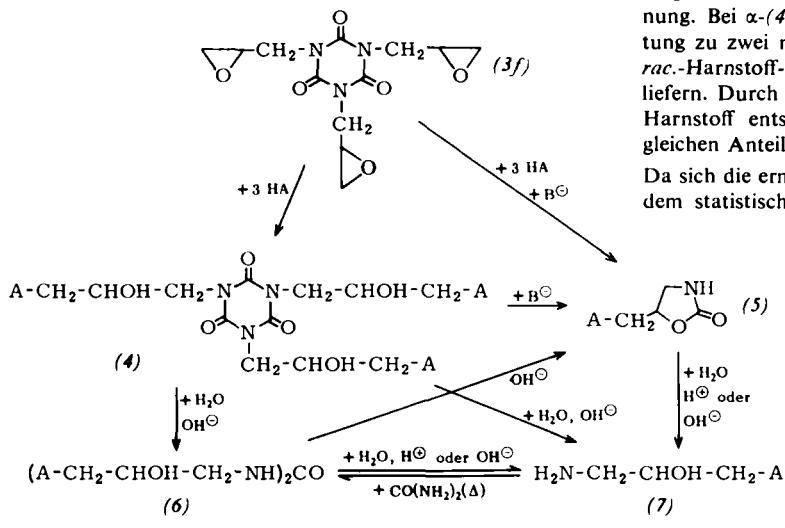


Anion. Zur partiellen oder totalen Hydrolyse diente die Behandlung mit wässrigem Alkali. Durch Addition von 3 mol HA an 1 mol (3f) entsteht das Addukt (4) in nahezu quantitativer Ausbeute. Gegenwart einer Base führt – ebenfalls fast quantitativ – zum Oxazolidon (5), das auch durch Erhitzen von (4) mit 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

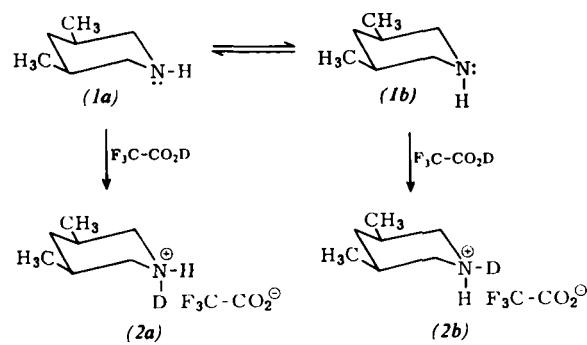
intramolekularen Wechselwirkungen der chiralen Gruppen gering sein. Durch Variation des Anions im Reaktionspartner HA ergeben sich auf diesem Weg neue Möglichkeiten zur Darstellung von Derivaten der beschriebenen Verbindungs klassen mit vorher bestimmbaren Konfigurationen.

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

[VB 165]

RUNDSCHEAUS

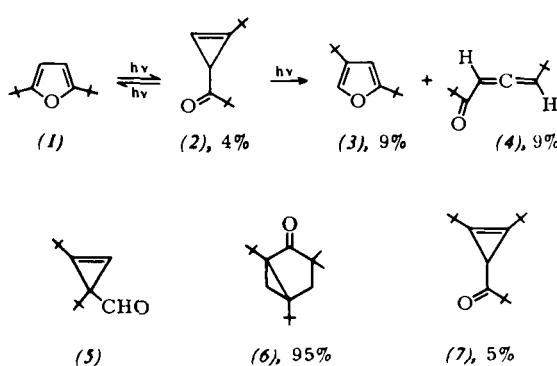
Das Konformationsgleichgewicht in cis-3,5-Dimethylpiperidin (1) untersuchte *H. Booth* anhand der 1H -NMR-Spektren in Deuteriotrifluoroessigsäure und in Trifluoroessigsäure. Im Spektrum von *cis*-3,5-Dimethylpiperidinium-trifluoracetat, (1)·CF₃CO₂H, treten die 2,6-axialen Protonen bei $\tau = 7,30$ als Quartett auf. Das Spektrum der Mischung von (2a) und (2b) zeigt bei $\tau = 7,30$ ein Triplet 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 Triplet und Quartett zeigt, daß 54 % (2a) und 46 % (2b) vorliegen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen beträgt

