

Extrakte interessante Wirkungen verursachen. Dem Organiker wird empfohlen, die Inhaltsstoffe von *Solanum gavanum*, *Myrothamnus moschatus*, *Cineraria aspera*, *Latua venenosa*, *Hydnocarpus venenata* usw. zu untersuchen.

Es ist merkwürdig, daß nach dem Erfolg von *Rauwolfia serpentina* der Arzneischatz der indischen Volksmedizin nicht genauer studiert worden ist, verfügt er doch u.a. über Produkte, von denen behauptet wird, daß sie das Gedächtnis fördern und die deshalb bei geistig behinderten Kindern verwendet werden. Die Prüfung einiger dieser Produkte bei Ratten hat gezeigt, daß in diesen Behauptungen tatsächlich Wahrheit steckt. Hier liegt ein breites und bedeutendes Arbeitsgebiet.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 24. Juni 1969] [VB 210]

[*] Prof. Dr. J. Th. Hackmann
Technische Hochschule Twente,
Abt. Chemische Technologie
Enschede (Niederlande), Postfach 217

Organometall-Sandwich-Komplexe von f-Elementen

Von A. Streitwieser jr. [*]

Im Ferrocen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\right)_2\text{Fe}$ wird die wesentliche Bindung auf die Überlappung des höchsten besetzten MOs der beiden parallelen Cyclopentadienylringe mit einem unbesetzten Orbital des Zentralatoms zurückgeführt. Es sind zwei von diesen entarteten Orbitalen vorhanden; in jedem teilt eine senkrechte Knotenebene die Wellenfunktion in vier Teile, deren Symmetrie ein Überlappen mit den entsprechenden d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitalen des Eisens erlaubt.

Wird diese Vorstellung auf das nächsthöhere Homologe — Ringe mit zehn π -Elektronen — angewendet, so haben die höchsten besetzten MOs zwei orthogonale senkrechte Knotenebenen, die ein achtflippiges f_{xyz} - oder $f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbital des zentralen Metallatoms für ein befriedigendes symmetrie-

erlaubtes Überlappen erfordern. Solche zugänglichen f-Atomorbitale sollten bei den Lanthanoiden und besonders bei den Actinoiden, z.B. beim Uran, zu finden sein. Um dieses Konzept zu prüfen, ist das Cyclooctatetraen-dianion ein geeignetes cyclisches 10- π -Elektronensystem. Fischer hat schon früher^[1] die Möglichkeit diskutiert, daß der Sandwich-Komplex $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ wegen der Beteiligung der f-Orbitale stabil sein könnte.

Die Reaktion des Cyclooctatetraen-dianions mit UCl_4 in THF erzeugt blaugrüne Kristalle, die gegen Wasser und wäßrige Säure oder Lauge stabil sind. Das Reaktionsprodukt kann sublimiert und aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden. Es ist pyrophor; eine kontrollierte Luftoxidation liefert Uranoxide und Cyclooctatetraen. Das Massenspektrum zeigt als Molekülion $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^+$; das Fragmentierungsverhalten deutet auf eine ferrocen-ähnliche Sandwich-Struktur hin. Die Röntgenstrukturanalyse^[2] bestätigt diese Struktur mit planaren achtgliedrigen Ringen in D_{8h} -Konfiguration.

Eine Übersicht über die mögliche Elektronenverteilung zeigt, daß alle infrage kommenden Molekülorbitale der beiden Ringe mit π -Elektronen eine Symmetrie haben, die ein Überlappen mit geeigneten Atomorbitalen des Urans ermöglicht. Die relative Stabilität des Komplexes gegen Hydrolyse — verglichen mit ähnlichen Sandwich-Komplexen des Cyclooctatetraen-dianions mit einigen Übergangsmetallen, die von Breil und Wilke^[3] dargestellt wurden — legt es nahe, die stärkere Bindung in der Uranverbindung durch Einbeziehung der f-Orbitale zu erklären.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt,
am 30. Juni 1969]

[VB 208]

[*] Prof. Dr. A. Streitwieser jr.
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

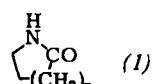
[1] R. D. Fischer, Theoret. chim. Acta I, 418 (1963).

[2] A. Zalkin u. K. N. Raymond, noch unveröffentlicht.

[3] H. Breil u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 942 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 898 (1966).

RUNDSCHAU

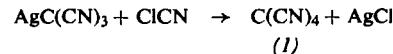
Das Assoziationsgleichgewicht der Lactame (1) in Tetrachlor-kohlenstoff untersuchten C. Y. S. Chen und C. A. Swenson durch Messung der Extinktionen der N—H-Valenzschwingungen im Bereich 3000–3500 cm⁻¹. Die bezüglich der Peptidbindung cis-konfigurierten Lactame (1), n = 1–4, bilden sämtlich cyclische Dimere. Für die Dissoziationsenthalpien der Dimeren wurde



