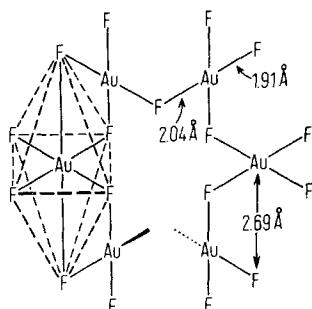


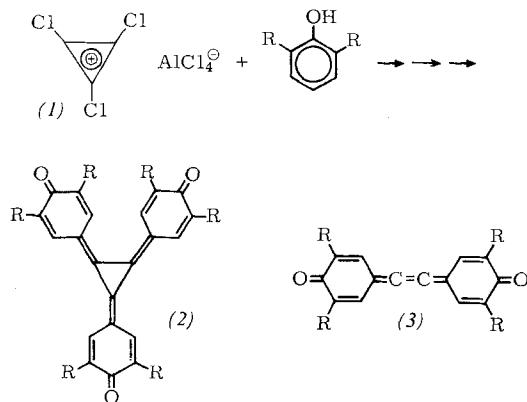
Die Kristallstruktur von Goldtrifluorid ermittelten F. W. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter und N. Bartlett aus einer Ein-kristall-Aufnahme. AuF_3 ist das am wenigsten dicht gepackte



Edelmetallfluorid. Die diamagnetischen Kristalle sind hexagonal (Raumgruppe $P\bar{6}22-D_6$). AuF_3 ist polymer; vier Fluoratome sind nahezu quadratisch um das Goldatom angeordnet; jedes „Quadrat“ hat zwei *cis*-ständige Fluoratome mit den Nachbarquadranten gemeinsam. Die nicht verbrückenden Fluoratome stehen senkrecht über oder unter den Goldatomen, so daß auf diese Weise eine Helix aus AuF_6 -Oktaedern resultiert. / J. chem. Soc. (London) A 1967, 478 / -Bu.

[Rd 677]

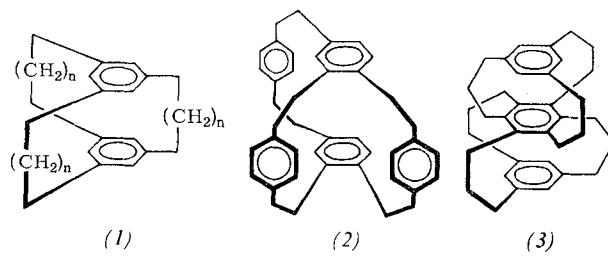
Die Synthese eines Trichinocyclopropanes (2), eines Dichinocyclopropanons und eines Azulen-dieisenpentacarbonyls (1) beschreiben R. West und D. C. Zecher. $\text{C}_3\text{Cl}_3^{\oplus}\text{AlCl}_4^{\ominus}$ (1) gibt mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol in CHCl_3 bei der anschließenden Hydrolyse und Behandlung mit Triäthylamin ein Chinocyclopropen (70%) mit zwei 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylresten. Die Oxidation dieser Verbindung liefert (2), dunkelblaues Pulver, Zers. ca. 280°C . Wird die Reaktion mit (1) statt bei Raumtemperatur bei 0°C ausgeführt, dann resultiert Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)cyclopropenon. Durch



Oxidation entsteht hieraus das violette Keton, dessen Lösungen sich innerhalb einiger Stunden zur rotvioletten Verbindung (3) zersetzen. / J. Amer. chem. Soc. 89, 152, 153 (1967) / -Ma.

