

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

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 als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung 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 eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen 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 photoprint, 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 Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient 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 percopy 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 copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

unter Mitwirkung von

H. A. BRUNE, U. HOFMANN, R. HUISGEN,

W. LÜTTKE, A. LÜTTRINGHAUS, A. RIECHE und G. SPITELLER

durch

W. KIRMSE, H. MUSSO, H. NÖTH, J. SAUER und W. STEGLICH

Redaktion: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
 2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
 3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Band.
 4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst.
 5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
 6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
 7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte, Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried. Telefon (089) 8585830.
 8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
 9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
 10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
 11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
 12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetrossener Berichte-Hefte bzw. Sonderdrucke sind an den Verlag Chemie, GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, zu richten. Telefon (06201) 14031
-



Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 620. – DM zuzügl. Versandgebühren: Einzelheft 72. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40 – 42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim; Fernsprecher (06201) 14031, Fernschreiber 465516 vchwh d.

For USA and Canada

Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. Annual subscription price: \$ 377.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N. Y. Printed in West Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N. Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N. W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441.

INHALT VON HEFT NR. 11

113. Jahrgang 1980

ANORGANISCHE CHEMIE

- Appel* Rolf und *Gläsel* Ursula: Dichlortris(dimethylamino)phosphoran als Dehydratisierungsreagenz zur Darstellung von Aktiv(-ONp, -OPcp, -ONSu)-estern *N*-geschützter multifunktionaler Aminosäuren 3511
- Müller* Rainer und *Vahrenkamp* Heinrich: Metallorganische Lewis-Basen, XLI: Neue Carbonylmetall-dimethylarsenide: Darstellung und Umsetzung zu Zweikernkomplexen 3517
- Müller* Rainer und *Vahrenkamp* Heinrich: Metallorganische Lewis-Basen, XLII: Spaltung von Fe – Co- und Fe – Mn-Bindungen mit Carbonylmetall-dimethylarseniden 3539
- Dötz* Karl Heinz: Reaktionen von Komplexliganden, XX: Addition von Aminocarbenliganden an Inamine 3597

ORGANISCHE CHEMIE

- Kuckländer* Uwe, *Edoho* Edoho J., *Rinus* Olaf und *Massa* Werner: Bildung und Umlagerung von cyclischen Halbaminale mit einer α -Mercapto-Struktur 3405
- Hoffmann* H. M. R. und *Vathke* Heidrun: Cycloadditionen von Allyl-Kationen, 21: Synthese und ^1H -NMR-Spektren von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen und 3-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-6-enen aus 2,4-methylierten Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen 3416
- Beckhaus* Hans-Dieter, *Kratt* Günter, *Lay* Karla, *Geiselmann* Johanna, *Rüchardt* Christoph, *Kitschke* Brigitte und *Lindner* Hans Jörg: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XIII: 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan – Standardbildungsenthalpie, thermische Stabilität und Struktur 3441
- Winiker* Robert, *Beckhaus* Hans-Dieter und *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XIV: Thermische Stabilität, Spannungsenthalpie und Struktur symmetrisch hexaalkylierter Ethane 3456
- Saalfrank* Rolf W., *Paul* Winfried und *Schierling* Peter: „Push-pull“-substituierte Allene, VI: Darstellung und Eigenschaften von 1,1-Diethoxy-3-acyllallenen 3477
- Thiem* Joachim, *Holst* Monika und *Schwentner* Jens: Synthese eines Isomeren des Pentadesoxydisaccharids vom C – B-Typ in Anthracyclin-Glycosiden 3488
- Thiem* Joachim, *Kluge* Hans-Wilhelm und *Schwentner* Jens: Darstellung der terminalen Pentadesoxydisaccharideinheit C – B von Anthracyclin-Antibiotica 3497
- Thiem* Joachim und *Sievers* Axel: Darstellung der Oligodesoxydisaccharide Phenyl-4-O- β -D-Tyvelosyl- α -D-rhamnosid und Methyl-4-O- β -D-Tyvelosyl- α -D-olivosid durch Modifizierung von Mannobiose 3505
- Hammerschmidt* Erich und *Vögtle* Fritz: Neue helikale Kohlenwasserstoffe, V: Zweifach verklammerte Pentaphenylenicene 3550
- Jendralla* Heiner: (5*RS*,6*RS*)-6-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadien. Erzeugung, Nachweis und Folgereaktionen 3557

