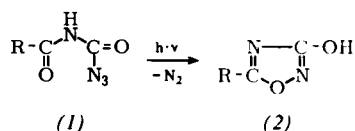


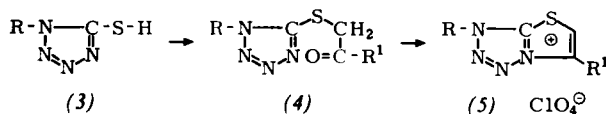
Neuere Untersuchungen mit Heterokumulenen^[**] und ihren Derivaten

Von R. Neidlein^[*]

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



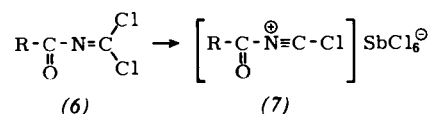
Struktur durch Abbaureaktionen und mit IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie durch Synthese ihrer Methyläther auf anderem Wege gesichert wurde. Aus 5-Mercaptotetrazolen (3), die aus Isothiocyanaten und Stickstoffwasserstoffsäure



[*] 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.



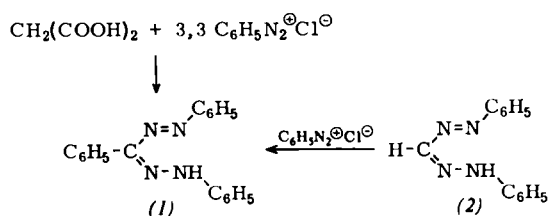
Während *N*-Dichlormethylencarbonsäureamide (6) mit elektrophilen Metallchloriden, beispielsweise SbCl₅, zu *N*-Acyl-*C*-chloronitriliumsalzen (7) reagieren, sind aus *N*-Dichlormethylensulfonamiden mit elektrophilen Metallchloriden nur Additionsprodukte der letzteren zu erhalten. Auch *C*-Alkylthio-chlor-methylensulfonamide 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*-Dichlormethylen-sulfonamiden 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, Thi-onylimine 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,

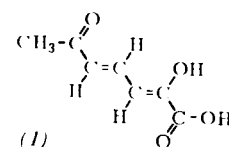


so daß man (2) als Zwischenstufe bei der Bildung von (1) annehmen kann. Vorteilhaft ist das neue Verfahren bei der Darstellung substituierter Triarylformazane. Beispielsweise benötigt man zur Gewinnung des 1,3,5-Tris(4-fluorphenyl)-formazans nur 4-Fluoranilin, während auf dem früheren Weg auch 4-Fluorbenzaldehyd 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]