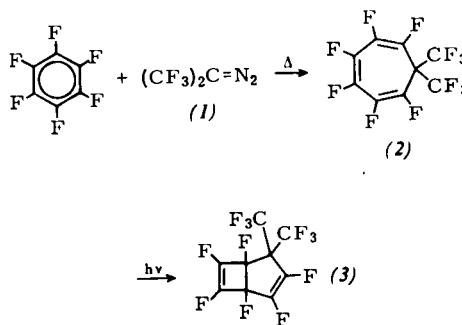
nur 0,1 kcal/mol. Offenbar benötigen H-Atom und freies Elektronenpaar am Stickstoff etwa gleich viel Platz. / Chem. Commun. 1968, 802 / -Kr. [Rd 903]

Die photolytische Isomerisierung von Poly-tert.-butylfururanen untersuchten *E. E. van Tamelen* und *T. H. Whitesides*. Nach einstündigem Bestrahlen von (1) in Pentan ($1,2 \cdot 10^{-3}$ 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-

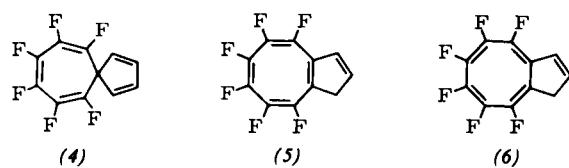


Tri-tert.-butylfuran lagert sich unter analogen Bedingungen größtenteils in den Bicyclus (6) und daneben in das Cyclopropylketon (7) um. / J. Amer. chem. Soc. 90, 3894 (1968) / -Kr.
[B-499]

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 C_6F_6 das perfluorierte (2)



($K_p \approx 125^\circ C$) in 20% Ausbeute; bei Belichtung ($\lambda > 3100 \text{ \AA}$) geht es in den Bicyclus (3) über (99% Ausbeute). Jones jr. konnte nach Bestrahlung von Diazocyclopentadien in C_6F_6



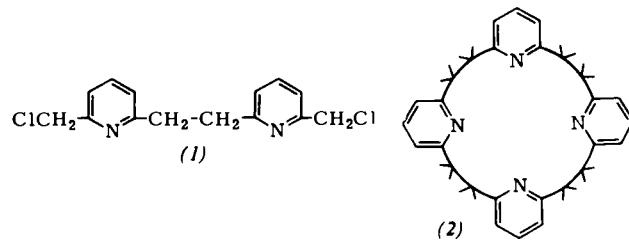
das Spiran (4) isolieren, das sich beim Erhitzen umlagert, wahrscheinlich in (5) oder (6). / J. org. Chemistry 33, 2536, 2538 (1968) / -Kr. [Rd 905]

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), Gefabsbmessungen, Bestrahlung und Zusatz von Fremdgasen gemessen. Die Reaktion zeigt Kettenverzweigung und verläuft über ein relativ stabiles Zwischenprodukt, das als Cl_2O_3 identifiziert wurde. Die Meßergebnisse und bekannte Bildungsenthalpiedaten lassen die Aufstellung von folgendem Reaktionsmechanismus zu:

Start	2 ClO_2	$\xrightarrow{\text{Wand}}$	$\text{ClO} + \text{ClO}_3$
Zwischenprodukt	$\text{ClO}_2 + \text{ClO}$	\longrightarrow	Cl_2O_3
	$\text{ClO} + \text{Cl}_2\text{O}_3$	\longrightarrow	$\text{ClOOCl} + \text{ClO}_2$
Verzweigung	ClOOCl	\longrightarrow	$\text{ClOO} + \text{Cl}$
	ClOO	\longrightarrow	$\text{Cl} + \text{O}_2$
	$\text{Cl} + \text{ClO}_2$	\longrightarrow	2 ClO
	$\text{Cl} + \text{ClO}_2$	\longrightarrow	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$
Abbruch	Cl	\longrightarrow	$1/2 \text{ Cl}_2$

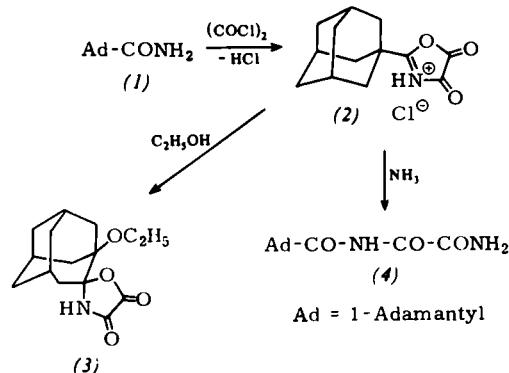
Cl_2O_3 bildet sich neben Cl_2O_6 bei der Photolyse von ClO_2 bei -45°C und lässt sich durch seine wesentlich größere Flüchtigkeit leicht von Cl_2O_6 abtrennen. Ihm wird die Struktur $\text{O}_2\text{Cl}-\text{ClO}$ zugeschrieben. / J. physic. Chem. 72, 1849 (1968) / -Hz. [Rd 902]

