

Die Acceptorstärke von Carboniumionen sollte sich durch Einführung einer zweiten oder dritten positiven Ladung in das gleiche Molekül bei gegenseitiger Wechselwirkung der positiven Zentren erhöhen. HMO-Berechnungen und Chloridverschiebungsversuche ergeben jedoch, daß die Acceptorstärke des Dikations (1) etwa gleich groß ist wie die des Triphenylmethyl-Kations.

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] von Einkristallen^[4] des Dikations (2) zeigt, daß die beiden positiven Zentren (sp^2 -hybridisiert) mit den vier an sie gebundenen Arylkohlenstoffatomen in einer gemeinsamen Ebene liegen. Die beiden Hexachloroantimonat-Anionen sind regulär oktaedrisch gebaut und der kleinste Abstand zwischen einem der positiv geladenen C-Atome und einem Cl-Atom des $SbCl_6^-$ beträgt 3,5 Å.

[GDCh-Ortsverband Düsseldorf,
am 4. Dezember 1967]

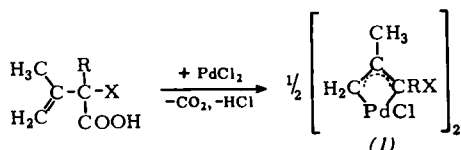
[VB 119]

[*] Doz. Dr. H. Volz
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

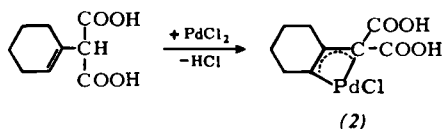
- [1] H. Volz, Tetrahedron Letters 1964, 1899.
[2] H. Volz, Tetrahedron Letters 1963, 1965.
[3] H. Volz u. W. D. Mayer, Tetrahedron Letters 1966, 5249.
[4] Dargestellt von Dr. M. J. Volz de Lecea.
[5] J. S. McKechnie u. I. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. 89, 5482 (1967).

RUNDSCHAU

Eine neue Methode zur Darstellung von π -Allylpalladiumchlorid-Komplexen (1), die an C-1 eine Carboxy-, Ester-, Säureamid- oder Nitrilgruppe und an C-2 eine CH_3 -Gruppe tragen, geben R. Hüttel und H. Schmid an. Dazu setzt man ungesättigte Malonsäurederivate unter milden Bedingungen mit $PdCl_2$ um.



Beispiele: (1a), R = CH_3 , X = COOH, 97% Ausbeute (gegenüber 13% Ausbeute bei der Darstellung aus Trimethylacrylsäure und 3% Ausbeute an einem Isomerengemisch bei der Darstellung aus Isopropenylpropionsäure); (1b), R = CH_3 , X = CN (78%); (1c), R = C_2H_5 , X = $COOC_2H_5$ (70%). Um die Konkurrenz der Protonenabspaltung mit der Decarboxylierung für den Fall zu untersuchen, daß Proton und Carboxygruppe am gleichen C-Atom stehen, wurde anstelle der unbekannten Isopropenylmalonsäure 1-Cyclohexenylmalonsäure eingesetzt. Die Bildung von (2) beweist, daß bevorzugt der stark aktivierte α -Wasserstoff abgespalten wird. /



Chem. Ber. 101, 252 (1968) / -Kr.

[Rd 832]

Die Molekülstruktur des gasförmigen Disulfans ermittelten M. Winnewisser und J. Haase durch Kombination von Meßdaten aus Elektronenbeugung und Mikrowellenspektren. Die nach der Sektor-Mikrophotometermethode erhaltenen Elektronenbeugungsdaten ergaben die Abstände $d(S-S) = 2,055 \pm 0,001$ Å und $d(S-H) = 1,352 \pm 0,010$ Å sowie den Winkel $(HSS) = 91^\circ 57' \pm 30'$. Der H-H-Abstand und damit der Diederwinkel zwischen den beiden Molekülhälften ist wegen der schwachen Beugungsintensitäten der H-Atome durch Elektronenbeugung nicht zu ermitteln; daher wurde

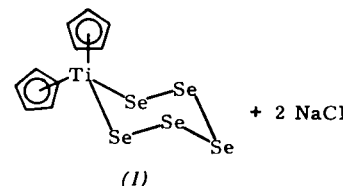
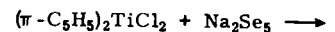
der Diederwinkel mikrowellenspektroskopisch bestimmt. Für dieses Molekül lassen sich nur Differenzen von Rotationskonstanten ermitteln, aus denen der Diederwinkel zu $90^\circ 37' \pm 3'$ berechnet werden kann. / Z. Naturforsch. 23a, 56 (1968) / -Hz.

