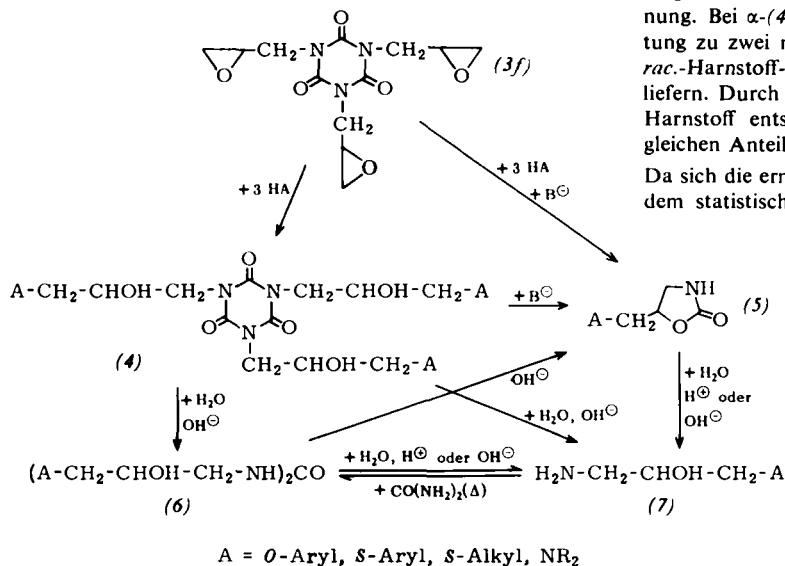


Anion. Zur partiellen oder totalen Hydrolyse diente die Behandlung mit wäßrigem Alkali. Durch Addition von 3 mol HA an 1 mol (3f) entsteht das Addukt (4) in nahezu quantitativer Ausbeute. Gegenwart einer Base führt – ebenfalls fast quantitativ – zum Oxazolidon (5), das auch durch Erhitzen von (4) mit Basen zugänglich ist. α -(3f) und β -(3f) liefern verschiedene Addukte (4), aber das gleiche Oxazolidon (5).



(4) läßt sich durch partielle Hydrolyse zum Harnstoff-Derivat (6) abbauen, wobei α -(4) ein Gemisch von zwei isomeren (6) ergibt, während β -(4) nur ein Harnstoff-Derivat (6) liefert, das mit dem in kleinerer Ausbeute aus α -(4) entstehenden Produkt identisch ist.

Die totale Hydrolyse von (4), (5) und (6) führt zu 1-Amino-2-propanol-Derivaten (7), unabhängig davon, welches Iso-

mere von (4) und (6) vorlag. Die Acylierung von (7) mit Harnstoff liefert zwei isomere (6) in nahezu gleicher Menge zurück.

Diese Ergebnisse kennzeichnen α -(3f) bzw. β -(3f) als Racemate mit den Konfigurationen (R,R,S) und (S,S,R) bzw. (R,R,R/S,S,S) an den Asymmetriezentren. Die mit vollständiger Retention verlaufenden Ringöffnungsreaktionen verlangen für die Addukte (4) dieselbe Konfigurationszuordnung. Bei α -(4) führen die drei Möglichkeiten zur Ringspaltung zu zwei mol (R,S)-*meso*- und einem mol (R,R) (S,S)-*rac*-Harnstoff-Derivaten (6). β -(4) kann nur (6)-Racemat liefern. Durch Resynthese von (6) aus racemischem (7) mit Harnstoff entstehen *meso*-(4) und *rac*-(4) zu annähernd gleichen Anteilen.

Da sich die ermittelte Produktverteilung der Diastereomeren dem statistisch berechneten Verhältnis nähert, dürften die

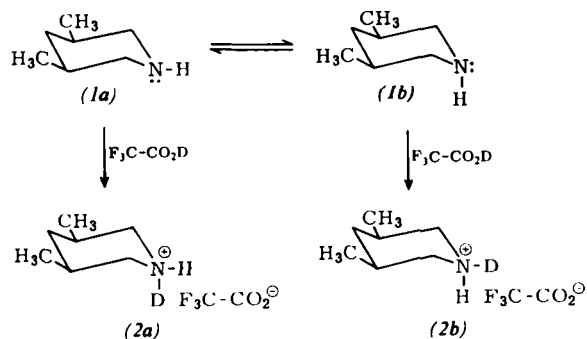
intramolekularen Wechselwirkungen der chiralen Gruppen gering sein. Durch Variation des Anions im Reaktionspartner HA ergeben sich auf diesem Weg neue Möglichkeiten zur Darstellung von Derivaten der beschriebenen Verbindungsklassen mit vorher bestimmbarer Konfigurationen.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 12. Juli 1968]

