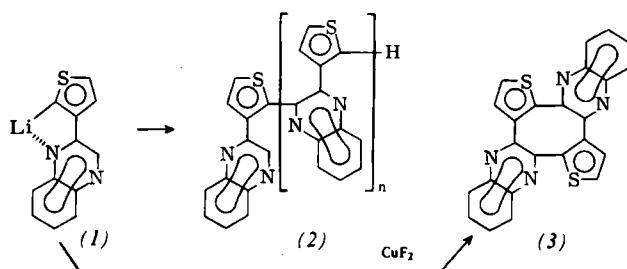


phile aromatische Substitution zu cyclisieren, konnte bisher nicht verwirklicht werden. So reagierte die Lithiumverbindung (1), die aus der metallfreien Verbindung durch Einwirkung von Lithiumdiisopropylamid praktisch quantitativ entsteht, beim Erwärmen in Ether^[3] auf 34°C statt zu (3) zu den offenkettigen Oligomeren (2) ($n=1-5$: Fp = 170, 183, 196–198, 227, 242–244°C; Ausbeuten 10, 12, 13, 9, 5 %)^[4]. Dies könnte auf die Chelat-Brücke in (1) zurückgehen, welche die beiden reaktiven Zentren in der für die Cyclisierung ungünstigen *trans*-Stellung fixiert. – Die gewünschte Cyclisierung zu (3) (Fp = 372–374°C; Ausb. 9 %) trat erst ein, als die Lösung von (1) in THF bei –20°C mit wasserfreiem CuF₂ im Molverhältnis 1:2 versetzt wurde.



Anders als (1) cyclisierte das Benzo-Homologe (4) auch ohne Zusatz von CuF₂. Zugabe von wasserfreiem CuF₂ oder NiF₂ im Molverhältnis 1:2 erhöhte die Ausbeute an (6) (Fp = 419–420°C) jedoch von 11 auf 63 % (Versuch 3 in Tabelle 1) bzw. auf 26 %. Damit wurde erstmals ein Heterocyclopolyaromat in präparativ brauchbarer Ausbeute zugänglich. – Ein

Erste Modell-Untersuchungen^[5] zeigten, daß CuF₂ und NiF₂ auch die Entstehung von 2-(2-Thienyl)pyridin aus 2-Lithiothiophen und 2-Fluorpyridin begünstigen: unter den Versuchsbedingungen [30 min –40°C, 4 h 0°C, 30 min 20°C in Ether/THF (ca. 1:1)] entstand das Thienylpyridin ohne Metallfluorid-Zusatz zu 8 %, bei Zusatz von NiF₂ oder CuF₂ im Molverhältnis 1:2 dagegen zu 24 bzw. 12 %. – Über die Wirkungsweise der beiden Übergangsmetallfluoride lassen sich derzeit nur Vermutungen anstellen.

Tabelle 1. Einfluß von CuF₂ bei der Cyclisierung von (4) in THF [3, 4].

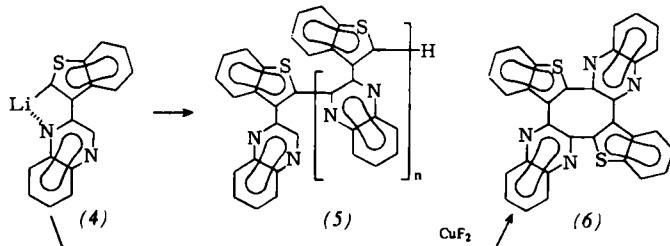
Ver- such	(4):CuF ₂	Reak- tions- Temp. [°C]	Zeit [h]	Rückgewinnung oder Ausbeute [%]		
				(5) n=0	(5) n=1	(6) n=2
1	1:0	–55 +30	1/2 5	50	—	1 11
2	1:2.0	–30 +20	1/2 5	14	—	23 18
3	1:2.0	–55 –20	1/2 20	11	—	63
4	1:1.0	–55 –20	1/2 20	38	17 13	21
5	1:0.5	–55 –20	1/2 20	61	4.5	12

Eingegangen am 19. Mai 1976 [Z 480]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 59710-54-2 / (2), n=1: 59696-70-7 / (2), n=2: 59696-71-8 /
- (2), n=3: 59696-72-9 / (2), n=4: 59696-73-0 /
- (2), n=5: 59696-74-1 / (3): 59696-75-2 / (4): 59710-53-1 /
- (5), n=0: 59696-76-3 / (5), n=1: 59696-77-4
- (5), n=2: 59696-78-5 / (6): 59696-79-6 / CuF₂: 7789-19-7.

