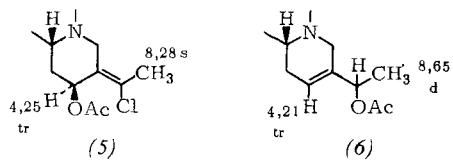
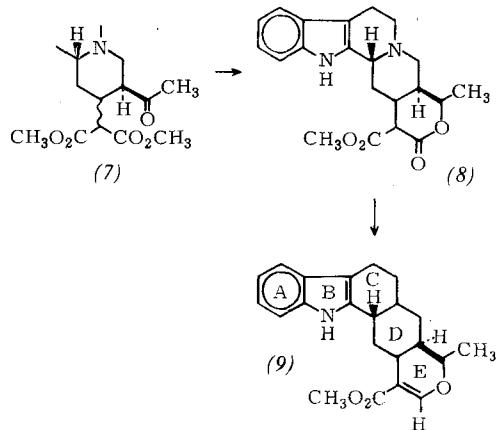


Während Umsetzungen von (2) mit sek. und prim. Aminen zwar selektiv verlaufen, aber ausschließlich das unbrauchbare Enamin (4) liefern, wie die NMR-Daten der Enamine und ihrer Reduktionsprodukte beweisen, lässt sich diese Selektivität zur Synthese des Chlorids (3) ausnutzen. Die Struktur von (3) folgt aus Reduktion und Hydrolyse zum Keton (1) sowie aus der Reduktion zum Alkohol, der als Acetat (5) charakterisiert wurde. (Die Ziffern in (5) und (6) beziehen sich auf die NMR-Spektren.)



Die Lage der funktionellen Gruppen in (1) wurde ebenfalls nach Reduktion über das Acetat (6) gesichert. Außerdem liefert die Hydrierung zwei epimere gesättigte Ketone. Durch Michaeladdition mit Malonester erhält man aus (1) schließen-



lich den Diester (7), der in das Lacton (8) umgewandelt werden kann<sup>[11]</sup>.

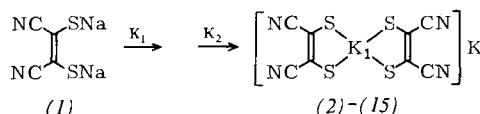
[\*] Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt und Dr. H. Radunz  
Organisch-Chemisches Institut der  
Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 115

[1] Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist ausgehend von stereoisomeren Lactonen (8) (DE-cis und DE-trans) sowohl die Reduktion des Lactons mit  $\text{BH}_4^-$  zum Cyclohalbacetal als auch die Wasserabspaltung aus diesem Produkt mit Polyphosphorsäure zu den heterocyclischen Indolalkaloiden (9) gelungen. Damit ist eine variationsfähige und gezielte Totalsynthese dieser Alkaloide abgeschlossen.

#### Halbleitereigenschaften einiger Nitrile und ihrer Polymeren mit Porphyrinzinstruktur

Von G. Manecke und D. Wöhrl (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) reagiert mit Metallionen ( $\text{K}_1$ ) wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zu Bis(maleinsäuredinitril-dithiolo)metall-Chelaten. Diese Komplexe enthalten ein zweites ionisch gebundenes Kation ( $\text{K}_2$ ).

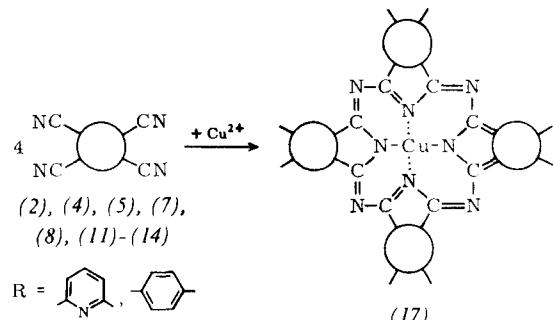
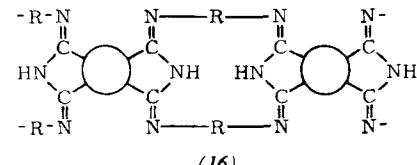
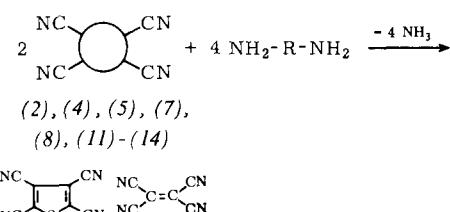


$\text{K}_1$	$\text{K}_2$	$\text{K}_1$	$\text{K}_2$
(2) $\text{Cu}^{2+}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2^+$	(9) $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
(3) $\text{Cu}^{2+}$	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2^+$	(10) $\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
(4) $\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2^+$	(11) $\text{Ni}^{2+}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2^+$
(5) $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ag}_2^+$	(12) $\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
(6) $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ag}^+[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^-$	(13) $\text{Fe}^{2+}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2^+$
(7) $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	(14) $\text{Fe}^{3+}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^-$
(8) $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	(15) $\text{Fe}^{3+}$	$\text{H}^+$

Die Verbindungen (4)–(10), (12) und (15) wurden erstmals dargestellt. Je nach Lösungsmittel bei der Synthese und Reinigung können Lösungsmitteladdukte vorliegen.

Die Gleichstromleitfähigkeiten, an Tabletten bei 1500 kp/cm<sup>2</sup> zwischen 20 und 120 °C gemessen, liegen für die Chelate zwischen  $5,6 \cdot 10^{-2}$  und  $1,8 \cdot 10^{-14}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die thermische Aktivierungsenergie, aus  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/2kT)$  berechnet, reicht herunter bis zu 0,05 eV.

Polymere mit Strukturen in der Art von (16) wurden erstmals durch Reaktion von (2), (4), (5), (7), (8) und (11)–(14) sowie Tetracyanathiophen und Tetracyanäthylen mit 2,6-Diaminopyridin und von Tetracyanathiophen und Tetracyanäthylen mit *p*-Phenylendiamin bei höherer Temperatur unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung hergestellt. Die Struktur der schwarzen, unlöslichen Polymeren wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektren belegt. Die Polymeren zeigen Leitfähigkeiten zwischen  $2,3 \cdot 10^{-4}$  und  $7,2 \cdot 10^{-14}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Selbstkondensation von 2,5-Diaminodicyanathiophen ohne und mit  $\text{CuCl}_2$  führte zu schwarzen Polymeren mit Leitfähigkeiten von  $7,1 \cdot 10^{-3}$  und  $7,1 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .



Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur (17) ergaben sich durch Reaktion von (2), (4), (5), (7), (8) und (11)–(14) mit Kupferacetyleketonat bei höherer Temperatur. Die Polymeren sind schwarz und unlöslich. Ihre Leitfähigkeiten liegen zwischen  $3,2 \cdot 10^{-3}$  und  $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

[\*] Prof. Dr. G. Manecke und Dipl.-Chem. D. Wöhrl  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

#### Untersuchung primärer Rückstoßeffekte mit Hilfe des Mössbauereffektes

Von J. Klöckner, P. Rother, F. Wagner und Ursel Zahn (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

In günstigen Fällen können die unmittelbar nach Kernumwandlungen im Festkörper vorliegenden Produkte mit Hilfe des Mössbauereffektes untersucht werden. Aus der Isomerie-