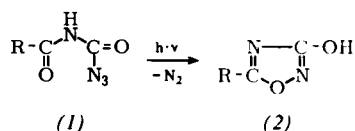


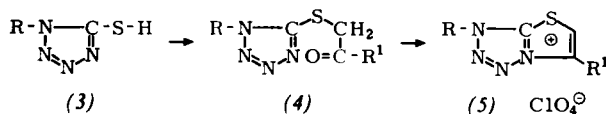
Neuere Untersuchungen mit Heterokumulenen^[**] und ihren Derivaten

Von R. Neidlein^[*]

N-Acylcarbamidsäureazide (1) werden unter Abspaltung von N₂ in die 3-Hydroxy-1,2,4-oxadiazole (2) übergeführt, deren



Struktur durch Abbaureaktionen und mit IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie durch Synthese ihrer Methyläther auf anderem Wege gesichert wurde. Aus 5-Mercaptotetrazolen (3), die aus Isothiocyanaten und Stickstoffwasserstoffsäure

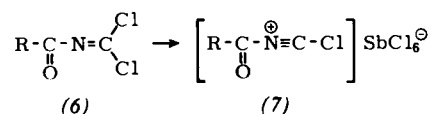


[*] Prof. Dr. R. Neidlein

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität (TH)
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[**] Unter Heterokumulenen versteht man Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen, bei denen die C-Atome durch

nach anschließender Umlagerung erhalten werden konnten, sind über die Zwischenprodukte (4) die quasiaromatischen Thiazolo[3,2-*d*]tetrazolyliumsalze (5) als Perchlorate zugänglich, deren Eigenschaften sowie Reaktionsverhalten eingehend untersucht wurde.



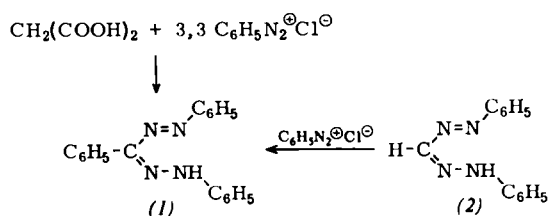
Während *N*-Dichlormethylencarbonsäureamide (6) mit elektrophilen Metallchloriden, beispielsweise SbCl₅, zu *N*-Acyl-*C*-chloronitriliumsalzen (7) reagieren, sind aus *N*-Dichlormethylensulfonamiden mit elektrophilen Metallchloriden nur Additionsprodukte der letzteren zu erhalten. Auch *C*-Alkylthio-chlor-methylensulfonamide R-SO₂-N=C(Cl)SR¹ können nicht in die entsprechenden Nitriliumsalze übergeführt werden, sondern es setzen Spaltungsreaktionen ein, wobei Sulfochloride und Addukte aus den elektrophilen Metallchloriden mit abgespaltenen Alkylthiocyanaten gebildet werden. Weitere Synthesen mit *N*-Dichlormethylensulfonamiden führen zu substituierten 1,3,4-Oxadiazolen, 1,3,4-Thiadiazolen, Tetrazolen, 1,2,4-Oxadiazolen, 1,2,4-Triazolen u.s.w.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 6. Februar 1968] [VB 149]

Heteroatome ersetzt sind, z. B. Isocyanate, Carbodiimide, Thionylimine etc.; vgl. H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York – London 1967.

RUNDSCHAU

Triarylformazane, z. B. 1,3,5-Triphenylformazan (1) erhielten F. A. Neugebauer und B. Küchler aus 1 mol Malonsäure und 3,3 mol Benzoldiazoniumchlorid in DMF/Pyridin in 44 % Ausbeute (Zers.-P. = 176–177 °C). Unter den gleichen Bedingungen wird 1,5-Diphenylformazan (2) in (1) überführt,

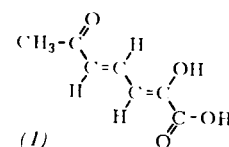


so daß man (2) als Zwischenstufe bei der Bildung von (1) annehmen kann. Vorteilhaft ist das neue Verfahren bei der Darstellung substituierter Triarylformazane. Beispielsweise benötigt man zur Gewinnung des 1,3,5-Tris(4-fluorphenyl)-formazans nur 4-Fluoranilin, während auf dem früheren Weg auch 4-Fluorbenzaldehyd und 4-Fluorphenylhydrazin erforderlich waren. / Liebig's Ann. Chem. 706, 104 (1967) / –DK. [Rd 795]

Die Überführung von Olefinen in Aldehyde gelang H. C. Brown, R. A. Coleman und M. W. Rathke durch Hydroborierung der Olefine, Umsetzung der Trialkylborane mit CO und LiAlH(OCH₃)₃ bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur und anschließende vorsichtige Oxidation. Beispiele: 1-Hexen → Heptanaldehyd (Ausbeute 98 %); Isobuten → 3-Methylbutyaldehyd (91 %); Norbornen → 2-Norbornancarbaldehyd (87 %). / J. Amer. chem. Soc. 90, 499 (1968) / –Kr. [Rd 840]