[Rd 837]

Absorptionsspektren von Flüssigkeiten im Millimetergebiet messen J. E. Chamberlain, H. A. Gebbie, G. W. F. Pardoe und M. Davies durch Fourier-Transformation von Interferogrammen. Durch Verwendung eines mit flüssigem Helium gekühlten Indiumantimonid-Detektors kann man die langwellige Grenze der Interferometrie bis 5 mm verschieben. Der Anwendungsbereich der Methode überlappt sich dadurch mit dem der Mikrowellenspektroskopie. Die Autoren sehen den Vorteil ihrer Methode darin, daß mit ihr die Konturen breiter Absorptionsbanden – wie sie in diesem Spektralbereich bei dielektrischen Flüssigkeiten vorkommen – besser ausgemessen werden können als mit Mikrowellen, da die Abstimmung von Mikrowellensendern über größere Spektralbereiche hinweg bekanntlich sehr schwierig ist. Als Beispiele werden nach der neuen Methode gewonnene Spektren von Wasser und Chlorbenzol angegeben. / Chem. Physics Letters 1, 523 (1968) / -Hz.

[Rd 839]

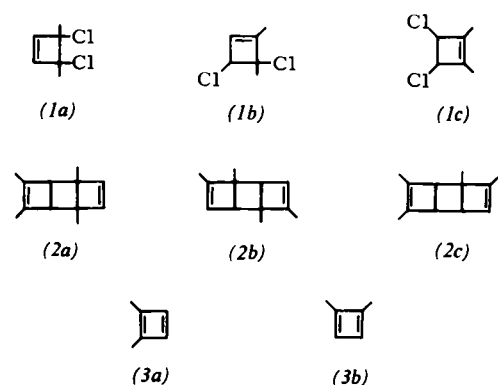
Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentaselenid (1) erhielten H. Köpf, B. Block und M. Schmidt bei folgender Reaktion in wäßrigem Aceton:



(1), dunkelviolette Kristalle vom Fp $\approx 211^\circ C$, ist in Wasser unlöslich, in Äther und Benzol schwerlöslich und in H_2S und Dimethyldisulfid mäßig löslich. An der Luft ist (1) beständig. Das 1H -NMR-Spektrum hängt von der Temperatur ab: unabhängig vom Lösungsmittel treten bei Zimmertemperatur

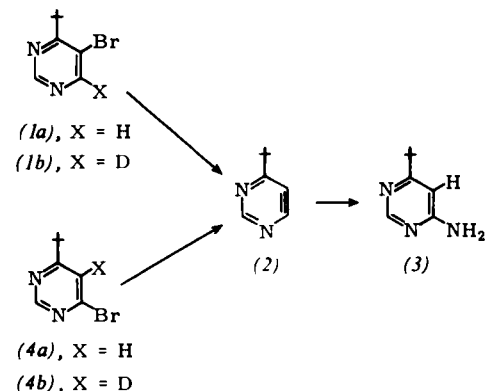
zwei gleich intensive Signale auf, die sich (in Dimethyldisulfid gemessen) bei höherer Temperatur reversibel verbreitern und schließlich koaleszieren. Oberhalb 100 °C reagiert (1) irreversibel mit dem Lösungsmittel. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums wird als Umlappen des konformativ fixierten Sechsrings gedeutet. Das bereits bekannte analoge Pentasulfid, rotviolette Nadeln vom Fp = 201–202 °C, zeigt die gleiche Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums. / Chem. Ber. 101, 272 (1968) / –Kr. [Rd 833]

