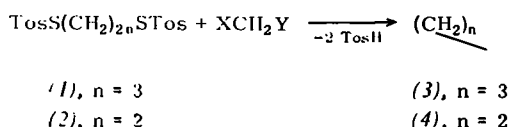


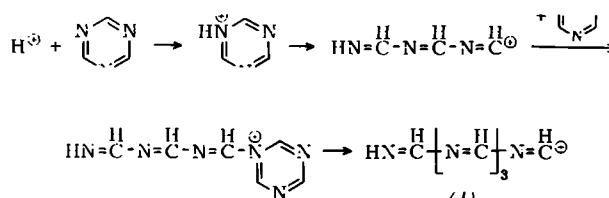
Über Dithiotosylate als Reagentien in der organischen Synthese berichten *R. B. Woodward, I. J. Pachter* und *M. L. Scheinbaum*. Trimethylen- und Äthylendithiotosylat (1) bzw. (2) geben mit reaktionsfähigen Methylengruppen 2,2-substituierte 1,3-Dithiane (3) bzw. 1,3-Dithiolane (4). Die Dithioaketalgruppen von (3) und (4) sind im Gegensatz zu den Acetalgruppen der analogen O-Verbindungen säurestabil, so daß weitere Umwandlungen derart geschützter Methylenverbindungen in saurem Medium möglich sind. Die Regeneration der Methylengruppe gelingt



durch Raney-Ni-Reduktion, die Überführung in eine Carbonylgruppe durch Hg^{2+} -katalysierte Hydrolyse. Carbonylverbindungen mit weniger reaktiven CH_2 -Gruppen lassen sich durch Umwandlung in ein Enamin oder ein Hydroxymethylderivat für die Umsetzung mit (1) oder (2) aktivieren. Für die Synthese von (1) und (2) wurden zuverlässige Methoden entwickelt. / J. Org. Chem. 36, 1137 (1971) - Ma. [Bd. 370]

[Rd 379]

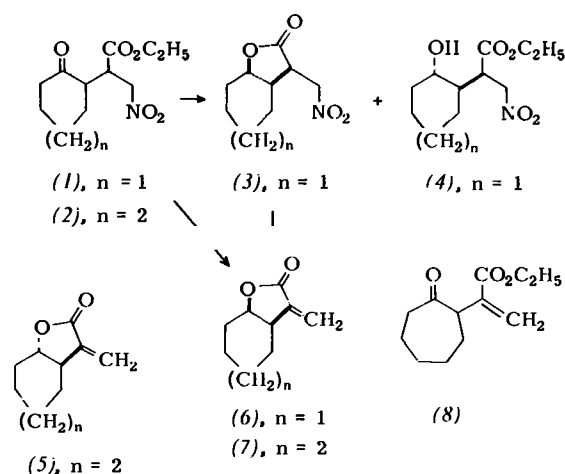
Poly(methinimin), Polynitril (1) erhielt erstmals D. Wöhrle durch thermisch induzierte Ringöffnung des 1,3,5-Triazin-Zinkchlorid-Komplexes bei 200–350°C unter N₂. Das in 10–60% Ausbeute gebildete Polymerengemisch wird durch Extraktion mit Aceton und Umfällen aus H₂SO₄ gereinigt. Die IR-Spektren zeigen charakteristische Banden



bei 3170 cm^{-1} (C—H-Valenzschwingung), 1620 cm^{-1} (C=N-Valenzschwingung) und 1410 cm^{-1} (C—H-Deformationsschwingung). Es wird angenommen, daß ein zunächst entstandener protonenspendender Komplex aus Lewisäure (ZnCl_2) und Kokatalysator (1,3,5-Triazin oder HPO_3) die Ringspaltung zum Polymeren (1) mit Polymethinimin-Struktur einleitet. , Tetrahedron Lett. 1971, 1969 Ma. [Bd. 284]

[Rd 384]

Eine neue Synthese von α -Methylenbutyrolactonen verläuft nach J. W. Patterson und J. E. McMurry in drei Stufen: 1. Enamin-Bildung, 2. Michael-Addition an β -Nitroacrylsäure-äthylester und 3. Reduktion mit NaBH_4 unter gleichzeitiger Lactonisierung und Eliminierung der Nitrogruppe. Das Morpholin-enamin von Cyclohexanon gibt mit β -Nitroacrylsäure-äthylester das Addukt (1) (81% nach Hydrolyse). Die Reduktion mit NaBH_4 in Methanol (1 h, 0°C) liefert fast quantitativ ein 50:50-Gemisch von *cis*-Nitrolacton (3) und *trans*-Hydroxyester (4). (3) geht bei Behandlung mit einem Äquivalent Diisopropylamin (in CHCl_3 , Raumtemperatur) in das *cis*- α -Methylenbutyrolacton (6) mit ankondensiertem sechsgliedrigem Ring über.