[Rd 654]

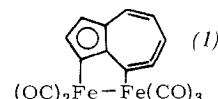
Neuartige Käfigverbindungen wie (1), (2) und (3) konnte A. J. Hubert darstellen. Das Syntheseprinzip beruht auf einer Cyclotrimerisierung von Acetylenen mit Ziegler-Katalysatoren ($\text{TiCl}_4/\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$). (1) kann man entweder aus α,ω -Alkadiinen (< 1% Ausbeute) oder besser aus 1,3,5-Tri- ω -alkinylbenzol (Ausbeuten 16–32%) erhalten. Für (2) ist *p*-Di- ω -alkinylbenzol das Ausgangsmaterial (0,4% Ausbeute an (2), daneben 1,3,5-Isomeres und andere (gemischte) Isomere). (3) entsteht aus Hexa(pent-4-inyl)benzol. (2) kann



1 Molekül Lösungsmittel, z.B. Cyclohexan, einschließen. (1) mit $n = 5$ ($F_p = 265^{\circ}\text{C}$, $K_p = 200\text{--}250^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ Torr}$) läßt sich in 53% Ausbeute darstellen, da hier ein Minimum an Winkelspannung und π -Elektronenabstoßung erreicht wird. Verbindungen mit geradem n haben niedrigere Schmelzpunkte als solche mit ungeradem n . Die UV-Absorptionen alternieren ebenfalls mit n . / J. chem. Soc. (London) C 1967, 6, 11, 13 (1967) / -Bu.

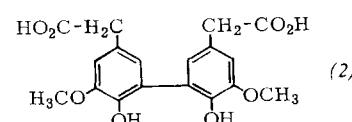
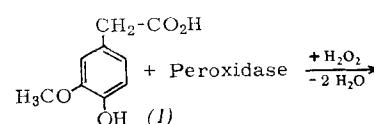
[Rd 668]

Die Kristall- und Molekülstruktur des Azulen-dieisenpentacarbonyls (1) bestimmte M. R. Churchill. (1) kristallisiert triklin (Raumgruppe $C\bar{1}$) mit $a = 7,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $b = 14,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 14,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\alpha = 116,2 \pm 0,2^{\circ}$; $\beta = 92,3 \pm 0,2^{\circ}$; $\gamma = 93,0 \pm 0,2^{\circ}$; $Z = 4$. Die Kohlenstoffatome des Azulen-Fünfringes bilden ein π -Cyclopentadienyl-System,



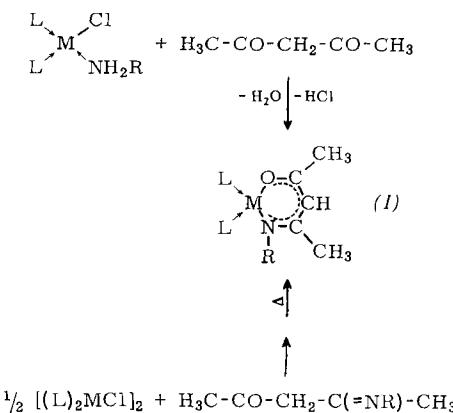
das an eine $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe gebunden ist, während drei Atome des Siebenringes an einer π -Allylbindung zu einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe teilhaben. Ungleiche $\text{Fe}-\text{C}(\text{Allyl})$ -Bindungslängen, eine Verdrehung des Azulen-Liganden aus der Ebene und eine ziemlich lange Eisen-Eisen-Bindung von 2,782 Å deuten darauf hin, daß das Molekül (1) ziemlich gespannt ist. / Inorg. Chem. 6, 190 (1967) / -Sch. [Rd 659]

Zur fluorometrischen Bestimmung von Oxidasen führten G. G. Guilbault, D. N. Kramer und E. Hackley als neues Reagens (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)eissigsäure (1) (Homovanillinsäure) ein. So bildet sich beispielsweise, wenn man 2,7 ml 0,1 M Trispuffer ($\text{pH} = 8,5$) plus 0,1 ml einer 0,3-proz. Peroxid-Lösung plus 0,1 ml einer Homovanillinsäure-Lösung (2,5 mg/ml) mit ca. 0,1 ml der zu bestimmenden Peroxidase-Lösung versetzt, das fluoreszierende Dimere (2) ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 315$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 425 \text{ m}\mu$). Bei Verwendung von Peroxid-Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ konnten aus der Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität Peroxidase-Konzentrationen von 0,006 bis 2,3 Einheiten/ml bestimmt werden.