- [1] Der Begriff „Heterocyclopolyaromat“ schließt Verbindungen ein, die wie 4,6,4'',6''-Tetraaza-*m*-hexaphenylen [2c] neben heterocyclischen Kernen auch carbocyclische Kerne als Ringglieder enthalten, und ist daher als Sammelbegriff günstiger als „Cyclopolyheteroaromat“.
- [2] a) B. Greiving, A. Woltermann u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 475 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 467 (1974); b) Th. Kauffmann, B. Greiving, J. König, A. Mitschke u. A. Woltermann, ibid. 87, 745 (1975) bzw. 14, 713 (1975); c) Th. Kauffmann, B. Muke, R. Otter u. D. Tigler, ibid. 87, 746 (1975) bzw. 14, 714 (1975).
- [3] Alle angegebenen Lösungsmittel enthielten ca. 10 % *n*-Hexan, das mit *n*-Butyllithium eingeschleppt wurde.
- [4] Da der Eliminierungs-Schritt der Substitutionsreaktionen nicht oder unvollständig abläuft, mußte zur Rearomatisierung nach der Hydrolyse mit KMnO₄ in Aceton oxidiert werden.
- [5] Versuche von H. Lexy, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1977. Übrige Versuche: R. Otter, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1976.



Vergleich der Versuche 1, 2 und 4 in Tabelle 1 läßt erkennen, daß CuF₂ auch die Bildung des offenkettigen Dimers (5), n=1 (Fp = 231°C) und Trimers (5), n=2 (Fp = 348–349°C) zu fördern vermag.

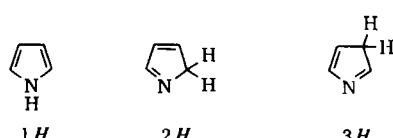
RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Neue Synthesemethoden für monocyclische 1H-, 2H- und 3H-Pyrrole beschreibt J. M. Patterson. Die Synthese von 1H-Pyrrolen aus cyclischen Vorstufen umfaßt Ringsubstitution, Substituentenabwandlung, Eliminierungs-, Umlagerungs-, Ringerweiterungs- sowie Ringkontraktionsreaktionen. Für die Syn-

these von 1H-Pyrrolen aus acyclischen Vorstufen durch Ringschluß stehen u. a. zur Verfügung: Dicarbonylverbindungen,



ungesättigte Verbindungen wie Diene, Nitrile, Alkine und Enamine sowie Amino- und Halogencarbonylverbindungen. 2H- und 3H-Pyrrole werden durch Alkylierung von 1H-Pyrrolen, thermische Isomerisation, Photoisomerisation, Ringschluß geeignet substituierter Vorstufen und auf oxidativem Weg (photo-

to- oder elektrochemisch) erhalten. [Recent Synthetic Methods for Pyrroles and Pyrrolenines (2H or 3H-Pyrroles). Synthesis 1976, 281–304; 242 Zitate]

[Rd 874 -M]

ESCA-Untersuchungen an technischen Katalysatoren sind das Thema einer Übersicht von *J. S. Brinen*. Durch ESCA (Elektronen-Spektroskopie für die Chemische Analyse) kann festgestellt werden, aus welchen Elementen eine Oberfläche besteht, welche Atome oder Verbindungen chemisch daran gebunden sind und welche physikalischen und chemischen Veränderungen die katalytische Reaktion bewirkt. Nach den Grundlagen der Elektronen-Spektroskopie und Hinweisen zur Probenvorbereitung werden Anwendungsmöglichkeiten behandelt, z. B. Untersuchungen zur Verteilung von Promotoren (Mo, Co, P) auf dem Trägermaterial (Al_2O_3) und zur Dispersion von Metallatomen (Rh/C-Katalysator). Die Aufladung von Halb- und Nichtleitern durch den Photoelektronenprozeß wird ebenfalls besprochen. [Applying Electron Spectroscopy for Chemical Analysis to Industrial Catalysis. Acc. Chem. Res. 9, 86–92 (1976); 13 Zitate]

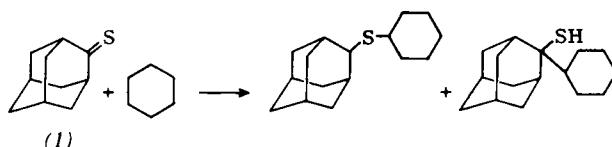
[Rd 866 -L]

Mit dem Nutzen cyclischer Peptide für Konformationsstudien befassen sich *C. M. Deber, V. Madison* und *E. R. Blout*. Cyclische Peptide, die Prolin und Glycin enthalten, erfüllen den Wunsch nach Modellverbindungen, die biologische Bedeutung und einfache Struktur vereinen. Ein Beispiel ist *cyclod-Pro-Gly₃*. Aus den gemessenen ¹³C-NMR-, ¹H-NMR- und CD-Spektren solcher Peptide in Kombination mit berechneten