Die Adsorption von Alkalisalzen an Silicagel aus Acetonlösung untersuchten R. Maatman et al. am Beispiel von LiCl, LiNO₃ und NaJ. Kationen und Anionen werden in gleichem Maße (ohne Ionenaustausch) reversibel adsorbiert; durch Zugabe kleiner Wassermengen (< 2 Vol.-%) nimmt das Ausmaß der Adsorption zu, mit größeren Wassermengen wieder ab. Bei LiCl wurde mit Hilfe von Langmuir-Isothermen als Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Oberflächenspezies 2–6 · 10² l · mol⁻¹ gefunden, bei LiNO₃ und NaJ ≈ 10 l · mol⁻¹. Die Konzentration an Adsorptionszentren im Silicagel variiert je nach Wassergehalt zwischen 0,2 und 0,6 mmol · g⁻¹ (8 · 10¹³ cm⁻², Abstand der Zentren untereinander bei gleichmäßiger Verteilung über die Oberfläche etwa 35 Å). Mit Alkoholen (n-Propyl-, n-Butyl-, Isoamyl-) als Lösungsmittel wird keine Salzadsorption beobachtet. / J. phys. Chem. 72, 97 (1968) / –Hz. [Rd 856]

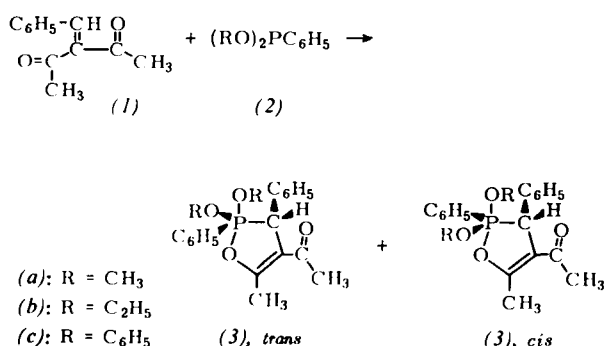
Die mikrobiologische Umwandlung von 3-Methylbrenzcatechin in 2-Hydroxy-6-oxo-2-trans-4-trans-heptadiensäure (1) beschreiben D. Catelani, A. Fiechi und E. Galli. Nach Inkubation von 3-Methylbrenzcatechin mit einer *Pseudomonas-desmolyticum*-Kultur in Phosphatpuffer, pH = 7, ließ sich aus



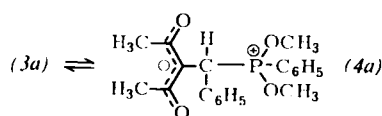
dem Kulturüberstand eine gelbe Verbindung (Fp = 122 bis 124 °C (Zers.)) isolieren, die als (1) identifiziert wurde. / Experimentia 24, 113 (1968) / –Ma. [Rd 850]

Einen achthgliedrigen Gold-Sauerstoff-Ring (mit vier μ -Hydroxo-Gruppen) enthält das im kristallinen Zustand und in allen untersuchten Lösungsmitteln tetramere Dimethylgold-(III)-hydroxid, wie G. E. Glass, J. H. Konnert, M. G. Miles, D. Britton und R. S. Tobias fanden. In der orthorhombischen Elementarzelle befinden sich 32 (monomere) Formeleinheiten (Raumgruppe $Pbca$, $a = 19,35$, $b = 9,65$, $c = 19,59$ Å). Die übereinandergestapelten Ringe sind durch starke intermolekulare Wasserstoffbrücken verbunden. Die enge Packung dieser Stapel führt zu einer sehr dichten Struktur. Auch in Lösung ist $[(CH_3)_2AuOH]_4$ offensichtlich recht starr; bis mindestens $94^\circ C$ lassen sich NMR-spektroskopisch zwei Arten von Methylprotonen unterscheiden. Möglicherweise gibt es mehrere kristalline Modifikationen dieser Substanz. / J. Amer. chem. Soc. 90, 1131 (1968) / -Kr. [Rd 844]

Eine Stereoisomerie am P-Atom cyclischer Oxyphosphorane beobachteten F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan und C. P. Smith. Aus 3-Benzyliden-2,4-pentandion (1) und den Phosphinitestern (2a)–(2c) erhielten sie die 1,2-Oxa-PV-phospholene (3a)–(3c), die nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2 bei $25^\circ C$ in zwei diastereomeren Formen vorliegen.



