

trigonales Prisma, beide verzerrt); bei (2) mit elf Cs—O-Abständen zwischen 3.0 und 4.5 Å bietet sich hingegen eine einfache Beschreibung durch einen charakteristischen Polyeder nicht an.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, (2) tetragonal in $P 4_2/nmc$ mit ebenfalls $Z = 2$. Zur Sammlung der Daten wurde ein automatisches Diffraktometer (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) benutzt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen folgte üblichen Methoden. Die abschließenden R-Faktoren waren 0.039 für (1) mit 1579 Reflexen und 0.055 für (2) mit 569 Reflexen.

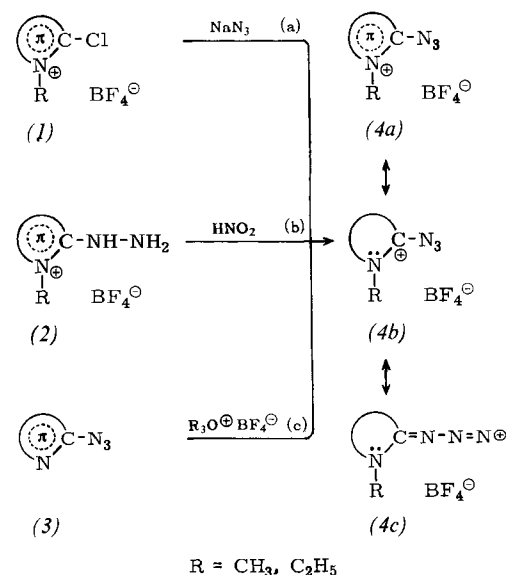
Eingegangen am 12. November 1969 [Z 126]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

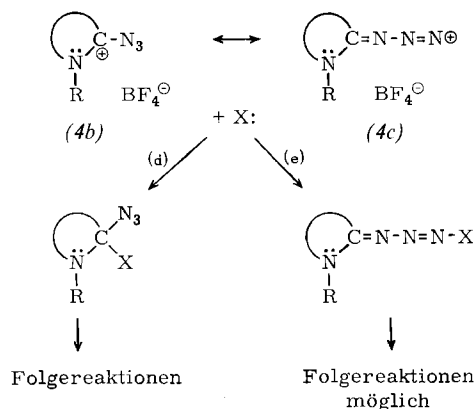
Heterocyclische Azidiniumsalze in der präparativen Chemie

Von H. Balli[*]

Heterocyclische Azidiniumsalze (4)^[1] sind inzwischen auf den Wegen (a), (b) und (c) zugänglich geworden^[1,2]. Es konnten die N-Heteroaromaten Pyridin, Thiazol, 1,2,4-Triazol, Chinolin Isochinolin, Benzimidazol, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzoselenazol und Substitutionsprodukte dieser Heterocyclen in die Synthese eingesetzt werden.



Die Salze (4) reagieren als Elektrophile ambidenter Reaktivität auf den Wegen (d) oder (e).



[*] Prof. Dr. D. Mootz

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1
Dr. B. Berking
z. Zt.: Crystallography Laboratory, University of Pittsburgh
Pittsburgh, Pa. 15213 (USA)

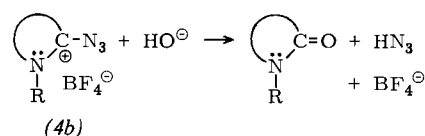
[1] E. Steger u. K. Lunkwitz, J. molecular Structure 3, 67 (1969).
Wir danken Herrn Prof. Dr. Steger und Herrn Dr. Lunkwitz, Dresden, für Substanzproben und Diskussionen.

[2] W. P. Griffith u. K. J. Rutt, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2331.

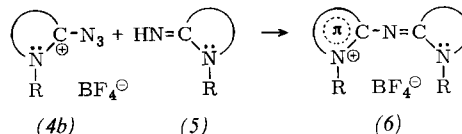
[3] T. Migchelsen, R. Olthof u. A. Vos, Acta crystallogr. 19, 603 (1965).