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



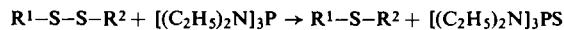
161 °C, in 4,2 bzw. 2,1 % Ausbeute isolieren. Die Verbindungen sind farblos. Das Oktamere wurde massenspektroskopisch nachgewiesen (< 1 %). / Experientia 22, 306 (1968) / -Ma. [Rd 897]

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), $F_p = 98\text{--}100^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute $\approx 70\%$, wurde u.a. durch ihre



Ammonolyse zu (4) bestimmt. Das Spiran (3) bildet farblose Kristalle, $F_p = 194\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 62 %, die in wasserfreiem Äthanol unlöslich sind. 1-Adamantancarbon-säureanilid lässt sich analog umsetzen. / Tetrahedron Letters 1968, 4135 / -Kr. [Rd 909]

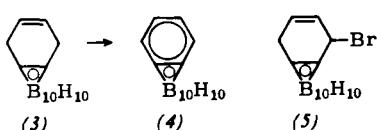
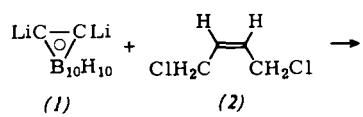
Tris(diäthylamino)phosphin schlagen D. N. Harpp, J. G. Gleason und J. P. Snyder zur partiellen Entschwefelung organischer Disulfide vor.



Die Methode läßt sich auf zahlreiche organische Disulfide anwenden. Umlagerungen treten dabei nicht auf. Beispiele: $R^1 = R^2 = n\text{-Pentyl}$ (Ausbeute 63 %); $R^1 = p\text{-Tolyl}$, $R^2 = \text{Benzyl}$ (86 %); $R^1\text{---S---S---R}^2 = 1,2\text{-Dithiacyclohexan}$ (100 %). Die Entstehung von $R^1\text{---S---R}^1$, $R^2\text{---S---R}^2$ und $R^1\text{---S---R}^2$ in 22, 11 bzw. 38 % Ausbeute bei der partiellen Entschwefelung von $p\text{-Br---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---S---S---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$ ist noch nicht geklärt. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4181 (1968) / -Kr. [Rd 910]

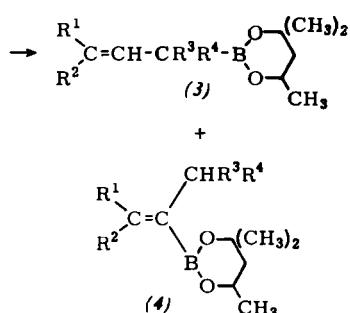
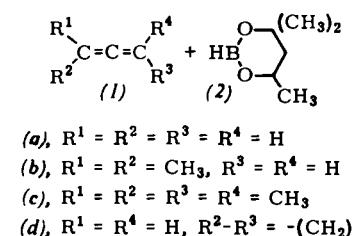
Die Synthese von Benzo[*a*]-1,2-dicarba-*closododecaboran* (Benzocarboran) (4) gelang *N. K. Hota* und *D. S. Matteson* durch Umsetzung von 1,2-Dilithiocarboran (1) mit *cis*-1,4-Dichlor-2-butene (2) und Dehydrierung des Reaktionspro-

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. H_2SO_4 angegriffen, reagiert nicht mit Brom in CBr_4 , wird aber von KMnO_4 in Aceton zersetzt.



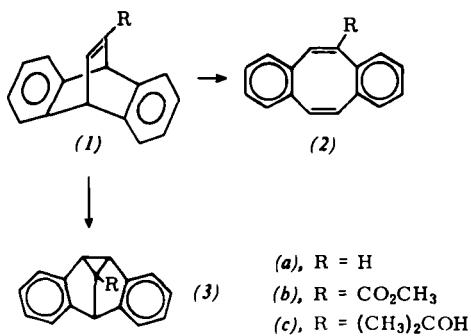
Als Nebenprodukt der Dehydrierung kann die Monobromverbindung (5) erhalten werden. / J. Amer. chem. Soc. 90, 3570 (1968) / -Kr. [Rd 906]

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 B_2H_6 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 %



