

Estern (11) ähneln, noch stabil genug^[202], um die Acetylcholin-Esterase zu phosphorylieren und damit zu hemmen^[203]. Deshalb kann die Hemmung der Cholinesterasen im Plasma durch Rogor®^[204] durch hohe Toxogonin-Gaben noch verstärkt werden. Spezifische Antidote dürfen daher niemals überdosiert werden^[205].

In diesem Zusammenhang sind Versuche wichtig, die Aufschluß geben, unter welchen Bedingungen das phosphorylierte Oxim oder eine Modellverbindung irreversibel zu nicht toxischen Produkten zerfällt. So liefert 2-PAM mit warmem Acetanhydrid das Nitrit^[206], ebenso geht das an der Hydroxy-

[202] B. E. Hackley jr. u. O. O. Owens, J. org. Chemistry 24, 1120 (1959).

[203] J. C. Lamb, G. M. Steinberg u. B. E. Hackley, Biochim. biophysica Acta 89, 174 (1964).

[204] Rogor® ((CH₃O)₂P(S)S—CH₂—CO—NH—CH₃) ist ein Schädlingsbekämpfungsmittel [14].

[205] a) W. D. Erdmann, R. Zech, P. Franke u. I. Bosse, Arzneimittelforsch. 16, 492 (1966); b) R. Zech, H. Engelhard u. W. D. Erdmann, Biochim. biophysica Acta 128, 363 (1966).

[206] S. Ginsburg u. I. B. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 79, 481 (1957).

iminomethyl-Gruppe durch *p*-Nitrobenzoylchlorid veresterte 4-PAM in siedendem Äthanol in das Nitril über^[207], vgl. [208].

Ferner ist bemerkenswert, daß Pyridiniumchloride, die wie Toxogonin® einen zum Pyridin-Stickstoff α -ständigen Äther-Sauerstoff haben, in siedendem Äthanol unter Abspaltung der Seitenkette in Pyridin-hydrochloride übergehen. Bei der Solvolysen der entsprechenden Benzoyloxy-iminomethyl-pyridinium-Verbindungen entsteht in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur ausschließlich 4-Cyanpyridiniumchlorid oder ein Gemisch aus diesem und Pyridin-4-aldoxim-hydrochlorid^[207].

Der Fraunhofer-Gesellschaft, München, und dem Bundesamt für zivilen Bevölkerungsschutz, Bad Godesberg, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 21. Oktober 1965 [A 578]

[207] M. Nenner u. N. Engelhard, unveröffentlichte Versuche.

[208] J. H. Blanch u. O. T. Onsager, J. chem. Soc. (London) 1965, 3734.

ZUSCHRIFTEN

8,9-Diacetyl-sesquifulvalen

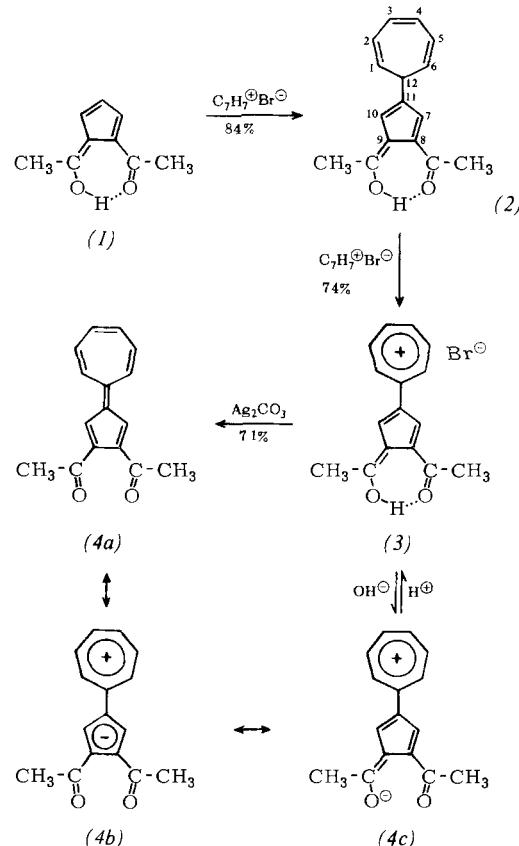
Von E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry und P. V. Kennedy^[1]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der Sesquifulvalene waren 8,9-disubstituierte Derivate bislang nicht bekannt. Wir fanden, daß 8,9-Diacetyl-sesquifulvalen nach der Reaktionsfolge (1) → (4) mit guter Ausbeute zugänglich ist.

Beim Zutropfen von Tropyliumbromid in CH₃OH zu 1,5-Diacetyl-cyclopentadien^[1], dessen Vorliegen in der tautomeren Fulvenstruktur (1) durch ¹H-NMR-Untersuchungen bestätigt wurde^[2], fällt (2) in Form gelber Nadeln (Fp = 135,5–136,5 °C) aus. Geringe Beimengungen von (3) lassen sich leicht abtrennen, da (3) in Äther unlöslich ist. (3) entsteht durch Hydridübertragung beim Zufügen von (2) in Äther zu Tropyliumbromid in CH₃OH und scheidet sich als karminrote Plättchen (Zers.-P. 230 °C) ab. Schütteln von (3) mit überschüssigem Ag₂CO₃ in CH₃OH liefert analysesreines schwarz-rotes 8,9-Diacetyl-sesquifulvalen (4), das an der Luft beständig ist, Fp = 127–128 °C (Zers.).