Harte Basen X reagieren nach Weg (d) unter Substitution der Azidogruppe am harten Carboniumion von (4b).

1. Hydrolyse der Azidiniumsalze

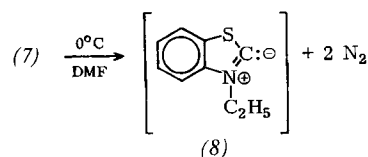
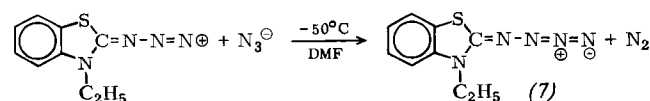


2. Synthese von Azamonomethincyaninen (6) mit den Basen (5)

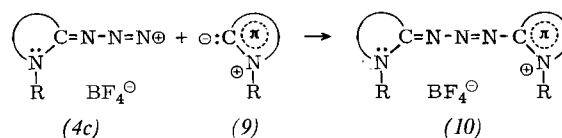


Weiche Basen X reagieren nach Weg (e) unter Addition am endständigen Stickstoffatom der Azidogruppe von (4c), wobei oft Folgereaktionen auftreten.

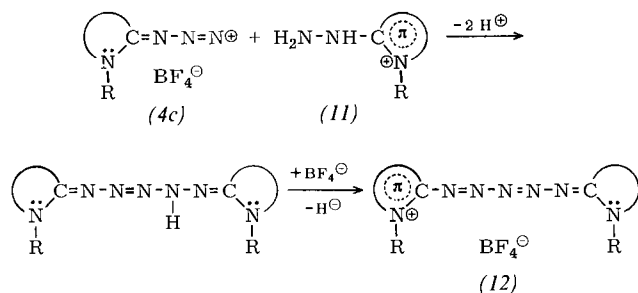
1. Addition von Azidionen



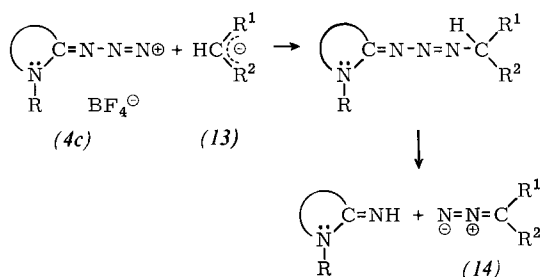
2. Addition heterocyclischer Ylide wie (8) oder (9); Synthese von Triazatrimethincyaninen (10)^[3]



3. Addition heterocyclischer Hydrazine (11) mit anschließender Oxidation zu Pentaazapentamethincyaninen (12)^[4]

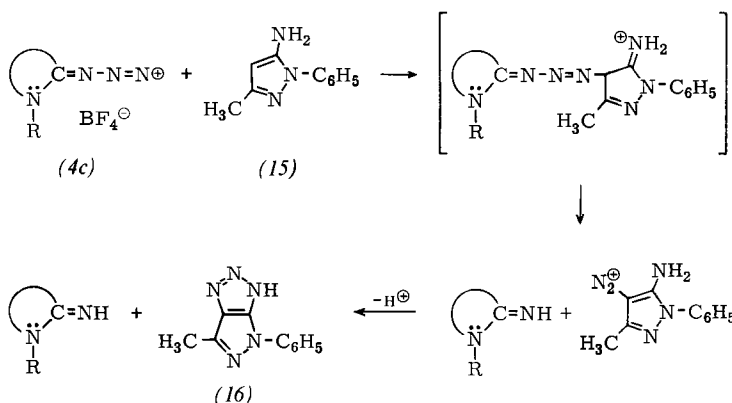


4. Addition von Anionen reaktiver Methylenverbindungen (13) oder Hydroxyaromaten unter Diazogruppenübertragung oder Azogruppenübertragung (Synthese von Diazoverbindungen und Azofarbstoffen)^[5]. Beispiele für (14) sind



Diazomeldrumsäure (46% Ausbeute), 4-Diazo-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (96%), 2,4,6-Tris(diazo)-1,3,5-cyclohexantrion (95%).

