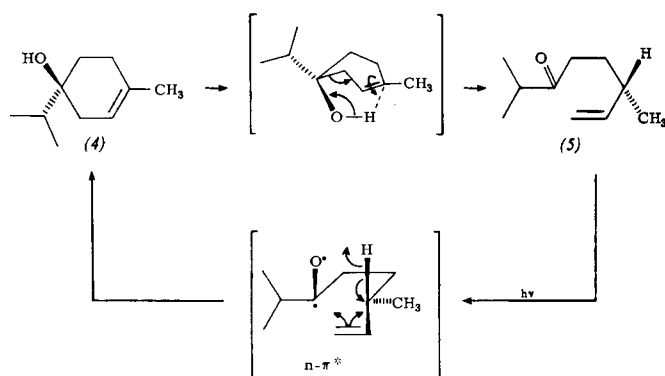


des Verbenens besitzt als gemeinsames mechanistisches Kennzeichen die stufenweise Homolyse des Cyclobutanringes. Als Folgereaktionen laufen mehrere hintereinandergeschaltete sigmatrope 1,5-H-Verschiebungen ab, die bei den ungesättigten Monoterpenen von electrocyclischen Prozessen begleitet



tet werden. So steht z. B. (+)-*trans*-Verbenol (1) im Homolysegleichgewicht mit *trans*-Chrysanthenol (2), das anschließend in (+)-2,2,4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carbaldehyd (3) zerfällt.

Unter Induktion des Chiralitätszentrums wird (+)-Terpinenol-(4) (4) thermisch in (+)-(6*S*)-2,6-Dimethyl-7-acten-3-on (5) überführt^[1]. Dieser Synchronprozeß ist photochemisch reversibel^[2].

Die thermische Cyclisation von Linalool (intramolekulare En-Reaktion), die Isopulegolgildung aus β -Citronellal (intramolekulare thermische Prins-Reaktion) und die Dekonjugation α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen sind Synchronreaktionen vom Typ sigmatroper 1,5-H-Verschiebungen.

Am 4-Caren und verwandten Verbindungen wurde erstmals der orbitalsymmetrie-erlaubte Prozeß einer sigmatropen Homo-1,5-H-Verschiebung aufgezeigt^[3].

Die konfigurative Verknüpfung von α -Jonon mit Abbauprodukten des Farnesiferols B und Manools führte zur Festlegung des Chiralitätszentrums an C-6 aller bekannten Carotinoide^[4].

An diesen Beispielen sollte die gegenwärtige Bedeutung der Monoterpenchemie zur Lösung reaktionsmechanistischer und stereochemischer Probleme aufgezeigt werden. Für die Industrie sind die Monoterpene als Vorstufen für Riechstoffe unentbehrlich.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 3. Juli 1970 in Tübingen] [VB 248]

[*] Dr. G. Ohloff

Laboratoire de Recherches, Firmenich et Cie
CH-1211 Genf 8 (Schweiz)

[1] G. Ohloff u. K. H. Schulte-Elte, unveröffentlicht.

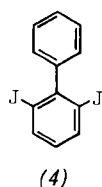
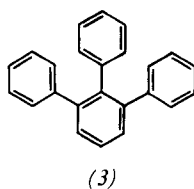
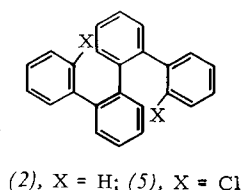
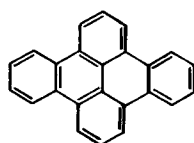
[2] K. H. Schulte-Elte u. G. Ohloff, Tetrahedron Letters 1964, 1143.

[3] G. Ohloff, Chem. Ber. 93, 2673 (1960); Tetrahedron Letters 1965, 3795.

[4] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschanner, G. Uhde u. G. Ohloff, Helv. chim. Acta 52, 1729 (1969).

RUNDSCHAU

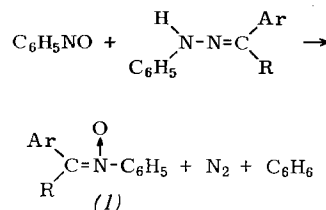
Die Photo-Arylkupplungsreaktion eröffnet einen neuen Weg zu polycyclischen Aromaten. T. Sato, S. Shimada und K. Hata erhielten Dibenzo[*fg, op*]naphthacen (1) durch Bestrahlung folgender Verbindungen in Benzol mit einer Quecksilberdampfampe (20–72 Std.): (2) in Gegenwart einer äquimolaren Menge Jod gab (1) in 57 % Ausbeute; (3) + J₂



→ 21 % (1); (4) → wenig (1) + 42 % Triphenylen + 24 % (3); (5) → 67 % (1). Die Cyclisierung durch Dehydrohalogenierung eignet sich besonders zur Synthese von Triphenylen. Die

