

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

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 Nitril<sup>[206]</sup>, 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® ((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S-CH<sub>2</sub>-CO-NH-CH<sub>3</sub>) ist ein Schädlingsbekämpfungsmittel [14].

[205] a) W. D. Erdmann, R. Zech, P. Franke u. I. Bosse, Arzneimittel-Forsch. 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<sup>[207]</sup>, vgl. [208].

Ferner ist bemerkenswert, daß Pyridiniumchloride, die wie Toxogonin® einen zum Pyridin-Stickstoff  $\alpha$ -ständigen Äther-Sauerstoff haben, in siedendem Äthanol unter Abspaltung der Seitenkette in Pyridin-hydrochloride übergehen. Bei der Solvolyse der entsprechenden Benzoyloxy-iminomethylpyridinium-Verbindungen entsteht in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur ausschließlich 4-Cyanpyridiniumchlorid oder ein Gemisch aus diesem und Pyridin-4-aldoxim-hydrochlorid<sup>[207]</sup>.

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

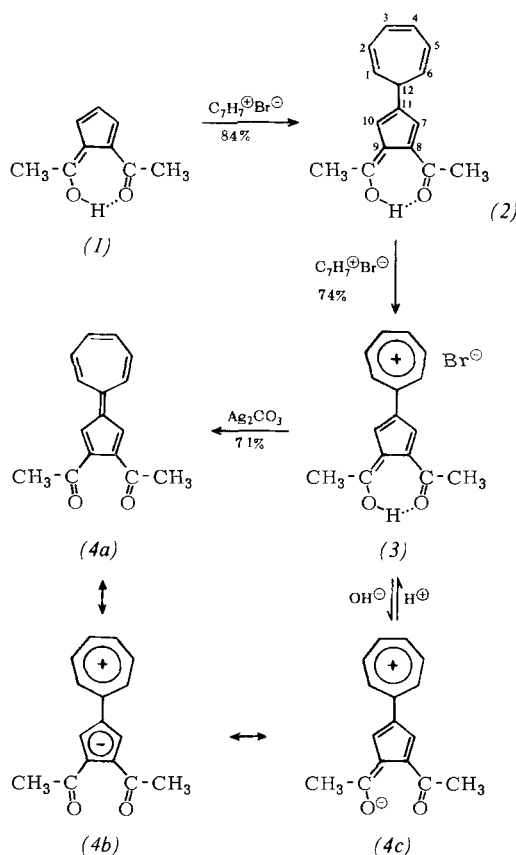
Von E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry und P. V. Kennedy [1\*]

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)  $\rightarrow$  (4) mit guter Ausbeute zugänglich ist.

Beim Zutropfen von Tropyliumbromid in CH<sub>3</sub>OH zu 1,5-Diacetyl-cyclopentadien<sup>[1]</sup>, dessen Vorliegen in der tautomeren Fulvenstruktur (1) durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen bestätigt wurde<sup>[2]</sup>, 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 CH<sub>3</sub>OH und scheidet sich als karminrote Plättchen (Zers.-P. 230 °C) ab. Schütteln von (3) mit überschüssigem Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH liefert analysenreines 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (3) und (4) sind daher in CF<sub>3</sub>COOH gleich. Form und chemische Verschiebung der Signale der Protonen am 7-Ring in (3) entsprechen denjenigen von 7,8,9,10-Tetraphenyl-sesquifulvalen in CF<sub>3</sub>COOH<sup>[3]</sup>. Die Verbindungen (3) und (4) sind (nach Anlösen mit CH<sub>3</sub>OH) wasserlöslich. Die Basizität des Wassers reicht aus, um (3) in (4) umzuwandeln. Die Protonierung von (4) ( $\lambda_{\max}$  = 498 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  = 4,596)<sup>[4]</sup> zu (3) ( $\lambda_{\max}$  = 467 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  = 4,568)<sup>[4]</sup> (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. NH<sub>3</sub>) 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.



<sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, Tetramethylsilan als innerer Standard) [6].

	(2) in CCl <sub>4</sub>	(4) in CDCl <sub>3</sub>	(3), (4) in CF <sub>3</sub> COOH
2 CH <sub>3</sub>	2,51 (S) [a]	2,40 (S)	2,80 (S)
—OH...O=C<	17,8 (S)	—	unter CF <sub>3</sub> 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 = Multipllett.