Die sich aus den NMR-Daten ergebende erhöhte bzw. erniedrigte Abschirmung der Protonen am 5- und 7-Ring zeigt die Beteiligung dipolarer Grenzstrukturen wie (4b) und (4c) am Grundzustand von (4) an. Die Protonierung von (4) erfolgt überwiegend am Carbonyl-Sauerstoff; die ¹H-NMR-Spektren von (3) und (4) sind daher in CF₃COOH gleich. Form und chemische Verschiebung der Signale der Protonen am 7-Ring in (3) entsprechen denjenigen von 7,8,9,10-Tetraphenyl-sesquifulvalen in CF₃COOH^[3]. Die Verbindungen (3) und (4) sind (nach Anlösen mit CH₃OH) wasserlöslich. Die Basizität des Wassers reicht aus, um (3) in (4) umzuwandeln. Die Protonierung von (4) ($\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,596$)^[4] zu (3) ($\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,568$)^[4] (z.B. mit HCl) im wäßrigen System ist mit einem Farbumschlag von rotorange nach gelb verbunden. Da sich das Wechselspiel von Deprotonierung (z.B. mit verd. NH₃) und Protonierung beliebig oft wiederholen läßt, eignet sich dieses System zur pH-Indikation. Konzentrierte NaOH entfärbt (4), wahrscheinlich durch Angriff an der Doppelbindung zwischen C-11 und C-12; auch dieser Prozeß ist reversibel.



¹H-NMR-Daten (8-Werte, Tetramethylsilan als innerer Standard) [6].

	(2) in CCl ₄	(4) in CDCl ₃	(3), (4) in CF ₃ COOH
2 CH ₃	2,51 (S) [a]	2,40 (S)	2,80 (S)
—OH···O=C\	17,8 (S)	—	unter CF ₃ COOH
H(7), H(10)	7,18 (S)	6,92 (S)	8,25 (S)
H(1), H(6)	5,3 (M)	6,7 (M)	8,5 (M)
H(2), H(5)	6,2 (M)	7,4 (M)	9,0 (M)
H(3), H(4)	6,65 (M)	—	—
H(12)	2,6 (M)	—	—

[a] S = Singulett, M = Multiplett.

In gleicher Weise wie (1) setzt sich 1,5-Dibenzoyl-cyclopentadien^[5] mit Tropyliumbromid um.

Eingegangen am 5. Mai 1967 [Z 507]

[*] Prof. Dr. E. Koerner von Gustorf und P. V. Kennedy
Boston College, Department of Chemistry
Chestnut Hill, Massachusetts 02167
Dr. M. C. Henry
U.S. Army Natick Laboratories
Natick, Massachusetts 01762

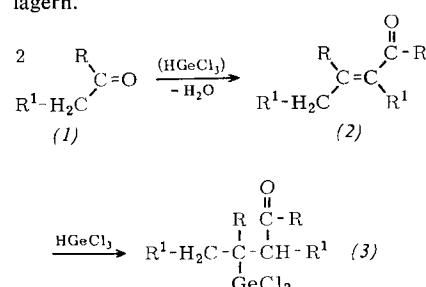
- [1] R. Riemenschneider u. M. Krüger, Mh. Chem. 90, 573 (1959).
- [2] E. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht.
- [3] H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg 1962, S. 61; H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966); H. Prinzbach, D. Seip u. G. Englert, Liebigs Ann. Chem. 698, 57 (1966).
- [4] Es wurden nur die längstwelligen Banden angegeben.
- [5] W. J. Linn u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 79, 4970 (1957).
- [6] J. C. Hogan u. F. H. Bissett danken wir für die Aufnahme der Spektren.

Umsetzungen von Trichlorgerman mit Ketonen und Alkoholen

Von O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow und B. L. Perlmutter [*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

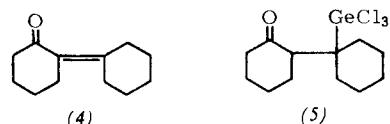
Ketone von Typ (1) kondensieren unter Einwirkung von HGeCl₃ zu β-ungesättigten Ketonen (2), die leicht Trichlorgerman unter Bildung von Trichlorgermylketonen (3) anlagern.



R = Alkyl oder Aryl, R¹ = H, Alkyl oder Aryl.

So liefert Erhitzen von 0,22 mol C₆H₅COCH₃ mit 0,1 mol HGeCl₃ (160 °C, 30 min) mit 96 % Ausbeute 1,3-Diphenyl-3-(trichlorgermyl)-1-butanon (3), R = C₆H₅, R¹ = H. Fp = 172–174 °C (aus C₆H₆); IR-Spektrum: ν_{C=O} = 1670 cm⁻¹; NMR-Spektrum: δ = 1,45 (Singulett, CH₃-Gruppe), 3,05 (Quartett, CH₂-Gruppe) und 7,3 bis 8,5 ppm (C₆H₅-Gruppen) im Verhältnis 3:2:10.