<i>Jendralla</i> Heiner: Desaminierung von <i>N</i> -(2-Oxabicyclo[4.1.0]hept-7- <i>exo</i> -yl)- <i>N</i> -nitrosoharnstoff. Versuchte Erzeugung eines heterocyclischen <i>trans</i> -Cyclohepten-Derivats .	3570
<i>Jendralla</i> Heiner: Desaminierung von <i>N</i> -(6- <i>endo</i> -Methylbicyclo[3.1.0]hex-6- <i>exo</i> -yl)- und <i>N</i> -(6- <i>endo</i> -Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-6- <i>exo</i> -yl)- <i>N</i> -nitrosoharnstoff. Versuchte nicht-photochemische Erzeugung von <i>trans</i> -Cyclohexen-Derivaten	3585
<i>Sheldrick</i> William S., <i>Schönberg</i> Alexander, <i>Singer</i> Erich und <i>Eckert</i> Philipp: Über die Reaktion von 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden mit Schwefelkohlenstoff	3605
<i>Brotzeller</i> Uwe, <i>Nyitrai</i> Jozsef und <i>Musso</i> Hans: Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, IV: ¹ H-NMR-Spektren mesitylsubstituierter 2,6-Dimethylbenzol-Derivate	3610
<i>Gröger</i> Claus, <i>Musso</i> Hans und <i>Roßnagel</i> Ingrid: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, VII: Die selektive Hydrierung 1,1-disubstituierter Cyclopropanderivate	3621
<i>Böhm</i> Michael C., <i>Daub</i> Jörg, <i>Gleiter</i> Rolf, <i>Hofmann</i> Peter, <i>Lappert</i> Michael F. und <i>Öfele</i> Karl: Die He(I)-Photoelektronenspektren von Tetracarbonylisen(0)-Komplexen mit Carbenen	3629
<i>Böhm</i> Michael C. und <i>Gleiter</i> Rolf: Die He(I)-Photoelektronenspektren von Bis(1,3-dien)-monocarbonylisenkomplexen	3647
<i>Chatterjea</i> Jnanendra N., <i>Sahai</i> Radhika P., <i>Swaroop</i> a Bipin B., <i>Bhakta</i> Chittaranjan, <i>Jha</i> Hem Chandra und <i>Zilliken</i> Fritz: Kondensierte Furane, XLVII: Synthese von 1 <i>H</i> -Pyrano[3,4- <i>b</i>]benzofuran-1-on und Derivaten	3656
<i>Langhals</i> Heinz, <i>Fritz</i> Elke und <i>Mergelsberg</i> Ingrid: Die Trocknung von <i>tert</i> -Butylhydroperoxid nach einem einfachen, erstmals gefahrlosen Verfahren	3662
<i>Kurz</i> Karlheinz und <i>Plieninger</i> Hans: Hochdruckversuche, XI: Über die Umsetzung von Phosgen mit 1,3-Cyclohexadien unter hohem Druck	3666
<i>Kaupp</i> Gerd und <i>Teufel</i> Eberhard: Dien-katalysierte Photo-Dimerisierung über Excimere (Exciplexe) oder Dienaddition an Anthracen und 9-Phenylanthracen?	3669
<i>Kreher</i> Richard und <i>Wagner</i> Paul-Heinz: Notiz zur Cyanacetylierung von Pyrrolen und Indolen	3675

CONTENTS OF NUMBER 11/80

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Appel</i> Rolf and <i>Gläsel</i> Ursula: Dichlorotris(dimethylamino)phosphorane as Dehydration Reagent for the Preparation of Activated (-ONp, -OPcp, -ONSu) Esters of <i>N</i> -Protected Multifunctional Amino Acids	3511
<i>Müller</i> Rainer and <i>Vahrenkamp</i> Heinrich: Organometallic Lewis Bases, XLI: New Carbonylmetal Dimethylarsenides: Preparation and Formation of Dinuclear Complexes	3517
<i>Müller</i> Rainer and <i>Vahrenkamp</i> Heinrich: Organometallic Lewis Bases, XLII: Cleavage of Fe - Co- and Fe - Mn Bonds by Carbonylmetal Dimethylarsenides	3539
<i>Dötz</i> Karl Heinz: Reactions of Complex Ligands, XX: Addition of Aminocarbene Ligands to Ynamines	3597

