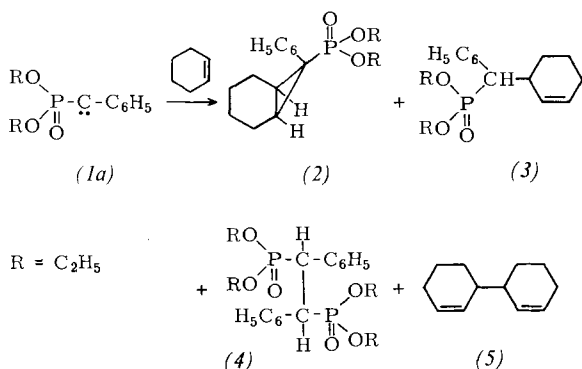
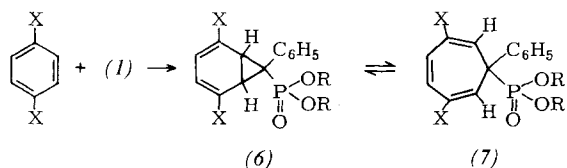


erzeugt. Die erstgenannten Carbene zeigen ausgesprochene Triplett-Reaktivität: Aus der Umsetzung von (1a) mit Cyclohexen resultieren außer dem Norcaran (2) die Abstraktionsprodukte (3), (4) und (5). Die Reaktion mit *p*-Xylol als H-Donor spielt sich im gleichen Sinne ab (keine Norcaradienbildung!). Zudem werden *cis*- und *trans*-Buten stereo-unspezifisch cyclopropaniert.

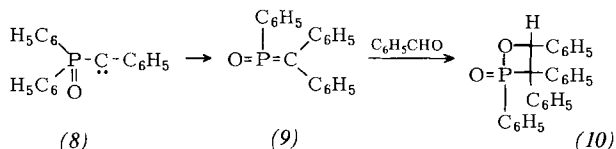


Mit Benzol oder substituierten Benzolen bilden die Carbene (1) 1:1-Addukte. Die Frage nach ihrer Struktur – Norcaradien (6) oder Cycloheptatrien (7) oder valenztautomer Gleichgewicht (6) \rightleftharpoons (7) – wurde für die Versuchsreihe (b) aufgrund der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren zugunsten des Gleichgewichts entschieden⁽¹⁾; analoges sollte für die Reihen (c) und (d) gelten. Die Cyclopropanierungsprodukte von 1,4-Dichlor- und 1,4-Dimethoxy-benzol dagegen scheinen einheitlich als Norcaradiene (6e) bzw. (6f) mit *exo*-PO-Rest vorzuliegen ($^3J_{\text{H,P}} \approx 16 \text{ Hz}$)⁽¹⁾.

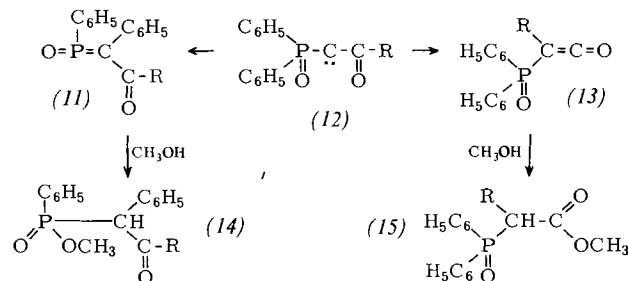


(b), X = H, R = CH₃; (c), X = H, R = C₂H₅; (d), X = H, R = *i*-C₃H₇; (e), X = Cl, R = CH₃; (f), X = OCH₃, R = CH₃

Die Reaktivität von Carbenen mit OPR₂-Gruppen wird überwiegend durch ihre Umlagerungsfähigkeit geprägt. So geht (8) unter P/C-Phenyl-Verschiebung in das Methylenoxophosphoran (9) über, das mit Benzaldehyd unter 1,2-Oxaphosphetanbildung (10) abgefangen wurde.



Acyl-carbene mit OPR₂-Gruppen (12) gehen konkurrierende Umlagerungen (P/C-Phenylverschiebung bzw. C/C-R-Verschiebung zu den Heterokumulenen (11) bzw. (13) ein, die in Methanol zu den Estern (14) bzw. (15) abrea-



R = CH₃, C₆H₅, *p*-X-C₆H₄; X = Br, OCH₃, N(CH₃)₂, NO₂

gieren. Reduktive N₂-Eliminierung der zugrundeliegenden Diazoverbindungen und OH-Insertion der Carbene sind Nebenreaktionen.

[Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Mainz, am 29. April 1971] [VB 306]

[1] H. Günther, B. Tungall, M. Regitz, H. Scherer u. F. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

RUNDSCHAU

Ladungsübertragungsbanden (CT-Banden) von Komplexen aus Amin und aromatischem Kohlenwasserstoff konnten H. Ishida und H. Tsubomura in Absorption nachweisen. Bekannt war bisher nur die Fluoreszenz dieser Komplexe, die an Lösungen von z. B. Anthracen und Tri-*n*-butylamin in *n*-Hexan bei ca. 500 nm liegt. Die Messung der Absorptionsbanden war bisher wegen der Eigenabsorption der Amine im betreffenden Spektralbereich (250–280 nm) nicht möglich. Sie gelang jetzt im adsorbierten Zustand. Dazu wurden die Spektren dünner Schichten aus Silicagel aufgenommen, an dem Anthracen und das Amin adsorbiert waren. An diesem System kann umgekehrt keine Fluoreszenz gefunden werden. Dies versteht man, wenn man sich die große Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und

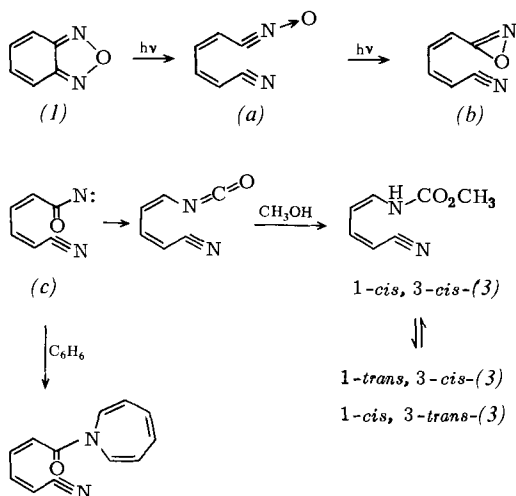
Fluoreszenz-Maximum vor Augen hält: diese große Verschiebung bedeutet eine erhebliche Änderung der Kernkoordinaten zwischen den jeweils untersten Schwingungsniveaus des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. Beim adsorbierten Komplex ist nun die Relaxation der Schwingungsenergie bis zum untersten Niveau des angeregten Zustandes stark gestört. Daher wird keine Fluoreszenz beobachtet. / Chem. Phys. Lett. 9, 296 (1971) / –Hz. [Rd 372]

Neue Fluoride des zweiwertigen Palladiums synthetisierten B. Müller und R. Hoppe. Erstmals wurde reines PdF₂ (leuchtend violett) aus Gemengen von Pd/PdF₃ bei 500

bis 750°C in F₂/Ar erhalten. Die Fluorokomplexe M^{II}[PdF₄], M = Ca, Sr, Cd, Pb, Ba, ließen sich aus Gemengen von MF₂ + PdF₂ (700°C, abgeschlossenes System) sowie durch thermischen Abbau von M^{II}PdF₆ (750°C, Ar) herstellen. Diese Tetrafluoropalladate gehören dem tetragonalen K[AuF₄]-Typ an. CaPdF₄ ist purpurrot, SrPdF₄ karminrot, CdPdF₄ blau, PbPdF₄ purpurrot, BaPdF₄ (unrein) und Ba₂PdF₆ sind orangerot. / Naturwissenschaften 58, 268 (1971) / -Ma.

[Rd 382]

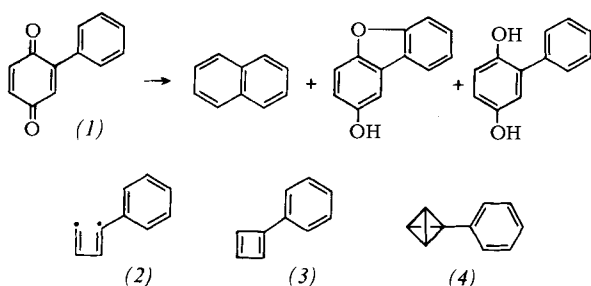
Die Photochemie des Benzofurazans (1) untersuchten M. Georgarakis, H. J. Rosenkranz und H. Schmid. Bestrahlung von (1) in Benzol (8 · 10⁻³ mol/l, 10–12°C, Argon, Hg-Hochdruckstrahler) gibt als Hauptprodukt das Azepinderivat 2-cis,4-cis-5-Cyan-2,4-pentadiensäureazepid (2) (16%). Durch anschließenden Methanolzusatz im Dunkeln



erhält man zusätzlich die 1-cis,3-cis-Form von N-(4-Cyan-1,3-butadien-1-yl)carbamidsäure-methylester (3). Bestrahlen von (1) in Methanol führt zu einem Gemisch stereoisomerer Formen von (3) (18%), aus dem das 1-trans,3-cis-Isomere rein gefaßt wurde. Die Reaktionsprodukte entstehen über die nicht isolierten reaktiven Zwischenstufen (a), (b) und (c) (Nitren). / Helv. Chim. Acta 54, 819 (1971) / -Ma.