„Dimere des 1,2-Dimethyl-cyclobutadiens“ (2a)–(2c) erhielten R. Criegee, W. Eberius und H.-A. Brune durch Entchlorierung eines Gemisches der Dichloride (1a)–(1c), das durch HCl-Addition an Dimethylen-cyclobuten gewonnen wurde. Unabhängig vom Mengenverhältnis der Isomeren (1) entstanden (2a)–(2c) bei der Entchlorierung mit Li- oder Na-Amalgam stets im Verhältnis 1:1,4:5,4. Zum Struktur-beweis diente ihre Pyrolyse zu Tetramethyl-cyclooctatetraenen. In (2c), Kp = 58 °C/120 Torr, sind die Ringe offenbar *syn*-verknüpft, wie die Ozonierung zeigte. Die Bildung von (2a)–(2c) läßt sich als Diels-Alder-Synthese aus zwei Molekülen 1,2-Dimethylcyclobutadien deuten: (2a) und (2b)



könnten aus je einem Molekül (3a) und (3b) entstehen, (2c) aus zwei Molekülen (3a) oder (3b). Es wird angenommen, daß (3a) und (3b) Tautomere sind. / Chem. Ber. 101, 94 (1968) / –Kr. [Rd 834]

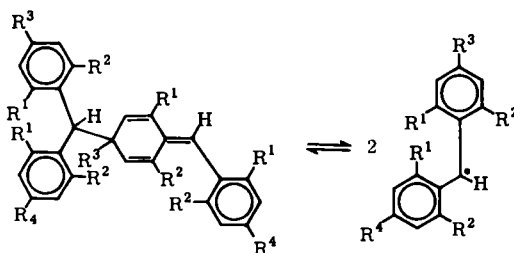
Die Existenz des Hetarins 6-tert.-Butyl-4,5-didehydropyrimidin (2) wiesen H. C. van der Plas, P. Smit und A. Koudijs nach. Bei der Reaktion von (1a) mit KNH₂/NH₃ bei –33 °C entsteht 6-Amino-4-tert.-butylpyrimidin (3) in 14%, aus dem Isomeren (4a) in quantitativer Ausbeute.



Andere Möglichkeiten – Angriff des Amidions an der elektronenarmen 6-Stellung von (1a) und anschließende Hydridverschiebung oder Addition/Eliminierung an (4a) über ein

resonanzstabilisiertes Anion – wurden durch Versuche mit den deuterierten Derivaten (1b) und (4b) ausgeschlossen. Es entsteht nur (3), nicht das [5-D]-6-Amino-4-tert.-butylpyrimidin. / Tetrahedron Letters 1968, 9 / –Kr. [Rd 830]

Methylen-cyclohexadien-Derivate bei der Dimerisierung von Di- und Triarylmethylradikalen wiesen H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean nach. Die Autoren schlossen aus chemischen Eigenschaften und Spektren, daß es zwei Typen von Radikal-Dimeren gibt: Äthanderivate, die nicht oder nur sehr schwer in Radikale zerfallen, z.B. Di-, (unsubstituierte) Tetra- und Pentaphenyläthane sowie alle Tetraphenyläthane mit mäßiger Anzahl von *o*-Alkylgruppen. Dimere, die in Lösung mit den freien Radikalen im Gleichgewicht stehen, haben dagegen Methylen-cyclohexadienstruktur. Beispiele:

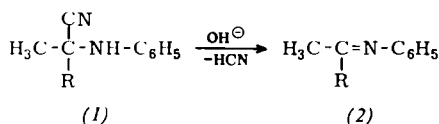


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp (°C)
(1)	CH ₃	CH ₃	H	H	120
(2)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	115
(3)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	137
(4)	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	–

(1), (2) und (4) dissoziieren in Lösung ungefähr gleich stark. (3) liegt in Lösung vollständig dissoziiert vor; es kann überhaupt nur aus Dimesitylmethanol mit V²⁺ oder Cr²⁺ in Aceton/H₂SO₄ bei tiefer Temperatur dargestellt werden. Die UV- und NMR-Spektren von (1) bis (4) stehen mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Zum Vergleich wurden die (1) und (3) entsprechenden Äthanderivate (1a) bzw. (3a) aus dem Diarylmethanol mit überschüssigem V²⁺ oder Cr²⁺ bei Zimmertemperatur dargestellt (Ausb. 10–20%). (1a), Fp = 227–228 °C, (3a), Fp = 230–231 °C, werden beim kurzzeitigen Erhitzen in Lösung auf 220–240 °C und folgendem Abschrecken in die radikalhaltige Gleichgewichtsmischung bzw. die (3) entsprechenden Radikale umgelagert. Auch Gombergs „Hexaphenyläthan“ liegt offenbar als Methylen-cyclohexadien-Derivat vor. / Tetrahedron Letters 1968, 249 / –Kr. [Rd 831]