[VB 165]

RUNDSCHAU

Das Konformationsgleichgewicht in *cis*-3,5-Dimethylpiperidin (1) untersuchte H. Booth anhand der ¹H-NMR-Spektren in Deuteriotrifluoressigsäure und in Trifluoressigsäure. Im Spektrum von *cis*-3,5-Dimethylpiperidinium-trifluoracetat, (1)·CF₃CO₂H, treten die 2,6-axialen Protonen bei $\tau = 7,30$ als Quartett auf. Das Spektrum der Mischung von (2a) und (2b) zeigt bei $\tau = 7,30$ ein Triplett und ein Quartett (2,6-axiale Protonen von (2a) bzw. (2b)). Unter den Reaktionsbedingungen wird außerordentlich wenig H⁺ oder D⁺ aus

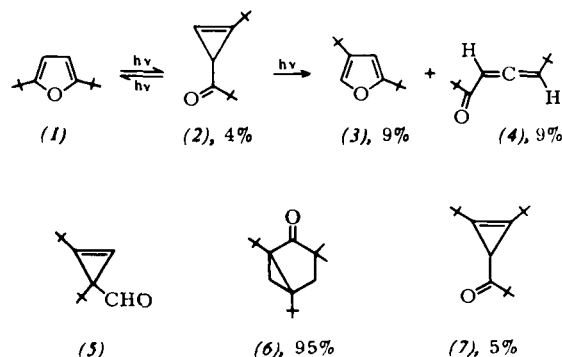


(2a) und (2b) abgespalten. Das Spektrum war nach zwei Tagen noch unverändert. Das Flächenverhältnis von Triplett und Quartett zeigt, daß 54 % (2a) und 46 % (2b) vorliegen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen beträgt

nur 0,1 kcal/mol. Offenbar benötigen H-Atom und freies Elektronenpaar am Stickstoff etwa gleich viel Platz. / Chem. Commun. 1968, 802 / -Kr.

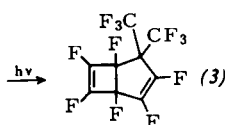
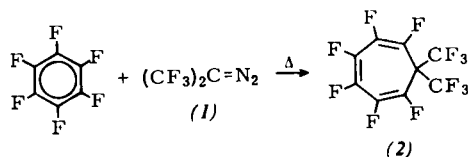
[Rd 903]

Die photolytische Isomerisierung von Poly-*tert*-butylfuranen untersuchten E. E. van Tamelen und T. H. Whitesides. Nach einstündigem Bestrahlen von (1) in Pentan (1,2·10⁻³ M) unter N₂, als sich etwa die Hälfte an (1) umgesetzt hatte, konnten (2), (3) und (4) isoliert werden (Rest: wahrscheinlich Oligomere). (2) geht beim Belichten in (1), (3) und (4) über, (3) bildet dagegen den Cyclopropencarbaldehyd (5). 2,3,5-

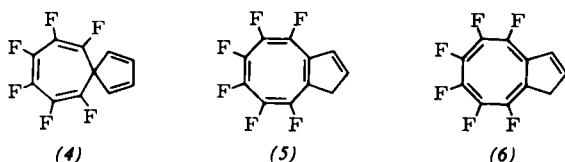


Tri-*tert.*-butylfuran lagert sich unter analogen Bedingungen größtenteils in den Bicyclus (6) und daneben in das Cyclopropylketon (7) um. / J. Amer. chem. Soc. 90, 3894 (1968) / -Kr. [Rd 908]

Carbene addieren sich an Hexafluorbenzol, wie D. M. Gale sowie M. Jones jr. fanden. Danach kann Hexafluorbenzol nicht länger als inertes Lösungsmittel für Carbenreaktionen verwendet werden. Gale erhielt bei der Thermolyse von Hexafluor-2-diazopropan (1) in C₆F₆ das perfluorierte (2)