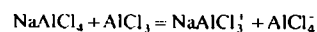
Das Morpholin-enamin von Cycloheptanon gibt das Addukt (2) (49%) und das Eliminierungsprodukt (8) (21%), die NaBH₄-Reduktion von (2) ein 86:14-Gemisch von *cis*- und *trans*- α -Methylenbutyrolacton (5) und (7) (91%). / Chem. Commun. 1971, 488, -Ma.

[Rd 378]

Über die Photochemie der Piperidino-anthrachinone berichten A. K. Davies, J. F. McKellar und G. O. Phillips im Hinblick auf die Schädigung von Geweben durch verwandte Anthrachinon-Küpenfarbstoffe. Die Abhängigkeit der Elektronenspektren von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zeigt, daß die längstwellige Absorptionsbande der nicht protonierten Verbindungen einem intramolekularen Ladungsübergang (CT) zukommt. Beim Ansäuern verschwindet die CT-Bande des 1-Piperidino-anthrachinons (1-PAC); als längstwellige Absorption bleibt eine Schulter bei etwa 400 nm, die den Charakter eines $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs hat. In diesem angeregten Zustand ist 1-PAC ein starkes Dehydrierungsmittel gegenüber H-Donoren wie Cellulose. In alkalischer Umgebung geht 1-PAC beim Belichten letztlich in das Dianion über; 2-PAC hingegen bildet unter Aufnahme eines Elektrons das ziemlich stabile Radikalanion (Semichinon). / Proc. Roy. Soc. (London) A 323, 69 (1971) / -Hz.

[Rd 373]

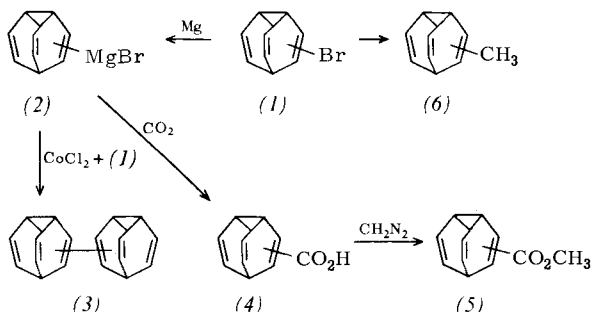
Gasförmige Gemische von $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ und NaAlCl_4 zeigen elektrische Leitfähigkeit, wie *E. W. Dewing* fand. Die Leitfähigkeiten wurden an einer Anordnung mit koaxialen Elektroden gemessen. Randeﬀekte ließen sich dadurch eliminieren, daß bei verschiedenen, gegeneinander axial verschobenen Stellungen der Innenelektrode gemessen wurde. Bei 500–900°C ergaben sich Werte von 10^{-11} bis $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aus der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Temperatur, Gesamtdruck und NaAlCl_4 -Partialdruck schließt der Autor, daß die Leitfähigkeit vom Ionisationsprozeß



herrührt. Dieser Prozeß ist mit $\Delta H \approx 70 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm. Mit der Beteiligung der Kationen Na^+ , $\text{NaAl}_2\text{Cl}_6^+$, $\text{Na}_2\text{AlCl}_4^+$ oder Na_2Cl^+ am Leitungsprozeß können die Meßergebnisse nicht erklärt werden. / J. Phys. Chem. 75, 1260 (1971) - Hz.

[Rd 374]

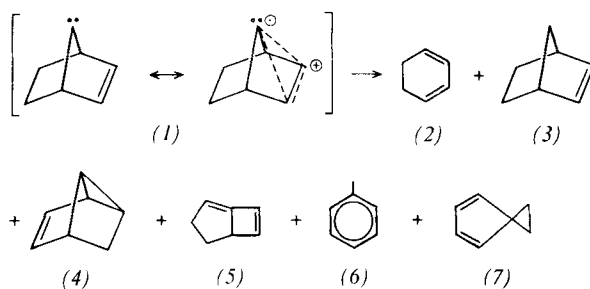
Moleküle mit fluktuierenden Bindungen untersuchten J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttle und G. Schröder vor allem anhand ihrer temperaturabhängigen NMR-Spektren. Aus Brombullvalen (1) sind über die Grignardverbindung (2) das Bibullvalenyl (3), die Bullvalencarbonsäure (4) sowie deren Methylester (5) zu gewinnen. Methylbullvalen (6) wird direkt aus (1) und Methylmagnesiumjodid in



