



(2) mit Na in  $\text{NH}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Dibenz-[18]kronen-6 (DB18C6) (Molverhältnis 1:8:0.1) mit einer reproduzierbaren Ausbeute von  $\approx 75\%$  zu Nerol (3) reduzieren, das nicht mehr als 4% Isogeraniol (4) enthält.

Das Ergebnis kann als bevorzugte  $\delta$ -Protonierung des freien Ionenpaares (6) interpretiert werden, das spezifisch unter Beteiligung des Kronenethers solvatisiert ist. Von den mesomeren Grenzstrukturen (7) und (8) ist (7) wegen besserer Ladungstrennung begünstigt<sup>[7]</sup>.

Somit ermöglicht es die reduktive regiospezifische Desulfonylierung, das Hydroxy-sulfonamid (1) als cisoides Isoprenoid-Synthet für den stereospezifischen Aufbau von Polyprenolen zu verwenden. Kürzlich gelang es, auf diesem Weg (2Z,6Z,10Z,14E,18E)-Farnesylfarnesol zu synthetisieren<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 370 mg (16 mmol) Na in 50 mL  $\text{NH}_3$  mit 72 mg (0.2 mmol) DB18C6 wird bei  $-70^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 min unter Ar eine Lösung von 605 mg (2 mmol) (2) in 10 mL THF gegeben. Nach weiteren 2 min Röhren wird überschüssiges Na mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zersetzt,  $\text{NH}_3$  verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Hexan extrahiert. Übliche Aufarbeitung ergibt 290 mg Produkt, das an 30 g Silicagel chromatographiert wird. Gradientenelution Hexan  $\rightarrow$  Ether (bis zu 50 Vol.-% Ether) führt zu 230 mg (75%) (3),  $K_p = 105^\circ\text{C}/10$  Torr, mit 2–4% (4) verunreinigt.

Eingegangen am 5. Mai 1980 [Z 921]

- [1] J. F. Biellmann, J. B. Ducep, Tetrahedron 27, 5861 (1971); P. M. Atlani, J. F. Biellmann, S. Dube, J. J. Vicens, Tetrahedron Lett. 1974, 2665; J. Hartmann, R. Muthukrishnan, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 57, 2261 (1974); T. Nakai, H. Shioya, M. Okawara, Tetrahedron Lett. 1975, 4027.
- [2] J. E. Baldwin, R. E. Hackler, D. P. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 90, 4758 (1968); E. E. van Tamelen, R. A. Holton, R. E. Hopla, W. E. Konz, ibid. 94, 8228 (1972); K. Narasaka, M. Hayashi, T. Mukajyama, Chem. Lett. 1972, 259; P. A. Grieco, Y. Masaki, J. Org. Chem. 39, 2135 (1974); M. Kodama, Y. Matsuki, S. Ito, Tetrahedron Lett. 1975, 3065; 1976, 1121; D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1977, 123; M. Kodama, S. Yokoo, H. Yamada, S. Ito, Tetrahedron Lett. 1978, 3121.
- [3] M. Julia, D. Uguen, A. Callipolitis, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 519.
- [4] A. M. Moiseenkov, E. V. Polunin, A. V. Semenovsky, Tetrahedron Lett. 1979, 4759.
- [5] K. Mori, M. Ohki, M. Matsui, Tetrahedron 30, 715 (1974); T. Kato, H. Takayanagi, T. Ueyehara, Y. Kitahara, Chem. Lett. 1977, 1009.
- [6] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, Chem. Rev. 79, 389 (1979).
- [7] Vgl. G. L. Olson, H.-C. Cheung, K. D. Morgan, C. Neukom, G. Saucy, J. Org. Chem. 41, 3287 (1976).
- [8] A. M. Moiseenkov, E. V. Polunin, A. V. Semenovsky, Tetrahedron Lett. 1981, 3309.

#### Dispergiertes Kaliummetall auf Siliciumdioxid: Ein vielseitiges Reagens in der Organischen Chemie<sup>[\*\*]</sup>

Von Jaacov Levy, Dov Tamarkin, Henry Selig und Mordecai Rabinovitz<sup>[\*]</sup>

In den letzten Jahren haben trägegebundene Reagenzien starkes Interesse gefunden. Als Träger dienten z. B. Silicagel<sup>[1,2]</sup>, Graphit<sup>[3]</sup> und Aluminiumoxid<sup>[4]</sup>. Wir stellen ein neues Reagens dieser Art her – dispergiertes Kaliummetall auf Silicagel (1) – und berichten über erste Reaktionen.