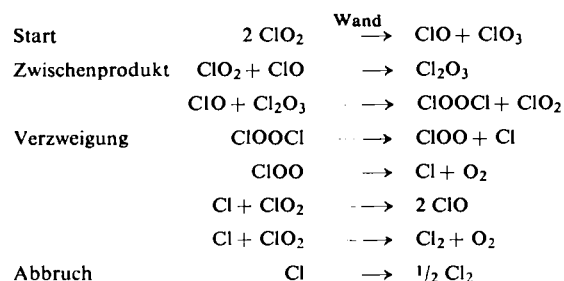


(K_p ≈ 125 °C) in 20% Ausbeute; bei Belichtung (λ > 3100 Å) geht es in den Bicyclus (3) über (99% Ausbeute). Jones jr. konnte nach Bestrahlung von Diazocyclopentadien in C₆F₆



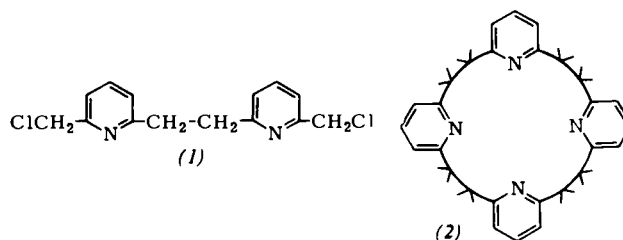
das Spiran (4) isolieren, das sich beim Erhitzen umlagert, wahrscheinlich in (5) oder (6). / J. org. Chemistry 33, 2536, 2538 (1968) / -Kr. [Rd 905]

Einen Mechanismus der Chlordioxidexplosion geben E. T. McHale und G. von Elbe an. Die Reaktion ist durch lange Induktionsperioden gekennzeichnet; diese wurden in Abhängigkeit von Temperatur (54–134 °C), Druck (0,2–40 Torr), Gefäßabmessungen, Bestrahlung und Zusatz von Fremdgasen gemessen. Die Reaktion zeigt Kettenverzweigung und verläuft über ein relativ stabiles Zwischenprodukt, das als Cl₂O₃ identifiziert wurde. Die Meßergebnisse und bekannte Bildungsenthalpiendaten lassen die Aufstellung von folgendem Reaktionsmechanismus zu:



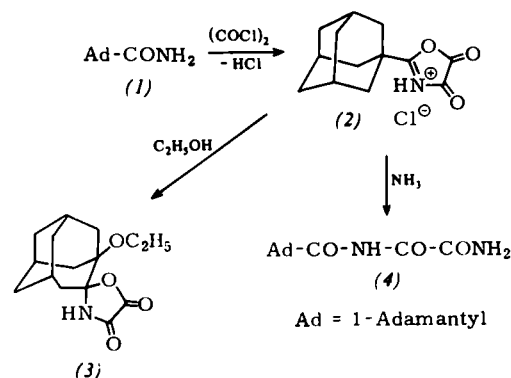
Cl₂O₃ bildet sich neben Cl₂O₆ bei der Photolyse von ClO₂ bei -45 °C und läßt sich durch seine wesentlich größere Flüchtigkeit leicht von Cl₂O₆ abtrennen. Ihm wird die Struktur O₂Cl-ClO zugeschrieben. / J. phys. Chem. 72, 1849 (1968) / -Hz. [Rd 902]

Makrocyclen mit 2,6-überbrückten Pyridinringen synthetisierten W. Jenny und H. Holzrichter durch Cyclisierung von 1,2-Bis(6-chlormethyl-2-pyridyl)äthan (1) mit Na und Tetraphenyläthylen in THF. Durch Chromatographie ließen sich tetrameres [2.2.2.2](2,6)Pyridinophan (2), Fp - 205–206 °C, und hexameres [2.2.2.2.2.2](2,6)Pyridinophan, Fp - 160 bis



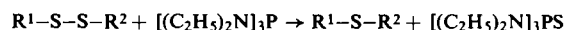
161 °C, in 4,2 bzw. 2,1% Ausbeute isolieren. Die Verbindungen sind farblos. Das Oktamere wurde massenspektroskopisch nachgewiesen (< 1%). / Experientia 22, 306 (1968) / -Ma. [Rd 897]

Ein Spirohomoadamantan (3) erhielten T. Sasaki, S. Eguchi und T. Toru bei der Reaktion von 1-Adamantancarbonsäureamid (1) mit Oxalylchlorid, als sie das Primäraddukt (2) mit wasserfreiem Äthanol bei Zimmertemperatur behandelten. Die Struktur der wenig beständigen Verbindung (2), Fp = 98–100 °C (Zers.), Ausbeute ≈ 70%, wurde u.a. durch ihre