Gegenwart von CoCl_2 dargestellt. Beim Bibullvalenyl (3) sind im Gleichgewichtsgemisch die drei nur über die olefinischen Gruppen gebundenen Isomeren bevorzugt. Auch bei den Monosubstitutionsprodukten (2) und (4) bis (6) herrschen die Isomeren vor, bei denen der Substituent einer olefinischen Gruppierung angehört. / Liebigs Ann. Chem. 745, 112 (1971) / -Ee.

[Rd 363]

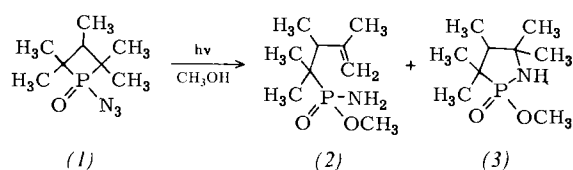
7-Norbornenyliden (1), ein potentiell nichtklassisches Carben, tritt nach R. A. Moss, U.-H. Dolling und J. R. Whittle bei der Pyrolyse des Lithiumsalzes von 7-Norbornenon-tosylhydrazon bei 190–191°C/0.05 Torr auf. Das Carben



zerfällt hauptsächlich in die Produkte (2)–(7); (5) entsteht dabei in 67% Ausbeute, bezogen auf die Summe aller Produkte. / Tetrahedron Lett. 1971, 931 / -Ee.

[Rd 367]

Bei der Photolyse von 1-Azidophosphetan-1-oxiden wie (1) in Methanol erhielt M. J. P. Harger Produkte, deren Entstehung durch N_2 -Abspaltung und Ringöffnung [(2)] oder Ringerweiterung [(3)] zu erklären ist. 1-Azido-2,2,4,4-tetramethylphosphetan-1-oxid ergab wie erwartet



zwei isomere Ringerweiterungsprodukte in etwa gleichen Mengen neben der offenkettigen Verbindung. / Chem. Commun. 1971, 442 / -Ee.

[Rd 362]

LITERATUR

Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie.

Herausgeg. von W. Foerst. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Band VI, VI, 297 S., 3 Abb., 60 Tab., geb. DM 38.—.

W. Foerst präsentiert hiermit den letzten Band der 1944 begonnenen Serie. Er enthält zehn Aufsätze aus der Angewandten Chemie in meist stark erweiterter Form über folgende Gebiete:

Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Polychloraminderivaten (H. Holtschmidt et al., 1968^[1]),
Die gezielte Aldolkondensation (H. Reiff, 1968),
Carbonsäuresynthesen mit 1,1-Dichloräthylen (K. Bott und H. Hellmann, 1966),
Diazogruppenübertragung (M. Regitz, 1967),
Isocyanidhalogenid-Synthesen (A. Kühle, B. Anders und G. Zumach, 1967, 1969),
Synthese und Reaktionen der Cyansäureester (E. Grigat und R. Pütter, 1967),

Ringschlußreaktionen mit Kohlenmonoxid (J. Falbe, 1966),

Synthese von Isocyanaten und Carbodiimiden (H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, 1966),

Additionen an die aktivierte CC-Dreifachbindung (E. Winterfeldt, 1967),

s-Triazinderivate durch polare Cycloaddition von Isocyanaten (H. Ulrich und R. Richter).

Jedes Kapitel enthält wieder zahlreiche präparative Vorschriften, die häufig ein Nachschlagen in der Originalliteratur überflüssig machen. Die übrigen Vorzüge und die Brauchbarkeit dieser Zusammenstellung für jeden präparativ arbeitenden Chemiker, für Hochschullehrer und Studenten ist bereits bei der Besprechung der vorangegangenen Bände IV und V^[2] hervorgehoben und begründet worden und soll hier nicht wiederholt werden. Der neue Band kann wie die früheren ohne Einschränkung empfohlen werden.

[1] Jahrgang der Angewandten Chemie, in dem der Aufsatz erschienen ist.

[2] Vgl. Angew. Chem. 80, 50 (1968).