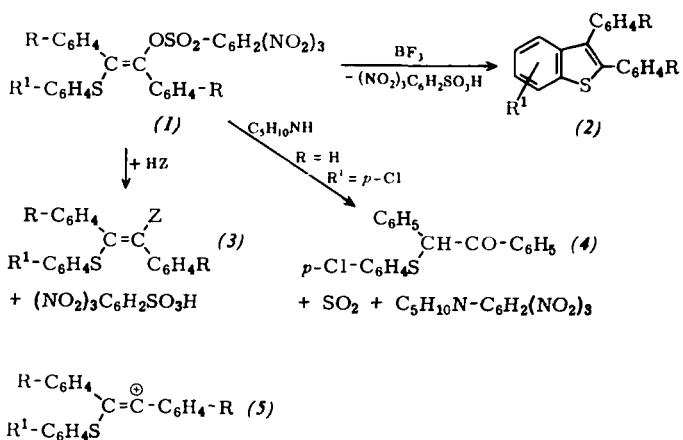
(4b), und aus (1c) bilden sich 100 % (4c). Aus 1,2-Cyclonadien (1d) entstehen das *cis*- und das *trans*-Addukt im Verhältnis 85:15. 2,3-Pentadien [(1e), $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$] bildet zwar 81 % (4e), aber abweichend von den übrigen Allenen daneben 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 Dibenzobarrenen (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.



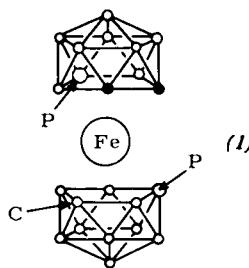
Durch direkte Bestrahlung von (1b) bildet sich nur (2b), während (1c) sich ausschließlich in (3c) umlagert. Diese Ergebnisse stützen die Vorstellung von Brewer und Heaney, daß die Cyclooctatetraene über den angeregten Singulett- und die Semibullvalene über den angeregten Tripletzustand entstehen. / J.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

1,2-Diaryl-2-arylthiovinyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonate (1) erhielten G. Capozzi, G. Mellon, G. Modena und M. Piscitelli durch Addition von Arylsulfenyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonaten an Tolan und 4,4'-Dimethyltolan. Die Arylsulfenyl-derivate wurden ihrerseits aus Arylsulfenylchloriden mit Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat hergestellt und nicht isoliert. Beispiele für (1): $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{Fp} = 109-110^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = p\text{-Cl}, \text{Fp} = 139-140^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{Fp} = 104$ 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



BF_3 , in die freie Sulfinsäure und ein 2,3-Diarylbenzo[*b*]-thiophen (2). Mit schwachen Nucleophilen werden Produkte wie (3) erhalten, mit starken bilden sich außer Acetophenonderivaten wie (4) SO_2 und Trinitrophenylderivate. Die Autoren vermuten, daß bei den Zersetzung intermedial 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. Welker 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]J alkylieren (braunes Isomeres, $\text{Fp} = 239,5-240,5^\circ\text{C}$; rotes Isomeres, $\text{Fp} = 233-234^\circ\text{C}$). Ein Cokristallit, der beide Isomeren enthält, bildet bei der Sublimation tiefrote orthorhombische Prismen, $a = 13,66, b = 13,96, c = 20,36 \text{ \AA}$, Raumgruppe Pbc_a. Die Elementarzelle der braunen Form hat die gleichen



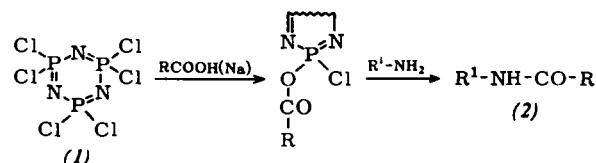
Abmessungen, die der roten Form hat $a = 14,44$, $b = 13,79$, $c = 19,51$ Å. Bei der Röntgenstrukturanalyse eines Cokristallits von (1) (Formel ohne Substituenten gezeichnet) besetzt das C-Atom in einem der Polyeder wahrscheinlich statistisch eine der beiden schwarz markierten Positionen. Analoge Komplexe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

[Rd 919]

[Rd 900]

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 Sauerstoffzugaben unter $10^{-3} \text{ Torr} \cdot \text{min}$ nicht beeinflußt wird; bei stärkerem Sauerstoffeinlaß um $10^{-1} \text{ Torr} \cdot \text{min}$ 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 im

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 Alkalosalze lassen sich auch Aminsalze verwenden. (1) wird in Mengen von 0,35–1 Äquivalent angewendet, das Amin in 6- bis 10fachem 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 Encyklopädie 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 Encyklopädie [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.), Wachsen (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 Encyklopädie 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 Encyklopädie 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.,
zahr. Abb. u. Tab., geb. 70 s.

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 flüssiger Phasen bei Drucken bis zu 15 kbar, eingehender behandelt.