Ammonolyse zu (4) bestimmt. Das Spiran (3) bildet farblose Kristalle, Fp = 194–195 °C (Zers.), Ausbeute 62%, die in wasserfreiem Äthanol unlöslich sind. 1-Adamantancarbonsäureanilid läßt sich analog umsetzen. / Tetrahedron Letters 1968, 4135 / -Kr. [Rd 909]

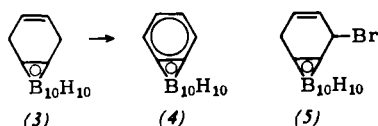
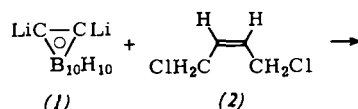
Tris(diäthylamino)phosphin schlagen D. N. Harpp, J. G. Gleason und J. P. Snyder zur partiellen Entschwefelung organischer Disulfide vor.



Die Methode läßt sich auf zahlreiche organische Disulfide anwenden. Umlagerungen treten dabei nicht auf. Beispiele: R¹ = R² = *n*-Pentyl (Ausbeute 63%); R¹ = *p*-Tolyl, R² = Benzyl (86%); R¹-S-S-R² = 1,2-Dithiacyclohexan (100%). Die Entstehung von R¹-S-R¹, R²-S-R² und R¹-S-R² in 22, 11 bzw. 38% Ausbeute bei der partiellen Entschwefelung von *p*-Br-C₆H₄-CH₂-S-S-CH₂-C₆H₅ ist noch nicht geklärt. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4181 (1968) / -Kr. [Rd 910]

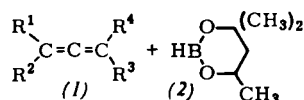
Die Synthese von Benzo[a]-1,2-dicarba-closo-dodecaboran (Benzocarboran) (4) gelang N. K. Hota und D. S. Matteson durch Umsetzung von 1,2-Dilithiocarboran (1) mit *cis*-1,4-Dichlor-2-buten (2) und Dehydrierung des Reaktionspro-

duktes mit *N*-Bromsuccinimid zu (4). (4) wird nach Chromatographie und Umkristallisation sowie Sublimation in 30 % Ausbeute erhalten. Nach dem ¹H-NMR- und UV-Spektrum hat es teilweise aromatischen Charakter. Es wird bei 100 °C nicht von konz. H₂SO₄ angegriffen, reagiert nicht mit Brom in CBr₄, wird aber von KMnO₄ in Aceton zersetzt.

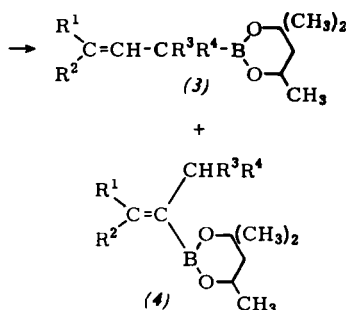


Als Nebenprodukt der Dehydrierung kann die Monobromverbindung (5) erhalten werden. / J. Amer. chem. Soc. 90, 3570 (1968) / -Kr. [Rd 906]

Die Addition von 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan (2) an Allene untersuchte R. H. Fish; diese Reaktion verläuft im Gegensatz zur Anlagerung von B₂H₆ an Allene einstufig. Wenn eines der terminalen Allen-C-Atome unsubstituiert ist, bildet sich überwiegend das Addukt (3); der Angriff am mittleren C-Atom zu (4) ist dagegen bei den anderen Allenen bevorzugt. So erhält man aus Allen (1a) die Addukte (3a) und (4a) im Verhältnis 86,5:13,5; (1b) liefert 78 % (3b):22 %

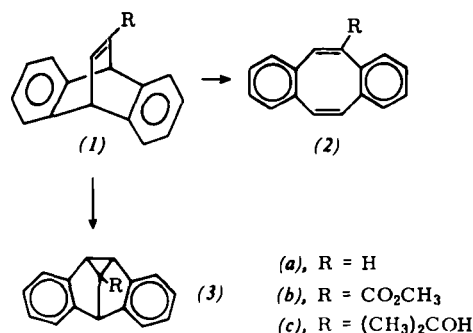


- (a), R¹ = R² = R³ = R⁴ = H
 (b), R¹ = R² = CH₃, R³ = R⁴ = H
 (c), R¹ = R² = R³ = R⁴ = CH₃
 (d), R¹ = R⁴ = H, R²-R³ = -(CH₂)₆-