Bestrahlung von 2-Chlor- und 2-Brom-2'-jod-biphenyl in Benzol ergab es in 37 bzw. 25 % Ausbeute. / Chem. Commun. 1970, 766 / —Ma. [Rd 223]

Phenylnitron (1) aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazonen erhielten D. W. Berry, R. W. Bryant, J. K. Smith und R. G. Landolt. Die Reaktionen werden ohne Lösungsmittel oder in den üblichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur vorzugsweise unter Stickstoff durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien

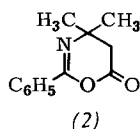
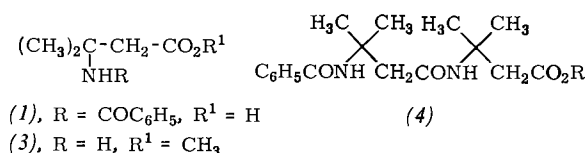


dienen u.a. die Phenylhydrazone von Benzaldehyd, substituierten Benzaldehyden und Fluorenol. Die Ausbeuten sind gut. / J. org. Chemistry 35, 845 (1970) / —Kr. [Rd 219]

Die Relaxation von Schwefelhexafluorid nach Anregung mit 10.6 μ m-Strahlung von einem gepulsten CO₂-Laser untersuchten J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton und A. V. Nowak. Dazu wurden die zeitlichen Absorptionsänderungen des

SF₆ mit einem zweiten, kontinuierlich arbeitenden CO₂-Laser verfolgt, der auf verschiedene Linien zwischen 931 und 954 cm⁻¹ eingestellt werden konnte. Der Laserimpuls führt eine Überbesetzung einiger in seinem Energiebereich liegender Rotationsschwingungsniveaus des SF₆ herbei; die Absorption der entsprechenden Linien verschwindet daher kurze Zeit. Die Übertragung von Rotationsenergie in höchstens zwei Stößen (einge 100 Nanosekunden) füllt dieses „Loch“ im Absorptionsspektrum wieder auf. Die Schwingungsenergie verteilt sich etwa ebenso schnell auf alle möglichen angeregten Schwingungszustände. Der langsamste Schritt bei der Rückkehr zum thermischen Gleichgewicht ist die Umwandlung von Quanten des niedrigsten Schwingungsniveaus (363 cm⁻¹) in Translationsenergie mit der Zeitkonstante 122 ± 8 μsec · Torr in reinem SF₆. / J. chem. Physics 52, 5421 (1970) / —Hz. [Rd 233]

Peptide aus β-Aminosäuren stellten J. Lowbridge und C. N. C. Drey über Oxazinon-Zwischenstufen her. Während 3-Amino-3-methylbuttersäure mit den gebräuchlichen Kupplungsreagentien nur sehr schwer Peptide liefert, gelingt dies leicht durch Aminolyse des intermediären Oxazinons. So gibt die Verbindung (1) das Oxazinon (2), aus dem bei Aminolyse



mit dem Ester (3) das Dipeptid (4) entsteht. (4) geht (nach Hydrolyse) mit Acetanhydrid in das „Dipeptid-oxazinon“ über, das sich mit dem Ester (3) in das Tripeptid umwandeln läßt. / Chem. Commun. 1970, 791 / —Ma. [Rd 225]

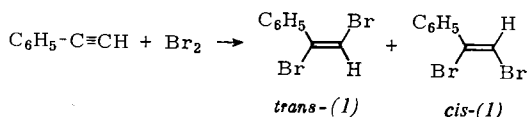
Hall-Effekt und elektrische Leitfähigkeit von Lithiumlösungen in flüssigem Ammoniak wurden von R. D. Nasby und J. C. Thompson bei Konzentrationen von 1.2 bis 14 Mol-% Lithium und 200–240°K gemessen, außer im Bereich der Mischungslücke (obere kritische Mischungstemperatur etwa 210°K). Oberhalb 9 Mol-% Li hat der Hall-Koeffizient den Wert, den man für freie Elektronen erwartet; darunter steigt er bis aufs Doppelte des Wertes für freie Elektronen an. Unterhalb 8 Mol-% Li ist die Beweglichkeit der Leitungselektronen offenbar thermisch aktiviert; die Aktivierungsenergie hat bei etwa 3 Mol-% Li ein Maximum von 0.15 eV. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Lösungen mit mehr als 9 Mol-% Li sich wie flüssige Metalle verhalten; bei niedrigeren Konzentrationen tritt das metallische Leitungsverhalten immer mehr zurück, und die Eigenschaften der solvatisierten Elektronen kommen zur Geltung. Bei 3 Mol-% Li ist der Einfluß freier Elektronen auf die gemessenen Größen nicht mehr nachzuweisen. / J. chem. Physics 53, 109 (1970) / —Hz. [Rd 230]