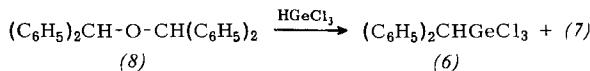
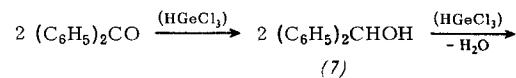
Ähnlich entsteht aus 0,51 mol Cyclohexanon und 0,085 mol HGeCl₃ mit 97 % Ausbeute 2-(1-Trichlorgermylcyclohexyl)-cyclohexanon (5), Fp = 174–176 °C (aus C₆H₆); IR-Spektrum: ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹, neben 4,5 g 2-Cyclohexyldencyclohexanon (4).



Das Trichlorgermylketon (5) bildet sich auch bei der Umsetzung von HGeCl₃ mit 1-Methoxycyclohexen (Ausbeute 35 %), mit (4) (Ausbeute 85 %) und mit 2-(1-Chlorcyclohexyl)cyclohexanon (Ausbeute 65 %), sowie bei der Umsetzung des zuletzt genannten Ketons mit dem Dioxan-Germaniumdichlorid-Komplex C₄H₈O₂·GeCl₂ (Ausbeute 60 %). Die Reaktion von 0,22 mol Cycloheptanon mit 0,1 mol

HGeCl₃ gibt mit 98 % Ausbeute 2-(1-Trichlorgermylcycloheptyl)cycloheptanon, Fp = 112–115 °C (aus C₆H₆); IR-Spektrum: ν_{C=O} = 1680 cm⁻¹.

Ketone, die nicht so kondensieren können, reagieren mit HGeCl₃ anders. Beispielsweise bildet sich^[1] aus (C₆H₅)₂CO mit 14 % Ausbeute (C₆H₅)₂CHGeCl₃ (6), Fp = 78–79 °C (aus CCl₄ und C₆H₆), Kp = 147–152 °C/0,5 Torr (neben polymeren Produkten). NMR-Spektrum von (6): δ = 4,6 (Singulett, CH-Gruppe) und 7,2 ppm (Singulett, C₆H₅-Gruppen) im Verhältnis 1:10. Die Bildung von (6) ist durch die stark reduzierende Wirkung von HGeCl₃^[2] zu erklären. Wahrscheinlich entsteht zuerst der Alkohol (7), der dann zum Äther (8) kondensiert. Äther können sich bei der Einwirkung von HGeCl₃ zu Alkyl- oder Aralkyl-trichlorgermanen und Alkoholen zersetzen^[3]. Tatsächlich reagiert auch der Alkohol (7) mit HGeCl₃ zu (6) (Ausbeute 89 %).



Ähnlich reagieren andere Alkohole mit Trichlorgerman. So entsteht aus tert-C₄H₉OH mit 70 % Ausbeute tert-C₄H₉GeCl₃, aus sec-C₄H₉OH mit 42 % Ausbeute sec-C₄H₉GeCl₃, aus n-C₄H₉OH mit 46,5 % Ausbeute n-C₄H₉GeCl₃ und aus CH₃OH mit 47 % Ausbeute CH₃GeCl₃.

Eingegangen am 8. Mai 1967 [Z 508]

[*] Dr. O. M. Nefedow, Dr. S. P. Kolesnikow und Dipl.-Chem. B. L. Perlmutter
N.D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie,
Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau (UdSSR)

[1] Reaktionsbedingungen: 2 stg. Kochen, wobei man die Temperatur von 140 auf 190 °C steigert.

[2] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. W. I. Schejtschenko, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 508 (1964); O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. N. N. Machowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Chem. Serie 1964, 2224.

[3] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow, W. I. Schejtschenko u. Ju. N. Schejnker, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 162, 589 (1965).

Fluorocyclopropane durch reduzierende Entchlorierung von Chlorfluorocyclopropanen

Von M. Schlosser und G. Heinz [*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Japanische Autoren^[1] konnten kürzlich aus Chlorfluornorcaran und Tri-n-butylzinnhydrid erstmals Fluornorcaran darstellen. Wir fanden, daß sich Chlorfluorocyclopropane besonders vorteilhaft mit Alkalimetallen in protonischen Lösungsmitteln reduzieren lassen (siehe Tabelle).

Chlorfluorocyclopropane entstehen, wenn man Dichlorfluormethan in Gegenwart eines Olefins mit einer Base behandelt. Wir verwendeten statt Kalium-t-butanolat^[2] lithiumorganische Reagentien (Methylolithium, n-Butyllithium) als Base und erhielten damit reinere Produkte.

Die Chlorfluorocyclopropane wurden mit der Drehbandkolonne destilliert, in Tetrahydrofuran aufgenommen und in flüssiges Ammoniak getropft, das die stöchiometrische Menge Natrium enthielt. Die blaue Farbe verschwand sofort. Man dampfte das Ammoniak ab und isolierte das Fluorocyclopropan durch Destillation oder präparative Gaschromatographie. Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sicherten die Strukturen.