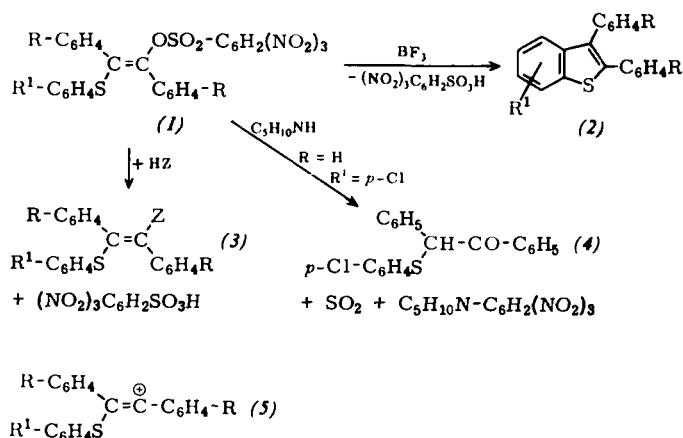
(4b), und aus (1c) bilden sich 100 % (4c). Aus 1,2-Cyclo-nonadien (1d) entstehen das *cis*- und das *trans*-Addukt im Verhältnis 85:15. 2,3-Pentadien [(1e), R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = CH₃] bildet zwar 81 % (4e), aber abweichend von den übrigen Allenen daneben 19 % 4,4,6-Dimethyl-2-(*trans*-3-penten-1-yl)-1,3,2-dioxaborinan, das nicht durch Umlagerung aus (3e) entsteht. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4435 (1968) / -Kr. [Rd 917]

Die Photoisomerisierung von Mono- und Dibenzobarrelen (1a) durch direkte Bestrahlung bei 2537 Å sehen P. W. Rabideau, J. B. Hamilton und L. Friedman als bequeme Synthese für Mono- bzw. sym-Dibenzocycloocten (2a) an, die sich fast ohne Nebenprodukte bilden. Durch Bestrahlung > 3000 Å in Gegenwart von Acetophenon oder Aceton erhält man dagegen die Semibullvalene (3a) in ebenfalls hohen Ausbeuten.



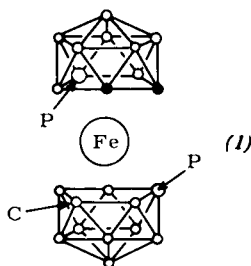
Durch direkte Bestrahlung von (1b) bildet sich nur (2b), während (1c) sich ausschließlich in (3c) umlagert. Diese Ergebnisse stützen die Vorstellung von Brewer und Heaney, daß die Cyclooctatetraene über den angeregten Singulett- und die Semibullvalene über den angeregten Triplettzustand entstehen. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4465 (1968) / -Kr. [Rd 918]

1,2-Diaryl-2-arythiovinyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonate (1) erhielten G. Capozzi, G. Melloni, G. Modena und M. Piscitelli durch Addition von Arylsulfonyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonaten an Tolan und 4,4'-Dimethyltolan. Die Arylsulfonyl-derivate wurden ihrerseits aus Arylsulfonylchloriden mit Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat hergestellt und nicht isoliert. Beispiele für (1): R = R¹ = H, Fp = 109–110 °C; R = H, R¹ = *p*-Cl, Fp = 139–140 °C; R = R¹ = CH₃, Fp = 104 bis 105 °C. (1), orangefarbene Kristalle, die z.B. aus Chloroform/Pentan umkristallisiert werden können, zersetzen sich in vielen inerten Lösungsmitteln, besonders in Anwesenheit von



BF₃, in die freie Sulfonsäure und ein 2,3-Diarylbenzo[b]-thiophen (2). Mit schwachen Nucleophilen werden Produkte wie (3) erhalten, mit starken bilden sich außer Acetophenonderivaten wie (4) SO₂ und Trinitrophenyl-derivate. Die Autoren vermuten, daß bei den Zersetzungen intermediär ein Vinylcarboniumion (5) auftritt. / Tetrahedron Letters 1968, 4049 / -Kr. [Rd 920]

