

$[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ 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.

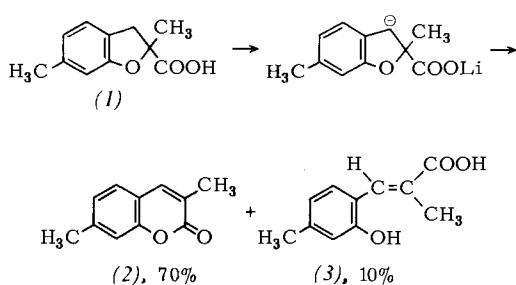
ZUSCHRIFTEN

Ringerweiterung in der Benzofuran-Reihe

Von Bernard Libis und Ernst Habicht^[*]

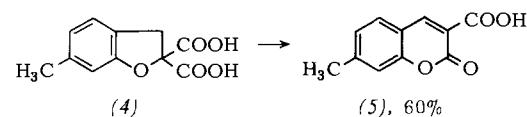
2,3-Dihydro-6-methyl-benzofuran-2-carbonsäure^[1] wird zunächst in 2,3-Dihydro-2,6-dimethyl-benzofuran-2-carbonsäure (1) übergeführt (Arbeitsvorschrift s. ^[2]).

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. 733768 (1969), Geigy SA.
- [2] P. E. Pfeffer 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).