Da die Reagenslösung stabil ist, ist diese Methode der Di-acetylfluorescein- oder der Scopoletin-Methode überlegen. / Analytic. Chem. 39, 271 (1967) / -Jg. [Rd 693]

Schiffsche Basen des Acetylacetons bilden mit Ir(I) und Rh(I) Chelate. F. Bonati und R. Ugo konnten Dicarbonyl-(2-iminopent-3-en-4-olato)iridium(I) und -rhodium(I)-Komplexe im Prinzip auf zwei Wegen erhalten:

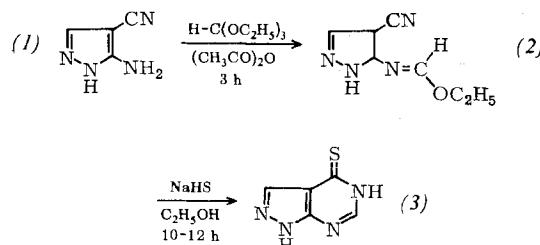


Diese Chelate (1) sind sämtlich kristallin, luftstabil, sublimierbar, monomer, diamagnetisch und in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Bemerkenswerterweise hydrolyseren die komplex gebundenen Schiffsschen Basen leichter als im freien Zustand. Einige Chelate (1) mitsamt Ligandenau austausch-Produkten sind in der Tabelle angeführt.

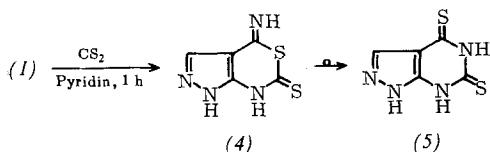
| M | L ¹ | L ² | R | Fp (°C) | Farbe |
|----|-------------------|--|--|---------|-------|
| Ir | CO | CO | <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ | 153 | gelb |
| Ir | CO | P(C ₆ H ₅) ₃ | <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ | 184 | gelb |
| Ir | CO | CO | C ₆ H ₅ | 139 | rot |
| Ir | CO | CO | C ₃ H ₇ | 109 | grün |
| Rh | CO | CO | C ₆ H ₅ | 124 | gelb |
| Rh | CO | P(C ₆ H ₅) ₃ | <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ | 170 | gelb |
| Rh | 1,5-Cyclooctadien | | <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ | 206 | gelb |

/ J. organometallic Chem. 7, 167 (1967) / -Jg. [Rd 694]

Einstufige Synthesen von Pyrimidinthionen und Pyrimidindithionen beschreiben E. C. Taylor, A. McKillop, S. Komen und R. Warrener. Diese Verbindungen besitzen pharmazeutisches Interesse. Die Synthese sei am Beispiel von (3) erläutert, das früher aus dem gleichen Ausgangsmaterial (1) in einer vierstufigen Synthese unrein in geringer Ausbeute gewonnen



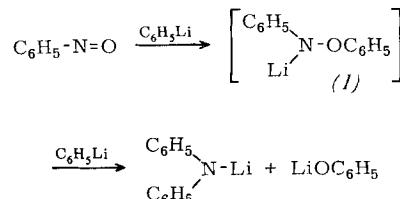
wurde. Man erhält (3) ohne Isolierung der Zwischenstufe (2) dünnenschichtchromatographisch rein in 97% Ausbeute. Pyrimidinthione wie (5) erhält man ebenfalls aus (1).



Die Umlagerung des Thiazins (4) in (5) (81 % Ausbeute) ist eine bekannte basenkatalysierte Reaktion. / Tetrahedron 23, 885, 891 (1967) / -Bu. [Rd 666]