Neue Übergangsmetallkomplexe mit dem Carbaphospholid-Ion (3)-1,7-B₉H₉CHP(CH₃)⁻ beschreiben L. J. Todd, I. C. Paul, J. L. Little, P. S. Welcker und C. R. Peterson. 1,7-B₁₀H₁₀CHP geht beim Kochen in Piperidin in das Piperidiniumsalz von (3)-1,7-B₉H₉CHP⁻ über, dessen Tetramethylammoniumsalz bei der Umsetzung mit NaH und anschließend mit FeCl₂ das rotviolette Anion [(3)-1,7-B₉H₉CHP(CH₃)₂Fe]²⁻ bildet. Es läßt sich mit CH₃J zu [(3)-1,7-B₉H₉CHP(CH₃)₂Fe (1) alkylieren (braunes Isomeres, Fp = 239,5–240,5 °C; rotes Isomeres, Fp = 233–234 °C). Ein Cokristallit, der beide Isomere enthält, bildet bei der Sublimation tiefrote orthorhombische Prismen, a = 13,66, b = 13,96, c = 20,36 Å, Raumgruppe Pbca. Die Elementarzelle der braunen Form hat die gleichen

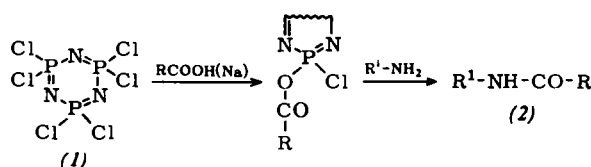


Abmessungen, die der roten Form hat $a = 14,44$, $b = 13,79$, $c = 19,51$ Å. Bei der Röntgenstrukturanalyse eines Cokristallits von (1) (Formel ohne Substituenten gezeichnet) besetzt das C-Atom in einem der Polyeder wahrscheinlich statistisch eine der beiden schwarz markierten Positionen. Analoge Komplexe bilden sich mit Co^{2+} und Ni^{2+} . / J. Amer. chem. Soc. 90, 4489 (1968) / -Kr. [Rd 919]

Im Hochvakuum hergestellte Spaltflächen von Silicium-Einkristallen zeigen ein ESR-Signal ($g = 2,0055$, Breite 6 G), stellte D. Haneman fest. Es entspricht einer Spindichte von etwa $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ an der Oberfläche, die durch Sauerstoffzugabe unter 10^{-3} Torr·min nicht beeinflusst wird; bei stärkerem Sauerstoffeinlaß um 10^{-1} Torr·min steigt die Spindichte um etwa 20 %. Hyperfeinstruktur und g-Anisotropie sind nicht zu beobachten. Vergleiche mit Messungen der Elektronenaustrittsarbeit und der Leitfähigkeit in Oberflächennähe zeigen, daß die Spins in der Oberfläche selbst liegen. Es wird ein Modell für die Siliciumoberfläche vorgeschlagen, das die Atome in abwechselnden Reihen angeordnet zeigt, die in

Spaltrichtung verlaufen. Je eine Reihe liegt höher und besitzt ungepaarte Elektronen von überwiegendem s-Charakter, die innerhalb der Reihe weitgehend frei beweglich sind; diese sind für das ESR-Signal verantwortlich. Die andere Atomreihe liegt tiefer, die Einzelelektronen haben überwiegenden p-Charakter und überlappen mit ihren Nachbarn innerhalb der tiefliegenden Reihe. / Physic. Rev. [2] 170, 705 (1968) / -Hz. [Rd 900]

Phosphornitridchlorid (1) als Aktivator von Carbonsäuren untersuchten L. Caglioti, M. Poloni und G. Rosini. (1) reagiert mit Salzen von Carbonsäuren und bildet bei anschließender Behandlung mit überschüssigem primärem oder sekundärem Amin das Amid (2) in Ausbeuten von 60 bis 83 %. Die Reaktion verläuft in Benzol, Cyclohexan, THF, THF/Wasser, Äthylacetat usw. Anstelle der Alkalisalze lassen sich auch Aminsalze verwenden. (1) wird in Mengen von 0,35–1 Äquivalent angewendet, das Amin in 6- bis 10-fachem Überschuß. Auch Hydrazide sind auf gleiche Weise erhältlich. Die Reaktion dauert etwa 20 min und verläuft wahrscheinlich wie folgt:



/ J. org. Chemistry 33, 2979 (1968) / -Ma.