1.500 g Silicagel (BDH, 70–100 mesh, drei Wochen bei 100–120°C getrocknet) wurde unter Argon bei 170°C mit 0.780 g (0.02 mol) Kalium (BDH, mit Petrolether und danach mit 1-Butanol in Petrolether gewaschen) 20 min geführt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält (1) als graues, rieselfähiges, relativ luftbeständiges Pulver, das nach Röntgen-Pulveraufnahmen amorph ist. Bei Zusatz von Wasser zu (1) entsteht Wasserstoff, aus dessen Menge hervorgeht, daß das Kalium zu 85–90% in elementarer Form vorliegt.

Die Reaktivität von (1) wurde an mehreren Beispielen geprüft. Zusatz von 1.8200 g (0.01 mol) Benzophenon in Petrolether unter Argon bei Raumtemperatur zu wie oben aus 0.02 mol Kalium hergestelltem (1) führte nach 5 min zu einer starken blauen Färbung. Nach 8 h bei Raumtemperatur wurde Wasser zugesetzt; an organischen Produkten ließen sich Benzopinacol (1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol) ( $F_p = 179$ –180°C, Ausbeute 1.3176 g (0.0036 mol, 72%)) und Benzhydrol ( $F_p = 65$ –68°C, Ausbeute 0.1450 g (0.0008 mol, 8%)) isolieren. Im Gegensatz dazu reagiert metallisches Kalium nicht bei Raumtemperatur, sondern erst beim Erhitzen unter Rückfluß zu einer 1:1-Mischung von Benzopinacol und Benzhydrol in 60–80% Gesamtausbeute.

Aus 0.02 mol Kalium hergestelltes (1) wurde auch mit 1.490 g (0.0095 mol) Brombenzol in Diethylether und Petrolether umgesetzt; es bildete sich Biphenyl ( $F_p = 65^\circ\text{C}$ , Ausbeute 0.603 g (0.00389 mol, 82%)); Polyphenylene wurden nicht gefunden. Iodbenzol ergab 81% Biphenyl. Die

[\*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, J. Levy, D. Tamarkin, H. Selig  
Department of Organic Chemistry and  
Department of Inorganic and Analytical Chemistry  
Hebrew University of Jerusalem  
Jerusalem 91904 (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Commission for Basic Research unterstützt.

Fittig-Reaktion von Arylhalogeniden mit metallischem Kalium findet erst bei höheren Temperaturen statt und führt nur zu 20–30% Biarylen<sup>[5]</sup>.

Diese Beispiele zeigen, daß die Dispersion von Kalium auf Siliciumdioxid (1) reaktiver ist und andere Produkte ergibt als metallisches Kalium. Die Tendenz von (1), die Bildung von „Dimeren“ (Benzopinacol, Biphenyl) zu erleichtern, könnte von der Nähe zweier Reaktionszentren auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche herrühren. Im Durchschnitt befinden sich 4.5 bis 5 aktive Zentren auf 100 Å<sup>2</sup>[6].

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 926]

[1] Allgemeine Übersichten: A. McKillop, D. W. Young, *Synthesis* 1979, 401, 481.

- [2] K. M. Gitis, V. N. Medvedev, O. D. Sterlisov, M. I. Rozensart, V. I. Barishnikova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 570; K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Catal. 43, 331 (1976); K. J. A. Clarke, L. Manning, T. Baird, ibid. 54, 230 (1978); J. T. Richardson, R. J. Dubus, ibid. 54, 207 (1978); B. N. Kusnetsov, I. A. Ovgannikova, Y. A. Ryndin, S. B. Erenburg, A. B. Gilvar, Y. I. Ermakov, Kinet. Katal. 19, 749 (1978).
- [3] H. Selig, M. Rabinowitz, I. Agranat, C. H. Lin, L. Ebert, J. Am. Chem. Soc. 98, 1601 (1976); M. Rabinowitz, I. Agranat, H. Selig, C. H. Lin, L. Ebert, J. Chem. Res. (S) 1977, 216, (M) 1977, 2353; I. Agranat, M. Rabinowitz, M. Selig, C. H. Lin, Chem. Lett. 1975, 1271; H. Selig, L. Ebert, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 23, 281 (1980).
- [4] E. Czaran, J. Finster, K. H. Schnabel, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 175 (1978); J. Rebek, R. McCready, Tetrahedron Lett. 1979, 4437.
- [5] O. Blum-Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 60, 1999 (1938).
- [6] M. Zamora, J. Chem. Phys. 82, 588 (1978).