[Rd 380]

Die Kurzzeit-Vakuumthermolyse von Phenyl-p-benzochinon (1) untersuchten H. J. Hageman und U. E. Wiersum. Bei 800°C wurden drei Hauptprodukte beobachtet: Naphtha-

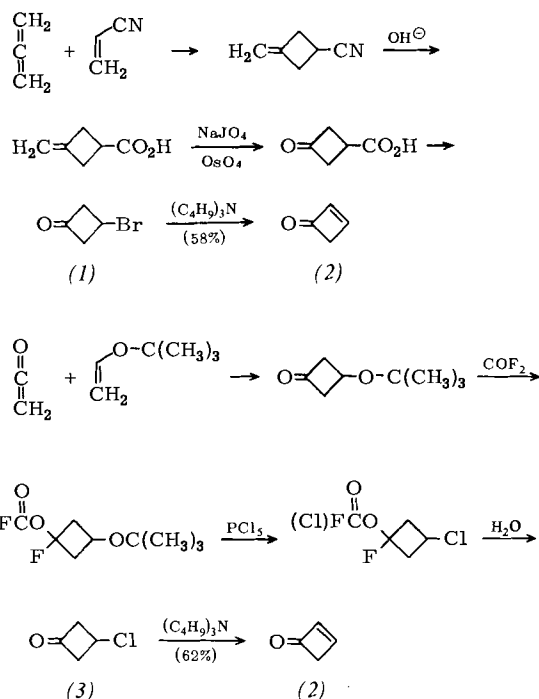


lin (54 Mol-%), 2-Hydroxydibenzofuran (8%) und Phenyl-1,4-hydrochinon (ca. 8%) [(1)-Umwandlung ca. 60%]. Die

Bildung von Naphthalin läßt sich als intramolekularer Abfangprozeß eines Butadien-Diradikals (2) oder eines Cyclobutadien- (3) oder Tetraederan-Derivats (4) durch den Phenylring deuten. Ähnlich verhielten sich mehrere substituierte Phenyl-p-benzochinone. / Chem. Commun. 1971, 497 / -Ma.

[Rd 383]

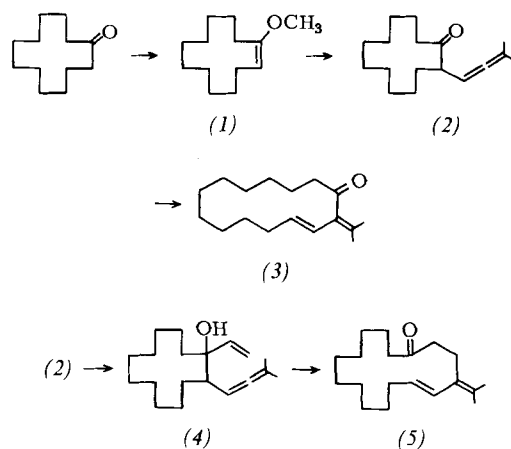
Die Synthese von Cyclobutenon (2) aus 3-Brom- oder 3-Chlorcyclobutenon [(1) bzw. (3)] gelang erstmals J. B. Sieja. (1) bzw. (3) wurden aus Allen bzw. Keten hergestellt. Cyclobutenon (2), dessen Konstitution durch Massen-, IR-, UV- und NMR-Spektrum gesichert werden



konnte, polymerisiert sehr rasch. Selbst bei -78°C findet über Nacht erhebliche Polymerisation statt. / J. Amer. Chem. Soc. 93, 2481 (1971) / -Ma.

[Rd 376]

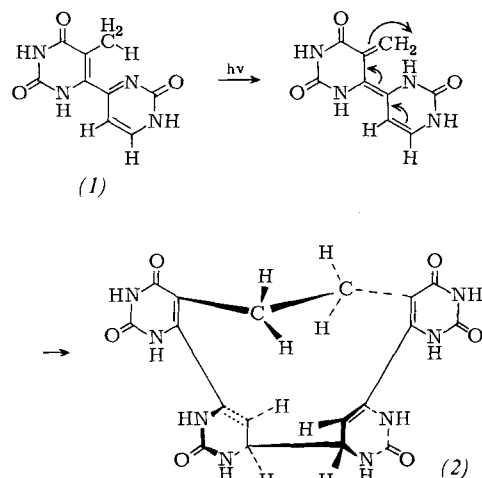
Die Ringerweiterung von Cyclododecanon um zwei und um vier C-Atome beschreiben R. C. Cookson und P. Singh. Die



Kondensation von 1-Methoxy-1-cyclododecen (1) mit 2-Methyl-3-buten-2-ol liefert durch Cope-Umlagerung des intermediären Enoläthers 2-(3,3-Dimethylallyl)cyclododecanon (2). (2) isomerisiert bei UV-Bestrahlung unter 1,3-Acywanderung zu (3); hieraus ist durch Hydrierung 2-Isopropylcyclotetradecanon zu erhalten. Der aus (2) durch Addition von Vinylmagnesiumbromid gewonnene Alkohol (4) geht bei thermischer Cope-Umlagerung in (5) über. / J. Chem. Soc. C 1971, 1477 / -Ma.