[Rd 895]

LITERATUR

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Band 18: Uran (Fortsetzung) bis Zellwolle. Herausgeg. von W. Foerst. Redaktion: Hertha Buchholz-Meisenheimer. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1967. 3., völlig neu gest. Aufl., XII, 792 S., 261 Abb., pro Band DM 182.- (nur Gesamtwerk käuflich).

Der vorletzte Band der Encyclopädie [1] enthält an größeren Artikeln: Wasser (100 S.), Waschen und Waschmittel (95 S.), Vitamine (79 S.), Viscosereyon, -spinnfaser und -schwämme (46 S.), Wein (46 S.), Uran (Fortsetzung) (45 S.), Wachse (44 S.), Zellstoff (41 S.) und Wasserstoff (39 S.). Von den kleineren Artikeln sind besonders erwähnenswert: Viren, Wuchsstoffe, Würzen, Weichmacher, Wolle, Wismut und Wolfram.

Von dem vielseitigen Stoff nur wenig Beispiele: Der Artikel über das Wasser ist eine gedrängte Monographie. Neun Autoren von Universität, Industrie, Bundesministerium für Gesundheitswesen, Vereinigung der Großkesselbesitzer und anderen Institutionen behandeln die Abschnitte: Struktur, physikalische Eigenschaften (mit umfangreichen Tabellen), Trink- und Betriebswasser (mit einer guten Wasserbedarfsstatistik und Güte-Normen), Kesselspeisewasser, Kühlwasser, Entsalzung von Meerwasser (ausgewogener technischer und wirtschaftlicher Vergleich der Verfahren), allgemeine Gesichtspunkte der Wasserwirtschaft mit Globalübersichten, Wasserrecht und schließlich die Herstellung von schwerem Wasser (Verfahrenstechnik und Wirtschaftsvergleich). Der Artikel zeigt eine ausgezeichnete Kombination einschlägigen Fachwissens und redaktioneller Zusammenarbeit.

Der Artikel Zellstoff gibt eine klare und konsistente Darstellung der modernen Aufschluß- und Reinigungsverfahren. – In zahlreichen Artikeln kann dieser vorletzte Band auf frühere Artikel der Encyclopädie zurückgreifen; man ist bei der Behandlung der neuen Stichwörter bemüht, frühere Dar-

[1] Vgl. Angew. Chem. 79, 695 (1967).

stellungen zu ergänzen. Der Artikel Waschen und Waschmittel knüpft bei den Waschrohstoffen an die Tenside (Band 16) an. Die Frage der biologischen Abbaubarkeit und Fischverträglichkeit wird dabei ausführlich berücksichtigt. Der Artikel enthält auch eine gute Theorie des Waschens und eine Beschreibung der modernen Waschmaschinen und der damit verbundenen Anforderungen an Waschmittel und Wäsche. Beim Artikel Wein ist man vom Fortschritt der Forschung auf dem Gebiet der Nahrungs- und Genußmittel beeindruckt. Unter anderem werden Gesamtanalysen von Weinen angegeben und dabei mehr als 200 Inhaltsstoffe aufgezählt. – Aus dem Artikel über Wasserstoff erfährt man, daß der Verbrauch an flüssigem Wasserstoff für Raketen in USA im Jahr 1966 60000 t betragen hat.

Mit dem Fortschritt der Encyclopädie hat sich ein Mitarbeiterstab mit einer redaktionellen Erfahrung herausgebildet, die mit jedem Bande positiver zur Auswirkung kommt. Daher darf man nun dem Abschlußband mit dem wichtigen Generalregister mit großer Erwartung entgegensehen.

H. Sachsse [NB 731]

Chemical Reactions at High Pressures. Von K. E. Weale. E. & F. N. Spon Ltd., London 1967. 1. Aufl., XIII, 350 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. 70s.

Die Chemie bei hohen und höchsten Drucken hat sich in den letzten Jahren so stürmisch entwickelt, daß es einem Einzelnen kaum noch möglich ist, eine aktuelle zusammenfassende Monographie über das Gesamtgebiet zu schreiben. Gleichzeitig verwischt sich die Bedeutung des Begriffes „hohe Drucke“ mehr und mehr. Unter diesem Gesichtspunkt ist zu verstehen, daß die vorliegende Monographie trotz ihres umfassenden Titels nur ein Teilgebiet der Chemie bei hohen Drucken, die Reaktionen fluider Phasen bei Drucken bis zu 15 kbar, eingehender behandelt.