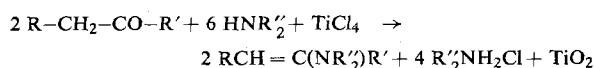
Ein neues Berkelium-Isotop, $^{251}_{97}\text{Bk}$, wurde von H. Diamond, R. K. Sjöblom, R. F. Barnes, J. L. Lerner, D. J. Henderson und P. R. Fields isoliert. $^{251}_{97}\text{Bk}$ entsteht durch α -Zerfall von $^{255}_{99}\text{Es}$. $^{255}_{99}\text{Es}$ ist zu 0,01–0,001 % dem ^{253}Es beigemengt, das bei der Reaktor-Bestrahlung von Curium oder Californium erhalten wird. ^{251}Bk ist ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von $57,0 \pm 1,7$ min; es wird auch γ -Strahlung von 34 und 140 keV beobachtet (weiterhin wird wahrscheinlich γ -Strahlung von 94 und 184 keV emittiert). Das Fehlen meßbarer γ -Intensitäten bei 58,5 und 81 keV läßt vermuten, daß der Grundzustand des $^{251}_{97}\text{Bk}$ nicht $7/2^+ [633]$ ist, was in Analogie zum ^{249}Bk zu erwarten gewesen wäre. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 601 (1967) / -WG. [Rd 7031]

Die inverse Addition von Phenyllithium an Nitrosobenzol zu *O,N*-Diphenyl-*N*-lithium-hydroxylamin (1) beschrieben P. Buck und G. Köbrich. (1) konnte nicht gefaßt werden, weil es von Phenyllithium schnell nucleophil zu Lithiumdiphenylamid und Lithiumphenolat substituiert wird.



Der Reaktionsverlauf wird dadurch bewiesen, daß *N,N*-Diphenylhydroxylamin (welches aus Nitrosobenzol und C_6H_5MgBr zugänglich ist!) abgesehen von einer Deprotonierung unter den Reaktionsbedingungen gegenüber Phenyllithium inert ist. Auch Nitrobenzol wird von Aryllithiumverbindungen (entgegen der Polarisierung der Nitrogruppe) ausschließlich am Sauerstoff angegriffen, wie durch ein Kreuzexperiment mit Phenyl- bzw. *p*-Tolyllithium und *p*-Nitrotoluol bzw. Nitrobenzol gezeigt wurde. Der Verlauf dieser Reaktion ist noch nicht aufgeklärt. / Tetrahedron Letters 1967, 1563 / -Bu. [Rd 6651]

Über eine vielseitige neue Enaminsynthese berichten W. A. White und H. Weingarten. Stöchiometrische Mengen an TiCl_4 , einem sekundären Amin und einem Keton oder Aldehyd reagieren in einigen Stunden oder Tagen zum gewünschten Enamin.



Die Ausbeuten liegen zwischen 55 und 94%, z.B. beim Dimethyl-(1-isopropyl-2-methylpropenyl)amin bei 72%. / J. org. Chemistry 32, 213 (1967) / -WG. [Rd 669]

Monomere Diphenylberyllium-Komplexe ($C_6H_5)_2BeL_2$ beschreiben G. E. Coates und M. Tanah. Alle mit chelatisierenden Liganden wie N,N,N',N' -Tetramethyläthylendiamin, Glykoldimethyläther oder Glykoldimethyldithioäther stabilisierten Komplexe sind monomer und werden relativ langsam hydrolysiert. Beispielsweise wird der Komplex $(C_6H_5)_2Be-CH_3SC_2H_4SCH_3$ ($F_p = 127-128^\circ C$), hergestellt aus Berylliumpulver und Diphenylquecksilber in Xylol unter Zugabe des Dithioäthers, in verdünnter H_2SO_4 erst bei $60^\circ C$ vollständig zersetzt. Komplexe mit einzähnigen Liganden wie Äther, Dimethylsulfid, Trimethylamin oder Triphenylphosphin dissoziieren teilweise bei geringen Drucken, wie tensimetrisch festgestellt wurde. Trägt eines der komplexierenden Heteroatome ein Wasserstoffatom (z. B. bei sek. Aminen oder Alkoholen), so wird Benzol abgespalten unter Bildung der nunmehr di-, tri- und tetrameren Komplexe $(C_6H_5BeXR)_n$ ($X = O, NR$; $n = 2, 3, 4$). / J. chem. Soc. (London) A 1967, 236 / -Bu.