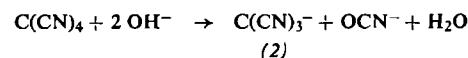
n	1	2	3	4
ΔH (kcal/mol)	6.37	5.90	5.52	6.33

gefunden. Die höheren Enthalpien für (1), n = 1 und 4, werden durch geringere bzw. höhere Polarität der Carbonylbindung als bei (1), n = 2 und 3, erklärt, wie sie auch aus der Lage der CO-Valenzschwingungen hervorgeht. Beides führt zu einem größeren Energiegewinn bei der Dimerisierung. Das Lactam (1), n = 5, kommt sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vor; die vorwiegende assozierte Form ist ebenfalls das cyclische Dimere der cis-Form mit einer Dissoziationsenthalpie von etwa 6 kcal/mol. / J. physic. Chem. 73, 1363 (1969) / —Hz. [Rd 79]

Tetracyanmethan (1) synthetisierte erstmals E. Mayer durch Umsetzung von Tricyanmethylsilber mit Chlorcyan im Bombenrohr bei 100 °C:



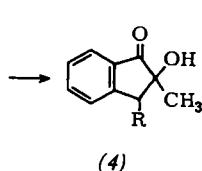
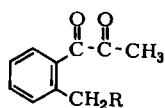
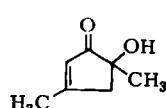
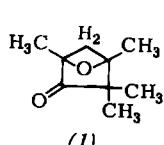
Das kristalline (1) löst sich gut in aprotischen Lösungsmitteln, sublimiert bei 60 °C und zerfällt sich ab 160 °C. Wie das IR-Spektrum zeigt, hat (1) vier gleichwertige CN-Gruppen (Punktgruppe T_d). Bei alkalischer Hydrolyse reagiert (1) wie ClCN, das eine positivere CN-Gruppe enthält, unter Bildung von Tricyanmethyl-Anion (2) und Cyanat:



Bei der sauren Hydrolyse entsteht ebenfalls (2) als Hauptprodukt. (1) liefert mit LiCl in Acetonitril quantitativ Tricyanmethyl-Li und ClCN und dürfte sich wie ClCN als Cyanierungsmittel eignen. / Mh. Chem. 100, 462 (1969) / —Ma. [Rd 72]

Die photochemische Umwandlung ungesättigter 1,2-Diketone in cyclische Verbindungen untersuchten R. Bishop und N. K. Hamer. Bei der Photolyse β,γ - und γ,δ -ungesättigter acyclischer 1,2-Diketone in Pentan-Lösung unter N_2 mit $\lambda > 380$ nm entstanden 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexan-2-one, wobei zu-

nächst die Doppelbindung über eine Cyclobutanol-Zwischenstufe wandert. Beispielsweise liefert 4,4,5-Trimethyl-5-hexen-2,3-dion quantitativ 1,3,3,4-Tetramethyl-5-oxabicyclo[2.1.1]hexan-2-on (1). α , β -ungesättigte 1,2-Diketone geben



in hohen Ausbeuten Hydroxycyclopentenon-Derivate. Die Bestrahlung von 5-Methyl-4-hexen-2,3-dion in Pentan mit Sonnenlicht führte zu 3,5-Dimethyl-5-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (2), *o*-alkylsubstituierte Aryl-1,2-diketone wie (3) liefern analog 2-Hydroxyindanone (4). / Chem. Commun. 1969, 804 — Ma. IRd 751

Die Struktur von Dimethylgerman ermittelten E. C. Thomas und V. W. Laurie aus dem Mikrowellenspektrum im Bereich 8–35 GHz. Alle Rotationsübergänge des Moleküls sind durch die innere Rotation der Methylgruppen in Quartetts aufgespalten; aus der Größe der Aufspaltungen wurde die Höhe der Potentialschwelle der inneren Rotation zu 1182 ± 40 cal/mol ermittelt. Die Bindungslänge C—Ge beträgt 1.950 ± 0.003 Å, der Winkel C—Ge—C $110.0 \pm 0.5^\circ$. Durch den Vergleich dieses nahezu tetraedrischen Winkels mit den Winkeln in Dimethylsilan (111.0°) und Propan (112.4°) erkennt man, daß bei den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen in den Dimethylverbindungen praktisch verschwindet. Das Dipolmoment von Dimethylgerman beträgt 0.616 ± 0.006 D. / J. chem. Physics 50, 3512 (1969) / —Hz. [Rd 81]

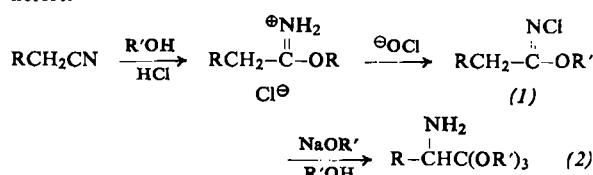
Das polarographische Verhalten von Zimtaldehyd untersuchten **D. Barnes und P. Zuman.** Bei grober Betrachtung der Versuchsergebnisse stellt man fest, daß zuerst die Doppelbindung hydriert und dann erst die Aldehydgruppe reduziert wird, wobei für die zweite Reaktion die Wasserabspaltung vom Aldehydhydrat geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei mittleren pH-Werten läßt sich die Hydrierung der C=C-Doppelbindung in mehrere Teilschritte auflösen: in nicht stark sauren Lösungen wird protonierter Zimtaldehyd zu einem Radikal, in mäßig alkalischen Lösungen nichtprotonierter Aldehyd zu einem Radikalanion reduziert. Diese Radikale können miteinander unter Dimerisierung, mit dem Ausgangsprodukt unter Polymerisation und mit Quecksilber zu quecksilberorganischen Verbindungen reagieren. Mit einwertigen Kationen lassen sich in von Li zu Tetraalkylammonium steigendem Maße Addukte nachweisen, die sich in eigenen polarographischen Wellen zu erkennen geben. / Trans. Faraday Soc. 65, 1668, 1681 (1969) / -Hz. [Rd 83]