5. Addition heteroaromatischer Amine wie (15) unter Bildung kondensierter Triazole (16).



[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 13. November 1969 in Freiburg] [VB 218]

[*] Prof. Dr. H. Balli
Institut für Farbenchemie der Universität
CH-4056 Basel, St. Johannsvorstadt 10/12 (Schweiz)

[1] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).

[2] G. Henseke u. G. Hanisch, Liebigs Ann. Chem. 643, 184 (1961); H. Quast, Dissertation, Universität Marburg 1963.

[3] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 663, 96 (1963).

[4] S. Hünig, H. Balli u. H. Quast, Angew. Chem. 74, 28 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 47 (1962).

[5] H. Balli u. V. Müller, Angew. Chem. 76, 573 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 644 (1964); H. Balli u. R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 699, 133 (1966).

Auflösen von Steinkohlen bei Temperaturen unter 200 °C

Von G. Kölling^[*]

Steinkohlen sind unterhalb 200 °C in den meisten Lösungsmitteln nur wenig löslich. „Spezifische“ Lösungsmittel jedoch wie Phenole, Pyridinbasen und einige Amine lösen sie bis zu 40 % auf.

Nach Alkylierung mit Alkylchloriden und AlCl₃ bei 50 °C oder mit Olefinen, HF und BF₃ bei 80 °C steigt die Löslichkeit weiter an. Noch günstiger wirkt eine Acylierung mit höheren Fettsäurechloriden und AlCl₃ bei 50 °C, welche Steinkohlen mittleren Inkohlungsgrades bis auf inerte Anteile löslich macht.

Die so vorbehandelte Kohlensubstanz kann weiter untersucht werden. Nach Abzug der eingeführten Gruppen betragen die mittleren Molekulargewichte etwa 3000. Zu einer ähnlichen Größenordnung führte die Extrapolation der Werte für die mittleren Molekulargewichte, die van Krevelen^[1] und andere an Teilextrakten gewonnen hatten.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 27. November 1969 in Mülheim/Ruhr] [VB 219]

[*] Prof. Dr. G. Kölling
Bergbau-Forschung G.m.b.H.
43 Essen-Kray, Frillendorfer Straße 351

[1] H. N. M. Dormans und D. W. van Krevelen, Fuel 39, 273 (1960).

RUNDSCHAU

Synthesen mit Perfluoralkyl-Radikalen aus Perfluoralkyljodiden teilt N. O. Brace mit. Aus Alkencarbonsäuren werden in hoher Ausbeute Addukte des Typs

RCH₂-CHJ-(CH₂)_n-COOH (n = 1-16) erhalten (R = Perfluoralkyl). Die Dehydrohalogenierung von CF₃-(CF₂)₃-CH₂-CHJ-CH₂-COOH (1) mit 2 mol Base liefert CF₃-(CF₂)₂-CF=CH-CH=CH-COOH (2), mit 1 mol Base ein Gemisch von CF₃-(CF₂)₃-CH₂-CH=CH-COOH und (1). Bei der Hydrolyse von RCH₂-CHJ-CH₂-CH₂-COOH entsteht

dagegen nur RCH=CH-CH₂-CH₂-COOH, wie es für derartige Verbindungen typisch ist. / 158. ACS Meeting 1969, Abstracts of Papers, FLUO 42 / -Ma. [Rd 119]

Die TiCl₄-katalysierte Addition von Aziridin an cyclische Ketone untersuchten Su C. Kuo und W. H. Daly. In Gegenwart von Triäthylamin entstehen aus C₅- bis C₈-Ketonen Verbindungen vom Typ (1)-(4). Das Produktverhältnis hängt von der Ringgröße des Ketons und dem Molverhältnis