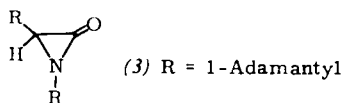
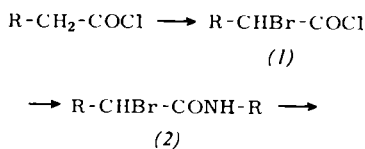
Die Darstellung von elf markierten Trinucleotiden im präparativen Maßstab beschreibt G. Högenauer. Die zur Untersuchung von Codon-Anticodon-Wechselwirkungen benötigten radioaktiven Trinucleotide wurden aus *E. coli* und Bäckerhefe gewonnen, die in ³²P-phosphat-haltigen Nährmedien gezüchtet worden waren. Die gesamte RNS wurde enzymatisch (Pankreas) hydrolysiert und das Oligonucleotidgemisch auf einer DEAE-Cellulose-Säule vorgereinigt (dabei wurden die Trinucleotide abgetrennt). Papierelektrophorese und Chromatographie in der zweiten Papierrichtung führte zur weitgehenden Auftrennung der Nucleotide, wobei GGU, AAU, GGC und AAC rein erhalten wurden. Bei Hydrolyse der RNS mit Ribonuclease T1 entfiel die Vorreinigung. Elektrophorese und Chromatographie ergaben schließlich reine ACG, CAG, AAG, CCG, UUG, UAG und AUG. Die Identifizierung der Trinucleotid-Bestandteile erfolgte durch Hochspannungselektrophorese der nach Hydrolyse erhaltenen Spaltstücke. / Mh. Chem. 98, 494 (1967) / –DK. [Rd 754]

Ketanile und Ketimine lassen sich nach J. S. Walia, L. Heindl, H. Lader und P. S. Walia vorteilhaft über α -Cyanamine (1) herstellen, die in ausgezeichneter Ausbeute durch Reaktion von Ketonen mit Anilin und CN^\ominus -Ion in Gegenwart von Essigsäure erhalten werden. Reaktion von (1) mit methanolischer KOH bei Raumtemperatur gibt die Ketanile (2). Die Reaktion verläuft vermutlich über basenkatalysierte Eliminierung von HCN aus (1). Beispiele: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, (1), 87%,



(2), 94%; $\text{R} = p$ -Chlorphenyl, 98%, 99%; $\text{R} = 2$ -Thiophenyl, 82%, 95%; $\text{R} = 2$ -Pyridyl, 89%, 72%; $\text{R} = \text{Styryl}$, 97%, 80%. / Chem. and Ind. 1968, 155 / -Ma. [Rd 836]

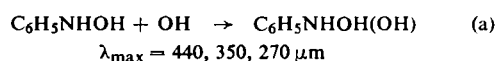
Ein ungewöhnlich stabiles α -Lactam, das sich von Adamantan ableitet, erhielten E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. und A. E. Cancienne jr. 1-Adamantylessigsäurechlorid gibt das Bromderivat (1), das mit 2 mol 1-Amino-Adamantan das Bromamid (2) bildet. Reaktion von (2) mit K-tert.-Butanolat in Äther bei 0°C führt zum α -Lactam (3), $\text{Fp} \approx 180^\circ\text{C}$, 72%



Ausbeute. (3) sublimiert bei $105\text{--}110^\circ\text{C}/0,025$ Torr, trägt Erhitzen in siedendem Xylol und wird in siedendem Methanol erst nach 30 Std. völlig gespalten. / J. heterocyclic. Chem. 4, 657 (1967) / -Ma. [Rd 835]

Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) als Initiator für radikalische Polymerisationen schlagen C. H. Bamford, G. C. Eastmond und K. Hargreaves vor. Es wird mit einer organischen Halogenverbindung (z. B. CCl_4) kombiniert. Da die Aktivierungsenergie zum Start der Polymerisation von Methylmethacrylat nur 11,2 kcal/mol beträgt, ist die Kombination zwischen 80°C und unterhalb Zimmertemperatur wirksam. Der ungewöhnlich niedrige Wert des Frequenzfaktors wird mit sterischer Hinderung bei der Bildung eines Übergangskomplexes mit Monomerem oder Lösungsmittel erklärt. Bei hohen Halogenkonzentrationen tritt keine Inhibition ein. / Trans. Faraday Soc. 64, 175 (1968) / -Hz. [Rd 838]