In gleicher Weise wie (1) setzt sich 1,5-Dibenzoyl-cyclopentadien<sup>[5]</sup> 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).

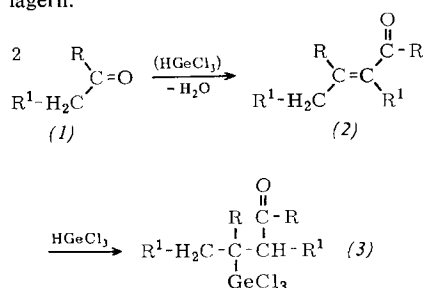
[6] J. C. Hogan u. F. H. Bissett danken wir für die Aufnahme der Spektren.

## 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

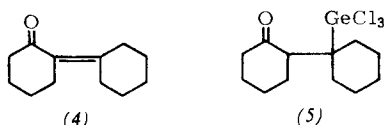
Ketone von Typ (1) kondensieren unter Einwirkung von HGeCl<sub>3</sub> zu  $\beta$ -ungesättigten Ketonen (2), die leicht Trichlorgerman unter Bildung von Trichlorgermylketonen (3) anlagern.



R = Alkyl oder Aryl, R<sup>1</sup> = H, Alkyl oder Aryl.

So liefert Erhitzen von 0,22 mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> mit 0,1 mol HGeCl<sub>3</sub> (160 °C, 30 min) mit 96 % Ausbeute 1,3-Diphenyl-3-(trichlorgermyl)-1-butanon (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H. Fp = 172–174 °C (aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); IR-Spektrum:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  = 1670 cm<sup>-1</sup>; NMR-Spektrum:  $\delta$  = 1,45 (Singulett, CH<sub>3</sub>-Gruppe), 3,05 (Quartett, CH<sub>2</sub>-Gruppe) und 7,3 bis 8,5 ppm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen) im Verhältnis 3:2:10.

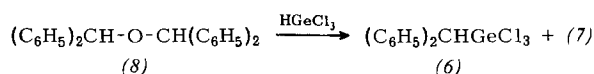
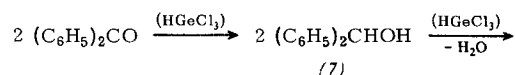
Ähnlich entsteht aus 0,51 mol Cyclohexanon und 0,085 mol HGeCl<sub>3</sub> mit 97 % Ausbeute 2-(1-Trichlorgermylcyclohexyl)-cyclohexanon (5), Fp = 174–176 °C (aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); IR-Spektrum:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  = 1710 cm<sup>-1</sup>, neben 4,5 g 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon (4).



Das Trichlorgermylketon (5) bildet sich auch bei der Umsetzung von HGeCl<sub>3</sub> 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 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·GeCl<sub>2</sub> (Ausbeute 60 %). Die Reaktion von 0,22 mol Cycloheptanon mit 0,1 mol

HGeCl<sub>3</sub> gibt mit 98 % Ausbeute 2-(1-Trichlorgermylcycloheptyl)cycloheptanon, Fp = 112–115 °C (aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); IR-Spektrum:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  = 1680 cm<sup>-1</sup>.

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



Ähnlich reagieren andere Alkohole mit Trichlorgerman. So entsteht aus tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH mit 70 % Ausbeute tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GeCl<sub>3</sub>, aus sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH mit 42 % Ausbeute sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GeCl<sub>3</sub>, aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH mit 46,5 % Ausbeute n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GeCl<sub>3</sub> und aus CH<sub>3</sub>OH mit 47 % Ausbeute CH<sub>3</sub>GeCl<sub>3</sub>.

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. Schejnkner, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 162, 589 (1965).

## Fluorcyclopropane durch reduzierende Entchlorierung von Chlorfluorcyclopropanen

Von M. Schlosser und G. Heinz[\*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Japanische Autoren<sup>[1]</sup> konnten kürzlich aus Chlorfluornorcanan und Tri-n-butylzinnhydrid erstmals Fluornorcanan darstellen. Wir fanden, daß sich Chlorfluorcyclopropane besonders vorteilhaft mit Alkalimetallen in protonischen Lösungsmitteln reduzieren lassen (siehe Tabelle).

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

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