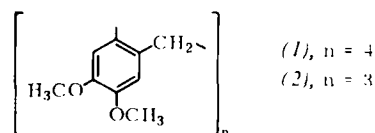
Der Phospholenring in (3) besetzt eine Spitze und eine Ecke der Grundfläche einer trigonalen Bipyramide, der P-Phenylring und eine Alkoxygruppe besetzen die beiden anderen äquatorialen Positionen. Die andere Alkoxygruppe nimmt die zweite Pyramiden Spitze ein. Bei etwa $52^\circ C$ beginnt bei (3a) der Platzwechsel zwischen CH_3O und C_6H_5 , bei noch höherer Temperatur geht (3a) reversibel in das offenkettige



dipolare (4a) über. Bei der Reaktion der Phosphinitester $ROP(C_6H_5)_2$ (5a)–(5c) mit (1) entstand nur jeweils eine (3)-analoge Verbindung (mit zwei äquatorialen Phenylgruppen), die ebenfalls bei höherer Temperatur in ein dipolares Ion zerfiel. / J. Amer. chem. Soc. 90, 1275 (1968) / -Kr. [Rd 843]

Als Ursache der Supraleitung vermutet H. Krebs, daß Orbitale im Festkörper derart überlappen, daß Elektronen die Möglichkeit haben, sich wenigstens in einer Raumrichtung so zu bewegen, daß sie keine ebene oder kegelförmige atomare Knotenfläche zu durchsetzen brauchen. Dies ist im einfachsten Fall dann verifiziert, wenn s-Orbitale in einem Gitter ein von anderen energetisch getrenntes Band bilden. Diese Hypothese wird anhand der Bindungsverhältnisse in vielen metallisch leitenden anorganischen Verbindungen diskutiert, bei denen Supraleitfähigkeit beobachtet worden ist. / Z. Naturforsch. 23a, 332 (1968) / -Hz. [Rd 857]

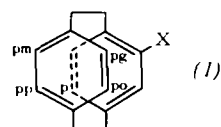
Cyclotetrameratilen (1), das erste Derivat des sym-Cyclododecatetraen-Systems, erhielten J. D. White und B. D. Gesner neben dem bekannten Cyclotrimeratilen (2) durch Erwärmen einer Lösung von 3,4-Dimethoxybenzylalkohol in Eisessig mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 auf $90^\circ C$ [68 % (2),



16 % (1)] oder durch Behandlung von Veratrol in 70-proz. H_2SO_4 mit wäßrigem Formaldehyd bei $0^\circ C$. Im Gegensatz zur starren „Kronen-Konformation“ von (2) ist (1) flexibel mit der Möglichkeit der Pseudorotation um die Methylen-C-Atome. Bei tiefer Temperatur läßt sich das bewegliche Molekül in eine einzige Konformation „einfrieren“ (Sessel- oder Sattel-Konformation). / Tetrahedron Letters 1968, 1591 / -Ma. [Rd 855]

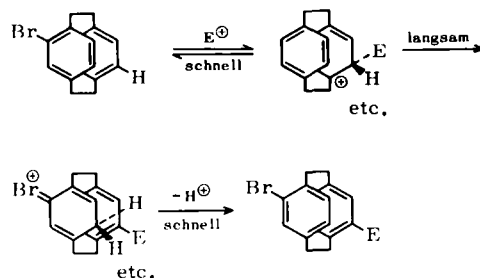
Neue Technetium-Verbindungen stellten J. H. Holloway und H. Selig her. Beim Aufkondensieren von überschüssigem NO, NOF bzw. NO_2F bei $-195^\circ C$ auf TcF_6 erhielten sie die nichtflüchtigen Verbindungen $NOTcF_6$ (1) (gelb), $(NO)_2TcF_8$ (2) (weißlich) bzw. NO_2TcF_7 (3) (gelb). $(NO)_2TcF_8$ hat die gleiche Struktur wie $(NO)_2WF_8$ und $(NO)_2ReF_8$, die analog hergestellt werden können. Das magnetische Moment von (2) (1,72 B.M.) ist mit oktakoordiniertem Tc^{VI} vereinbar, das von (1) (2,82 B.M.) ist dafür zu hoch. (3) hat ein magnetisches Moment von 1,62 B.M. / J. inorg. nuclear Chem. 30, 473 (1968) / -Kr. [Rd 842]

Bei elektrophilen Substitutionen monosubstituierter [2.2]Paracyclophane (1) fanden H. J. Reich und D. J. Cram die in der



	X	% para (p)	ortho (po)	% pseudo-para (pp)	meta (pm)	gem (pg)
a	CO_2CH_3					89
b	$COCH_3$					56
c	CO_2H					63
d	NO_2		2	6	8	70
e	CN		16	25	26	
f	Br	5	16	26	6	
g	Br	17	5,6	41		

Tabelle angegebenen Werte. (1a)–(1f) wurden mit $Br_2 + Fe$, (1g) mit $CH_3COCl + AlCl_3$ umgesetzt. Es wird folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:



/ J. Amer. chem. Soc. 90, 1365 (1968) / -Kr. [Rd 845]