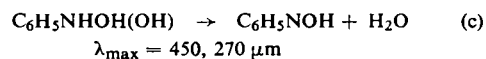
Die Oxidation des Phenylhydroxylamins durch OH-Radikale in N_2O -gesättigter verdünnter (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M) Lösung wurde von A. Wigger, A. Henglein und K.-D. Asmus pulsradiolytisch verfolgt. Aus der Zeitabhängigkeit der Absorptionsspektren (0 bis 20 μsec nach dem Puls) bestimmt, lassen sich folgende Reaktionen und Daten mitteilen:



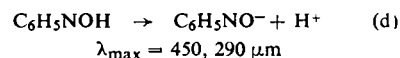
($k = 1,2 \cdot 10^{10}$ bis $1,5 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, pH-unabhängig von 3,7–11,5)



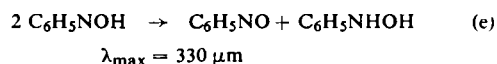
($k = 1,4 \cdot 10^9$ bis $1,8 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, also langsamer als für eine diffusionsbedingte Reaktion zu erwarten)



($k = 1,8 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$; $\tau_{1/2} \approx 5 \mu\text{sec}$ bei pH = 4,5 bis 7, $\approx 1 \mu\text{sec}$ bei pH = 2 und 10)



($\text{pK}_a = 11,7$)



($k_{\text{max}} = 4 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei pH = 11,5). / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 513 (1967) / -Jg. [Rd 813]

LITERATUR

Organic Photochemistry. Herausgeg. von O. L. Chapman. Marcel Dekker. Inc., New York 1967. Vol. 1. 1. Aufl., 339 S., zahlr. Abb., geb. \$ 15.75.

Die ständig wachsende Zahl der jährlich erscheinenden Originalarbeiten im Bereich der organischen Photochemie zeigt, welche Bedeutung heute diesem Forschungsgebiet in präparativer und theoretischer Hinsicht zukommt. Die verwirrende Fülle neuer photochemischer Reaktionen macht es selbst dem auf diesem Gebiet tätigen Forscher nicht leicht, über die vielen neuen Tatsachen informiert zu sein. Es ist daher zu begrüßen, wenn der Versuch unternommen wird, in einer Serie „Organic Photochemistry“ die vielen Fakten aus den Originalarbeiten zu sammeln und unter einheitlichen Gesichtspunkten kritisch zu ordnen. Entsprechend dieser Zielsetzung ist der vorliegende erste Band kein Lehrbuch, sondern eine Zusammenstellung von Übersichtsartikeln, die sich in erster Linie an die präparativ arbeitenden Chemiker wenden.

Die Titel der sieben Beiträge lauten: Photochemical Transformations of Cyclohexadienones and Related Compounds (P. J. Kropp); Photochemical Transformations of Small-Ring Carbonyl Compounds (A. Padwa); Photo-Fries Reaction and Related Arrangements (V. I. Stenberg); Photochemistry of

Troponoid Compounds (D. J. Pasto); Photochemistry of Olefins (G. J. Fonken); The Photocyclization of Stilbenes (F. R. Stermitz) und Photocycloaddition Reactions (O. L. Chapman und G. Lenz).

Die Autoren, die alle durch eigene Arbeiten auf den von ihnen behandelten Gebieten hervorgetreten sind, gewährleisten eine kompetente Darstellung des Stoffes. Die Titel lassen jedoch bereits erkennen, daß die Einteilung sowohl nach Stoffklassen als auch nach Reaktionstypen erfolgte. Dadurch ist es zwangsläufig zu Überschneidungen gekommen. Die Umwandlung Carvon $\xrightarrow{h\nu}$ Carvoncampher wird nicht weniger als dreimal formelmäßig abgebildet (S. 82, 240, 296), ebenso die Photocycloaddition von 2-Cyclohexenon an Isobutylen (S. 81, 240, 299). Die Liste solcher Beispiele ließe sich erheblich erweitern (z. B. S. 79 \rightarrow S. 294; S. 80 \rightarrow S. 180; S. 216 \rightarrow S. 315).

Bei den heutigen Preisen für neue wissenschaftliche Bücher sind so zahlreiche Wiederholungen nicht zu akzeptieren. Für die Fortsetzung dieser Serie wünscht man sich, daß der Herausgeber die Beiträge der verschiedenen Autoren in Zukunft sorgfältiger koordiniert, um auf diese Weise der Reihe den Erfolg zu sichern, den sie verdient.

R. Steinmetz [NB 672]