Oligomere Moleküle in Aceton-, Methanol- und Ameisensäure-Dampf wiesen H. Knof und D. Krafft in einem Massenspektrometer besonderer Konstruktion über ihre negativen Ionen nach. In diesem Massenspektrometer sind Elektronenquelle und Stoßraum durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr voneinander getrennt. Bei einer Energie der in den Stoßraum eintretenden Elektronen von ca. 200 eV und einem Dampfdruck von einigen 10⁻⁴ Torr ist die Ausbeute an unzersetzten negativen Ionen am günstigsten. Aus der Druckabhängigkeit der entsprechenden Massenlinien kann man schließen, daß die Ionen im wesentlichen durch Elektroneneinfang und nicht durch Ion-Molekül-Reaktionen gebildet werden. Es wurden

bei Aceton und Ameisensäure die Dimeren, bei Methanol auch das Trimere identifiziert. Bei Benzol wurde dagegen nur das monomere Molekülion gefunden, bei Cyclohexan nur Bruchstücke. Aus den Intensitätsverhältnissen wird geschlossen, daß für die Bildung der Oligomeren ein permanentes Dipolmoment wesentlich ist, während die Polarisierbarkeit offenbar keine bestimmende Rolle spielen. / Z. Naturforsch. 25a, 849 (1970) / —Hz. [Rd 231]

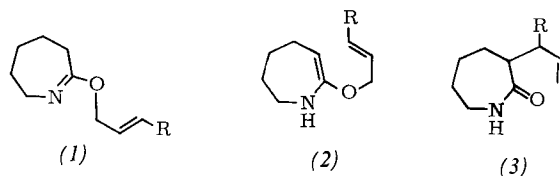
Die spezifische Wärme von [2.2]-Paracyclophan maßen J. T. S. Andrews und E. F. Westrum jr. bei 10–350°K in einem quasiadiabatischen Kalorimeter. In der Umgebung von 50°K zeigt die Wärmekapazität einen Verlauf, der für Phasenübergänge zweiter Ordnung charakteristisch ist; T_{max} = 55.5°K, ΔS = 1 ± 0.5 cal mol⁻¹grad⁻¹, ΔH = 51 cal mol⁻¹. Die große Unsicherheit in der Umwandlungsentropie rührt von der Unsicherheit der Extrapolation des Gitteranteils der spezifischen Wärme. Als plausibelste Erklärung der Umwandlung wird vorgeschlagen: Ein Teil der inneren Spannung des Moleküls beruht auf der verdeckten Konformation der Wasserstoffatome in den Brücken. Diese Spannung kann durch eine kleine gegenläufige Drehung der beiden CH₂-Brückenglieder vermindert werden. Bei tiefer Temperatur ist der Übergang zwischen den beiden möglichen Konformeren eingefroren; oberhalb des Umwandlungsbereiches können sich beide Konformeren durch eine Torsionsschwingung ineinander umwandeln. Die bei Raumtemperatur ermittelte Röntgenstruktur des Moleküls zeigt das zeitliche Mittel dieser Torsionsschwingung. / J. physic. Chem. 74, 2170 (1970) / —Hz. [Rd 232]

Reines cis- und trans-α,β-Dibromstyrol gewannen und charakterisierten J. König und V. Wolf. Aus Phenylacetylen erhielten sie mit einem Äquivalent Brom bei 10°K in Eisessig bzw. Chloroform trans- und cis-(1) im Verhältnis 70 : 30 bzw. 82 : 18. In Eisessig mit Zusatz vom 0.5 Äquivalenten LiBr



stieg das Verhältnis auf 97 : 3; trans-(1) wurde bei 49°K/0.02 Torr abdestilliert. Reines cis-(1) ließ sich aufgrund der Tatsache gewinnen, daß in einem Gemisch aus cis- und trans-(1) mit Zinkstaub und ZnCl₂ in Äthanol bei 25°K bevorzugt das trans-(1) debromiert wird. Die Strukturen wurden aufgrund der Spektren zugeordnet. / Tetrahedron Letters 1970, 1629 / —Kr. [Rd 221]

Über eine Erweiterung der Claisen-Umlagerung berichten D. St. C. Black und A. M. Wade. Caprolactim-O-allyläther (1a) und -O-cinnamyläther (1b) erleiden bei mehrstündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf ca. 210°K Umlagerung in 3-Allyl- (3a), Fp = 87°K, 60 % Ausbeute, bzw. 3-Cinnamylcaprolactam (3b), Fp = 116–117°K. Als Nebenprodukte



a, R = H; b, R = C₆H₅

werden in kleiner Menge N-Allyl- bzw. N-(1-Phenyl-1-propenyl)caprolactam beobachtet. Bei höherer Temperatur bilden sich aus (1) Produkte, die durch Wanderung der Reste an den Stickstoff entstehen. Zwischenstufe der Bildung von (3) ist das Isomerisierungsprodukt (2). / Chem. Commun. 1970, 871 / —Ma. [Rd 224]