

$[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ und „high-spin“- Fe^{2+} in glasartiger Silicat-Phase. Dies macht erneut deutlich, wieviel Information schnell und zerstörungsfrei von kleinen Proben unbekannter Zusammensetzung erhalten werden kann. Die Ergebnisse sind von anderen Arbeitsgruppen^[20] bestätigt worden und haben sich als besonders wertvoll hinsichtlich der Aufklärung der komplexen magnetischen Eigenschaften der lunaren Mineralien herausgestellt^[21]. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die genau bestimmte Néel-Temperatur des lunaren Ilmenit von $57 \pm 2^\circ\text{K}$ mit dem Wert für stöchiometrischen irdischen Ilmenit übereinstimmt^[20].

Eingegangen am 28. Oktober 1970 [A 841]

Übersetzt von Dr. J. Ensling, Dr. K. Fröhlich und Dr. K. M. Hasselbach, Darmstadt

[1] a) R. L. Mößbauer, *Angew. Chem.* 83, 524 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 462 (1971); und zit. Lit.; b) z. B.: V. I. Goldanskii u. R. H. Herber: *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, New York 1968.

[2] N. N. Greenwood u. H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1697.

[3] T. C. Gibb, N. N. Greenwood, A. Tetlow u. W. Twist, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2955.

[4] P. Hannaford, C. J. Howard u. J. W. G. Wignall, *Phys. Lett.* 19, 257 (1965); P. Hannaford u. J. W. G. Wignall, *Phys. Stat. Solid.* 35, 809 (1969).

[5] N. N. Greenwood, J. W. Akitt, K. D. Crosbie, R. C. Dobbie, W. Errington, T. C. Gibb u. B. P. Straughan in: *Spectroscopic Properties of In-*

organic and Organometallic Compounds. The Chemical Society, London 1970, Bd. 3, Kap. 10; s. auch Bd. 2, Kap. 7 (1969); Bd. 1, Kap. 7 (1968).

[6] N. N. Greenwood, A. T. Howe u. F. Ménil, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2218.

[7] N. N. Greenwood u. A. T. Howe, unveröffentlichte Ergebnisse 1969–1970.

[8] N. N. Greenwood in A. Rabenau: *Problems of Nonstoichiometry*. North-Holland, Amsterdam 1970, Kap. 7.

[9] D. C. Champeney, *Phys. Bull.* 21, 248 (1970).

[10] A. T. Howe, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne 1970.

[11] K. S. Singwi u. A. Sjölander, *Phys. Rev.* 120, 1093 (1960).

[12] L. Himmel, R. F. Mehl u. C. E. Birchenall, *J. Metals* 5, 827 (1953).

[13] A. Hoffmann, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 63, 207 (1959).

[14] B. A. Goodman u. N. N. Greenwood, *Chem. Commun.* 1969, 1105.

[15] T. C. Gibb, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2507.

[16] T. C. Gibb, B. A. Goodman u. N. N. Greenwood, *Chem. Commun.* 1970, 774.

[17] B. A. Goodman u. N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1862; B. A. Goodman, N. N. Greenwood, K. L. Jaura u. K. K. Sharma, *ibid.* A 1971, 1865; B. A. Goodman, R. Greatrex u. N. N. Greenwood, *ibid.* A 1971, 1868.

[18] "The Moon Issue", *Science* 167, 790 (1970).

[19] N. N. Greenwood u. A. T. Howe, *Geochim. Cosmochim. Acta, Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.* 3, 2163 (1970).

[20] Vgl. [18], S. 681.

[21] S. K. Runcorn, D. W. Collinson, W. O'Reilly, A. Stephenson, N. N. Greenwood u. M. H. Battey, [18], S. 697.

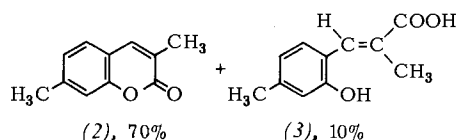
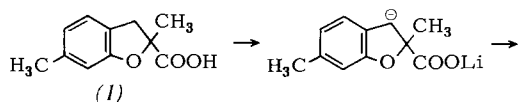
ZUSCHRIFTEN

Ringerweiterung in der Benzofuran-Reihe

Von Bernard Libis und Ernst Habicht^[*]

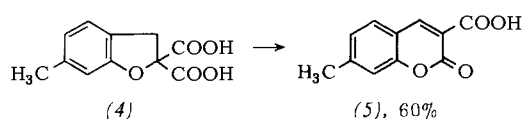
2,3-Dihydro-6-methyl-benzofuran-2-carbonsäure^[1] wird zunächst in 2,3-Dihydro-2,6-dimethyl-benzofuran-2-carbonsäure (1) übergeführt (Arbeitsvorschrift s. [2]).

Läßt man auf diese Verbindung 2,2 Äquivalente Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei 0°C unter N_2 einwirken, so entsteht unter Orangefärbung der Lösung ein Benzyl-Anion. Der Dihydrofuranring öffnet sich zwischen den Atomen 1 und 2, und man erhält nach Ansäuern in erster Linie das bekannte^[3] Cumarin (2). Daneben entsteht die Säure (3) vom $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$, die offensichtlich aufgrund ihrer Stereochemie keinen Ringschluß eingeht.



Aus 2,3-Dihydro-6-methyl-benzofuran-2-carbonsäure erhält man über das wieder nach [2] dargestellte Dianion die

neue Dicarbonsäure (4). Diese liefert mit 3,3 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid die bereits bekannte^[4] Cumarin-carbonsäure (5).



Bemerkenswert erscheint uns die Bildung eines Anions in β -Stellung zur COOLi -Gruppe, die zur Destabilisierung der Ätherbindung führt, woraus schließlich eine Umkehrung der Perkinschen Cumarin-Benzofuran-Ringverengung resultiert. Es ist zu erwarten, daß auf diesem Wege sonst nicht erhältliche Cumarine wie auch *o*-Cumarinsäure-Derivate hergestellt werden können.

Die Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren stehen im Einklang mit den obigen Formulierungen.

Eingegangen am 13. Mai 1971, in veränderter Form am 16. Juli 1971 [Z 477]

[*] Dr. B. Libis und Dr. E. Habicht
Departement Forschung der Division Pharma Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[1] B. Libis u. E. Habicht, *Belg. Pat.* 733 768 (1969), Geigy SA.

[2] P. E. Pfeiffer u. L. S. Silbert, *J. Org. Chem.* 35, 262 (1970); P. L. Creger, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2500 (1967).

[3] T. Nakabayashi u. K. Yamasaki, *J. Pharm. Soc. Japan* 74, 590 (1954).

[4] P. Chuit u. F. Bolsing, *Bull. Soc. Chim. France* 35, 82 (1906).