LITERATUR

Statische Elektrizität als Gefahr. Von K. Haase. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1967. 1. Aufl., 124 S., 21 Abb., kart. DM 14,-.

Fast jeder hat sich schon auf einem modernen Bodenbelag statisch aufgeladen und ist erschrocken über die kräftigen Funken, die als Folge auftreten können. Manch einer hat auch schon versucht, einen Gasbrenner oder etwas Äther damit zu zünden – und es geht nur zu gut.

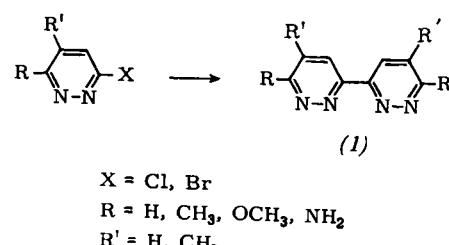
Eine allgemeine Synthese für α -Aminosäureorthoester (1) gibt W. H. Graham an: Das Nitril wird über den Iminoäther in den α -Chloriminoäther (1) überführt, der mit Alkoholat durch milde Hydrolyse den α -Aminosäureorthoester (2) liefert:



Die Ausbeuten sind gut. Die Reaktionstemperatur hängt von der Acidität des α -Methylen-Protons ab. Wenn $R = C_6H_5$, verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur, sonst bei 60 bis 70 °C. Bei α -disubstituierten Acetonitrilen gelingt die Synthese nicht. Die Reaktion ist wahrscheinlich eng mit der *Neber-Reaktion* verwandt. / Tetrahedron Letters 1969, 2223 / -Ma. [Rd 71]

Lithiumperoxid, LiO_2 , stellte L. Andrews durch Reaktion von Li-Atomen mit Sauerstoff in Matrizen aus Edelgasen oder Sauerstoff bei etwa 15 K her. Die IR-Spektren von LiO_2 -Spezies verschiedener Isotop zusammensetzungen ergeben für das Molekül die Geometrie eines gleichschenkeligen Dreiecks $\text{O}-\text{O} = 1.33 \text{ \AA}$, $\text{Li}-\text{O} = 1.77 \text{ \AA}$ und dem Winkel $\text{O}-\text{Li}-\text{O} = 44.1^\circ$. Die Kraftkonstante der O—O-Bindung beträgt $5.59 \pm 0.05 \text{ mdyn/\AA}$ und entspricht damit der im O_2^- -Ion. Man kann daher LiO_2 auch als isoliertes Molekül Li^+O_2^- — im wesentlichen ionisch gebunden — denken. Bei hohen Li-Konzentrationen bildet sich in der Matrix durch Addition von Li an LiO_2 auch Li_2O_2 , dem eine Rautenstruktur mit je zwei gleichwertigen Li- und O-Atomen zugeschrieben wird. / J. chem. Physics 50, 4288 (1969) / -Hz. [Rd 84]

Die Synthese von 3,3'-Bipyridazin-Derivaten (**I**) gelingt nach *H. Igeta, T. Tsuchiya, M. Nakajima und H. Yokogawa* durch Reaktion von 3-Halogenpyridazin-Derivaten mit Hydrazinhydrat (5–12 Std.) bei Raumtemperatur in 5-proz. äthanolischer NaOH- oder KOH-Lösung in Gegenwart von Pd/CaCO₃ unter intensivem Rühren. 3-Chlorpyridazin liefert



etwas bessere Ausbeuten als die Bromverbindung. In geringer Menge treten Nebenprodukte auf, die durch Halogen austausch gegen Alkoxygruppe oder H entstehen. Aus 3-Chlor-4-methylpyridazin ist die dimere Verbindung nicht erhältlich. (1) bilden mit Fe^{II}, Co^{II} und Ni^{II} Chelatverbindungen. / Tetrahedron Letters 1969, 2359 — Ma. [Rd 74]

Statische Elektrizität tritt in der Technik an Treibriemen ebenso auf wie an Spinnereimaschinen. Pneumatisch geförderte Güter können sich hoch aufladen, ebenso isolierende Stäube beim Trocknen und beim Umfüllen. Und schließlich entsteht statische Elektrizität immer dann, wenn isolierende Flüssigkeiten oder Gase geerdete Apparaturen verlassen. Deshalb ist es dankenswert, daß *K. Haase* ein leichtverständliches Buch über die Gefahren der statischen Aufladung