholen, z.B. Methanol und Isopropanol; Estern, z.B. Essigsäure-äthylester; Äthern, z.B. Propylenoxid und Tetrahydrofuran). Mit einer derartigen Lösung tränkt man Trägermaterialien wie Silicagel oder Aluminiumoxid, destilliert das überschüssige Lösungsmittel ab (ca. 25 °C, Vakuum) und erhitzt das getrocknete Material (Reduktion des Pt^{IV}-Solvatkomplexes) zu einer optimalen Katalysatoraktivität ca. 1 Std. auf 150 bis 200 °C (beste Pt-Konzentration auf dem Träger: 0,1 bis 0,3 Gew.-%). Gegenüber 1-Octen wurden Hydrierungsleistungen bis zu 250 mol H_2 pro g-Atom Pt und pro min gemessen. $PtCl_4$-Propylenoxid-Lösungen werden nach längerem Stehen bei 20 °C oder nach kurzem Erhitzen auf 90 °C schwarzbraun; die beim Eindunsten entstehende stabile hochviscose Lösung ist – auch in Toluol oder Cyclohexan – für Hydrierungen unter sehr milden Bedingungen zu verwenden. Aldehyde sind zur Katalysatorherstellung hier nicht brauchbar; schon geringe Wassergehalte der Lösungsmittel verhindern die Pt-Abscheidungen. / Chimia *21*, 87 (1967) / –Jg. [Rd 688]

Eine neue Methode zur Synthese von Estern halogenhaltiger Säuren aus Estern von Hydroxysäuren unter milden, annähernd neutralen Bedingungen beschreiben *J. B. Lee* und *I. M. Downie*. Ein Hydroxysäureester wird mit einem tertiären Phosphin (Triphenylphosphin) in CCl_4 oder CBr_4 kurz auf ca. 80 °C erwärmt, wobei in schneller Reaktion Triphenylphosphinoxid, der Chlor-(bzw. Brom-)carbonsäure-ester und $CHCl_3$ (bzw. $CHBr_3$) gebildet werden. Bei Wasserausschluß verläuft die Reaktion in neutralem Milieu. Am Reaktionszentrum tritt Konfigurationsumkehrung ein. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über ein Ion *(2)*, das mit der Hydroxyverbindung *(3)* zum Phosphoniumsalz *(4)* reagiert, das sich zum Halogencarbonsäure-ester *(1)* zersetzt. / Tetrahedron *23*, 359 (1967) /–Ma. [Rd 643]



Maya-Blau, ein von den Mayas in Yucatan während der letzten vorspanischen Epoche verwendetes Pigment, das auffallend beständig ist und von heißen konzentrierten Mineralsäuren oder durch Erhitzen auf ca. 250 °C nicht zerstört wird, wurde von *H. Van Olphen* untersucht. Der Hauptbestandteil ist das farblose Mineral Attapulgit. Das Pigment ist wahrscheinlich ein Adsorptionskomplex von Attapulgit und natürlichem Indigo (< 0,5 %). Ein synthetisches Äquivalent läßt sich durch Mischen des Minerals mit Indoxylester oder Indigo, oder durch Küpenfärbung mit reduziertem Indigo und anschließendes Erhitzen auf 75–150 °C herstellen. Der Farbstoff ist nur an der äußeren Oberfläche der Mineralpartikel adsorbiert. Ein ähnliches stabiles Pigment kann aus Sepiolit und Indigo erhalten werden. / Science (Washington) *154*, 645 (1966) / –Ma. [Rd 642]

Dialkylzinn-dithiolate aus Dialkylzinn-dialkoxiden und -oxiden wurden von *D. Sukhani, V. D. Gupta* und *R. C. Mehrotra* hergestellt. Im Gegensatz zu den Alkoxiden des Al, Ti und Zr reagieren Dialkylzinn-dialkoxide beim Erhitzen unter Rückfluß in H_2O-freiem Benzol leicht mit Thiolen (Molverh. 1:2; Ausb. 90 bis 99 %), z.B.:

$$(C_4H_9)_2Sn(OC_2H_5)_2 + 2\ RSH \rightarrow (C_4H_9)_2Sn(SR)_2 + 2\ C_2H_5OH$$

Unter azeotrop-destillativer Entfernung des entstehenden Wassers reagieren analog die Dialkylzinn-oxide:

$$(C_4H_9)_2SnO + 2\ RSH \rightarrow (C_4H_9)_2Sn(SR)_2 + H_2O$$

R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, i-C_4H_9, t-C_4H_9, $C_{12}H_{25}$, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$

Mit Ausnahme des Dodecyl-Derivates (Zers.) lassen sich die Thiolate bei 0,1 bis 1 Torr destillieren. Sie sind nach ebullioskopischen Messungen in Benzol monomer. Im Gegensatz zur Si–S-Bindung ist die Sn–S-Bindung sehr hydrolysebeständig. Versuche, $(C_4H_9)_2Sn(OC_2H_5)SR$ zu isolieren, führten zur Dismutierung. Rückspaltungen gelingen erst nach ca. 200-stdg. Kochen mit einem hohen Alkohol-Überschuß unter *p*-Toluolsulfonsäure-Katalyse. Mit diesem Katalysator lassen sich bei azeotrop-destillativer Entfernung (in Cyclohexan) des niederen Thiols höhere Thiole (Molverh. 2:1) einführen, z.B.:

$$(C_4H_9)_2Sn(SC_3H_7)_2 + 2\ RSH \rightarrow (C_4H_9)_2Sn(SR)_2 + 2\ C_3H_7SH$$

R = Dodecyl, 2-Tolyl

/ J. organometallic Chem. *7*, 85 (1967) / –Jg. [Rd 691]