[Rd 381]

Über ein Pyrimidin-Phototetramer berichten S. Yi Wang und D. F. Rhoades. Die Verbindung (2) wurde durch Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von 4-(2-Oxo-1,2-dihydro-4-pyrimidyl)thymine (1) mit 360-nm-Licht in 55% Ausbeute erhalten. (1) ist früher aus Säurehydrolysaten UV-bestrahlter DNA sowie durch Bestrahlen einer Uracil-Thymine-Mischung im gefrorenen Zustand gewonnen worden. (2) entsteht durch Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Dimerisierung von (1). Die Konformation des Dimeren wurde röntgenographisch an Einkristallen ermittelt. Ähnliche Photoreaktionen wie bei der Bildung



von (2) (H-Entzug an Thymine-CH₃-Gruppen) könnten auch bei Bestrahlung der DNA auftreten. / J. Amer. Chem. Soc. 93, 2554 (1971) / -Ma.

[Rd 375]

LITERATUR

Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben. Von G. Tölg. Verlag Chemie, Weinheim 1967. 1. Aufl., VIII, 228 S., 66 Abb., 5 Tab., geb. DM 32.—.

Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse tendiert vor allem unter dem Einfluß biologischer, biochemischer und medizinischer Problemstellungen dahin, die benötigte Substanzmenge immer kleiner werden zu lassen. Der Autor, ein international bekannter Fachmann auf diesem Gebiet, gibt dazu eine ausgezeichnete Zusammenfassung des bislang Erreichten; er beschreibt Verfahren, die nur noch wenige Mikrogramm, zuweilen auch nur Nanogramm-Mengen des zu bestimmenden Elements benötigen.

Das Buch gliedert sich in einen allgemeinen Teil, in dem Prinzipielles hinsichtlich des Hantierens mit derartig kleinen Substanzmengen, des Wägens, des Abmessens, des Transferierens und der zu treffenden Vorsichtsmaßnahmen sowie Apparatives äußerst praxisnah abgehandelt sind, und einen speziellen, der Bestimmungsverfahren für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen zum Gegenstand hat. Es werden stets mehrere erprobte Methoden mitgeteilt, was für die Ultramikroanalytik besonders wichtig ist; viele von ihnen sind dankenswerterweise durch ihre Standardabweichung charakterisiert. Besonders berücksichtigt werden titrimetrische Verfahren, diese zumeist in Verbindung mit einer elektrischen Indikation, und photometrische Verfahren. Für die meisten Vorschriften, die sich im übrigen sämtlich durch eine erfreuliche Klarheit auszeichnen, sind bewährte spezielle Apparaturen beschrieben und abgebildet.

Das Buch stellt eine wertvolle Bereicherung der analytischen Spezialliteratur dar und kann nur empfohlen werden.

Günther Kraft [NB 976]

Physical Chemistry, an Advanced Treatise. Vol. IV: Molecular Properties. Herausgeg. von H. Eyring, D. Henderson und W. Jost. Academic Press, New York-London 1970, 1. Aufl., XX, 832 S., zahlr. Abb., \$ 39.—.

In elf Bänden sollen bekannte Spezialisten alle wichtigen Gebiete der physikalischen Chemie für Wissenschaftler und fortgeschrittene Studenten zusammenfassend darstellen. Drei Bände befassen sich mit Eigenschaften von Atomen und Molekülen: III. Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen, IV. Moleküleigenschaften, V. Die chemische Bindung. Der vorliegende Band IV hat folgende Kapitel:

1. Die Mannigfaltigkeit der Strukturen, die Chemiker interessieren (S.H. Bauer); 2. Die Rotation von Molekülen (C.C. Costain); 3. Die Schwingungen von Molekülen (G.W. King); 4. Schwingungsspektren von Molekülen (J.R. Hall); 5. Spektren von Radikalen (D.E. Milligan und M.E. Jacox); 6. Das molekulare Kraftfeld (T. Shimanouchi); 7. Wechselwirkungen zwischen Elektronen-, Schwingungs- und Rotations-Bewegungen (J.T. Hougen); 8. Elektrische Momente von Molekülen (A.D. Buckingham); 9. Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (R.M. Golding); 10. ESR-Spektren (H.G. Hecht); 11. Kern-Quadrupol-Resonanz-Spektroskopie (E. Schempp und P.J. Bray); 12. Mössbauer-Spektroskopie (N.N. Greenwood); 13. Molekularstrahl-Spektro-