## NEUE BÜCHER

**Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.** Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Band 19: Polyacryl-Verbindungen bis Quecksilber. Verlag Chemie, Weinheim 1980. 4. Aufl., XVI, 672 S., geb. DM 525.

Der jetzt vorliegende Band 19 des Ullmann<sup>[1]</sup> steht ganz im Zeichen der Polymere. Sie machen mehr als die Hälfte des Bandes aus; nimmt man die Biopolymere (Proteine mit 67 S. und Polysaccharide mit 31 S.) hinzu, sind es sogar mehr als zwei Drittel. Dabei sind zwei andere Klassen von Biopolymeren, nämlich Cellulose und Stärke, noch nicht einmal in diesem Band enthalten, sondern erscheinen als eigene Stichwörter in anderen Bänden. Weitere Stichwörter des vorliegenden Bandes gehören zu den Bereichen der organischen Zwischenprodukte (z. B. Propandiole, 8 S.; Propionsäure und Derivate, 9 S.; Propylen, 8 S.; Propylenoxid, 11 S.; Propanole, 9 S.; Propanolamine, 11 S.; Pyridin und Pyridin-Derivate, 27 S.), der Pharmazeutika und Vorprodukte (Prostaglandine, 8 S.; Purin und Purin-Derivate, 5 S.; Pyrazolone, 8 S.; Pyrimidin und Pyrimidin-Derivate, 3 S.), der Anorganischen Chemie (Quecksilber, 29 S.; Porzellan, 20 S.) und der Anwendungstechnik (z. B. Preßmassen, 14 S.; Pulvermetallurgie, 14 S.; Pyrotechnik, 16 S.). Unter den Polymeren beanspruchen die Polyolefine entsprechend ihrer Bedeutung mit 60 S. den größten Umfang; dann folgen die Polyurethane mit 41 S., Polystyrol einschließlich seiner Copolymerate mit 31 S., die Polyacryl-

und Polymethacryl-Verbindungen mit 30 S. und schließlich die Polyester mit 28 S. Dabei werden unter diesen Stichwörtern für die einzelnen Klassen von Polymeren im wesentlichen nur deren Herstellung und chemische Eigenschaften behandelt, während alles, was mit der Anwendung der Polymere zu tun hat, unter anderen Stichwörtern zu finden ist, und zwar vorwiegend in Band 15 unter Kunststoffe oder aber auch unter speziellen Stichwörtern, z. B. Fasern, bei dem unter anderem die Verwendung von Polyestern als Chemiefasern behandelt wird. Besonders hervorzuheben ist noch das Stichwort Polymerisationstechnik (59 S.), in dem die technischen Polymerisationsverfahren wie Lösungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation zusammenfassend behandelt werden. Mit dieser übersichtlichen Darstellung des immer wichtiger werdenden Aspekts der technischen Produktion von Polymeraten wurde eine schon lange bestehende Lücke auf diesem Gebiet gefüllt, wobei sich die Frage stellt, ob es sich nicht lohnen würde, dieses Stichwort eventuell in erweiterter Form als Monographie herauszubringen. Weiterhin sei erwähnt, daß unter dem Stichwort Proteine auch auf die modernen Verfahren zur biotechnologischen Herstellung von Einzelprotein auf der Basis unkonventioneller Kohlenstoff-Quellen (Ethanol, Alkane) eingegangen wird. Schließlich bleibt nur noch zu sagen, daß auch der vorliegende Band in jeder Hinsicht der bekannten hohen Qualität der Ullmann-Encyklopädie entspricht, die wegen ihres Informationsgehaltes Bestandteil jeder chemischen Bibliothek sein sollte.

Ulfert Onken [NB 555]

[\*] Vgl. Angew. Chem. 92, 866 (1980).

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“  
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim; Telefon (06201) 602-1, Telex 465516 vchwh .

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981.

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: O. Smrekar, Weinheim.  
Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünwald) Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1, Telex 465516 vchwh d. – Anzeigenleitung: R. J. Roth, verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Weinheim.



Satz, Druck und Bindung: Zechnerische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Überersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in einer von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache über-

tragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photostat, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.