CD-Spektren und Konformationsenergien lässt sich z. B. ableiten, ob die X-Pro-Bindungen *cis*- oder *trans*-konfiguriert sind und wie sich die Konformation etwa in Gegenwart von Kationen ändert. [Why Cyclic Peptides? Complementary Approaches to Conformations. Acc. Chem. Res. 9, 106–113 (1976); 45 Zitate]

[Rd 868 -L]

Über die Photochemie von Thionen und die Chemie des S_2 -Zustandes berichtet *P. de Mayo*. Thione können sowohl in höheren als auch in niedrigen Zuständen reagieren. Cycloadditionen von Thionen im T_1 -Zustand sind nicht stereospezifisch, scheinen aber stärker regiospezifisch abzulaufen als bei entsprechenden Ketonen. Reaktionen des S_2 -Zustandes in Lösung



sind bei einfachen Chromophoren bisher überhaupt nur bei Thionen beobachtet worden. Dabei kommt es formal zu nicht-regiospezifischen Insertionen in CH-Bindungen. Ein Beispiel ist die Reaktion von Adamantanethion (1) mit Cyclohexen. Die Addition von (1) an olefinische Doppelbindungen scheint nicht regiospezifisch, aber stereospezifisch zu verlaufen. Thione im S_2 -Zustand verhalten sich demnach ähnlich wie Carbene. [Thione Photochemistry, and the Chemistry of the S_2 State. Acc. Chem. Res. 9, 52–59 (1976); 67 Zitate]

[Rd 863 -L]

NEUE BÜCHER

Raman/IR Atlas organischer Verbindungen. Herausgegeben vom Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, durch *B. Schrader* und *W. Meier*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim. 3 Fortsetzungslieferungen in 2 Loseblattordnern. 1. Lieferung 1974, XXXI, 314 S. mit 314 Spektren; 2. Lieferung 1975, XLII, 344 S. mit 301 Spektren. Je Lieferung DM 265.— (Gesamtabnahme ist Bedingung).

Dieser Raman/IR-Atlas enthält ca. 1000 organische Verbindungen, die in 15 Hauptgruppen und 93 Klassen unterteilt wurden. Dabei waren die Herausgeber bemüht, eine repräsentative Substanzauswahl zu treffen.

Pro DIN-A4-Seite wurden das IR/FIR- und das Raman-Spektrum der betreffenden Substanz sowie eine Anzahl meßtechnischer Details (Geräte, Küvetten-Material, Präparations-technik, spektrale Spaltbreite u.ä.) und Substanz-Parameter (Summenformel, Molekülmasse, Reinheitsgrad, Schmelz- und Siedepunkt) wiedergegeben.

Die Spektren der 1. Lieferung sind nach den Original-Spektren per Hand umgezeichnet worden; die der 2. Lieferung wurden in digitaler Form registriert, mit einer elektronischen Rechenanlage bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Raman-Gerätes korrigiert und anschließend „ausgeplottet“. Jeder Band schließt mit einer Spektrenliste und einem Formelverzeichnis.

Die Qualität der Spektren und ihre drucktechnische Wiedergabe ist ganz ausgezeichnet. Die Bände sind eine überaus

nützliche Spektren-Sammlung für alle, die in Forschung und Lehre Raman- und IR-Spektren benötigen.

Egon Fahr [NB 326]

Die Symmetrie von Molekülen. Von *J. M. Hollas* (übersetzt und bearbeitet von *R. Steudel*). Walter de Gruyter & Co., Berlin-New York 1975. 1. Aufl., 232 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. Plastic flex. DM 38.—.

Das 1972 zunächst in englischer Sprache erschienene Büchlein ist nach dem Vorwort des Übersetzers der jetzt vorliegenden deutschen Fassung sowohl zum Selbststudium als auch zum Gebrauch neben Vorlesungen gedacht, wobei als Zielgruppe wohl Chemiestudenten einer mittleren Ausbildungsstufe in Frage kommen. Nach einer kurzen Andeutung der bei Atomen und Molekülen anstehenden Probleme, zu deren Lösung detaillierte Symmetriebetrachtungen nützlich oder sogar unerlässlich sein können, wird mehr als die Hälfte des gesamten Textes der Einführung von Symmetrieelementen und -operationen, Punktgruppen und Charakterentafeln gewidmet. Diese Kapitel sind leichtfasslich geschrieben und beschränken sich auf das Wesentliche. Anschließend werden dann Anwendungen der Symmetriebetrachtungen bei einigen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden (NMR, Dipolmoment, optische Aktivität, Elektronenübergänge, Schwingungsspektren) und bei theoretischen Modellen (MO- und Ligandenfeldtheorie, Woodward-Hoffmann-Regeln) aufgezeigt. Es kann kein