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Kuckländer</i> Uwe, <i>Edoho</i> Edoho J., <i>Rinus</i> Olaf, and <i>Massa</i> Werner: Formation and Rearrangement of Cyclic Semi-aminals with α -Mercapto Groups	3405
<i>Hoffmann</i> H. M. R. and <i>Vathke</i> Heidrun: Cycloadditions of Allyl Cations, 21: Synthesis and ¹ H NMR Spectra of Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienes and 3-Methylenebicyclo[3.2.1]oct-6-enes from Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ones Methylated at C-2 and C-4	3416
<i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, <i>Kratt</i> Günter, <i>Lay</i> Karla, <i>Geiselmann</i> Johanna, <i>Rüchardt</i> Christoph, <i>Kitschke</i> Brigitte, and <i>Lindner</i> Hans Jörg: Thermolabile Hydrocarbons, XIII: 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexane - Standard Heat of Formation, Thermal Stability, and Structure	3441
<i>Winiker</i> Robert, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XIV: Thermal Stability, Strain Enthalpy, and Structure of sym. Hexaalkylsubstituted Ethanes	3456
<i>Saalfrank</i> Rolf W., <i>Paul</i> Winfried, and <i>Schierling</i> Peter: Push-Pull Substituted Allenes, VI: Synthesis and Properties of 1,1-Diethoxy-3-acylallenes	3477
<i>Thiem</i> Joachim, <i>Holst</i> Monika, and <i>Schwentner</i> Jens: Synthesis of an Isomeric Pentadeoxy Disaccharide of the C - B Type in Anthracycline Glycosides	3488
<i>Thiem</i> Joachim, <i>Kluge</i> Hans-Wilhelm, and <i>Schwentner</i> Jens: Preparation of the Terminal Pentadeoxy Disaccharide Unit C - B of Anthracycline Antibiotics	3497
<i>Thiem</i> Joachim and <i>Sievers</i> Axel: Preparation of the Oligodeoxy Disaccharides Phenyl 4- <i>O</i> - β -D-Tyvelosyl- α -D-rhamnoside and Methyl 4- <i>O</i> - β -D-Tyvelosyl- α -D-olivoside by Modification of Mannobiose	3505
<i>Hammerschmidt</i> Erich and <i>Vögtle</i> Fritz: New Helical Hydrocarbons, V: Double Clamped Pentaphenylenicenes	3550
<i>Jendralla</i> Heiner: (5 <i>RS</i> ,6 <i>RS</i>)-6-Methoxy-1(<i>Z</i>),4(<i>E</i>)-cycloheptadiene. Generation, Proof, and Reactions	3557
<i>Jendralla</i> Heiner: Deamination of <i>N</i> -(2-Oxabicyclo[4.1.0]hept-7- <i>exo</i> -yl)- <i>N</i> -nitroso-urea. Attempted Generation of a Heterocyclic <i>trans</i> -Cycloheptene Derivative	3570

<i>Jendralla</i> Heiner: Deamination of <i>N</i> -(6- <i>endo</i> -Methylbicyclo[3.1.0]hex-6- <i>exo</i> -yl)- and <i>N</i> -(6- <i>endo</i> -Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-6- <i>exo</i> -yl)- <i>N</i> -nitrosoarea. Attempted Non-photochemical Generation of <i>trans</i> -Cyclohexene Derivatives	3585
<i>Sheldrick</i> Williams, <i>Schönberg</i> Alexander, <i>Singer</i> Erich, and <i>Eckert</i> Philipp: The Reaction of 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinylidene with Carbon Disulfide	3605
<i>Brotzeller</i> Uwe, <i>Nyitrai</i> Jozsef, and <i>Musso</i> Hans: Anisotropy Effects of Conjugated Cyclic Systems, IV: ¹ H NMR Spectra of Mesityl-Substituted 2,6-Dimethylbenzene Derivatives	3610
<i>Gröger</i> Claus, <i>Musso</i> Hans, and <i>Roßnagel</i> Ingrid: Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, VII: Selective Hydrogenation of 1,1-Disubstituted Cyclopropane Derivatives	3621
<i>Böhm</i> Michael C., <i>Daub</i> Jörg, <i>Gleiter</i> Rolf, <i>Hofmann</i> Peter, <i>Lappert</i> Michael F., and <i>Öfele</i> Karl: The He(I) Photoelectron Spectra of Tetracarbonyliron(0) Complexes with Carbenes	3629
<i>Böhm</i> Michael C. and <i>Gleiter</i> Rolf: The He(I) Photoelectron Spectra of Bis(1,3-diene)-monocarbonyliron Complexes	3647
<i>Chatterjea</i> Jnanendra N., <i>Sahai</i> Radhika P., <i>Swaroop</i> Bipin B., <i>Bhakta</i> Chittaranjan, <i>Jha</i> Hem Chandra, and <i>Zilliken</i> Fritz: Condensed Furans, XLVII: Synthesis of 1 <i>H</i> -Pyrano[3,4- <i>b</i>]benzofuran-1-one and Their Derivatives	3656
<i>Langhals</i> Heinz, <i>Fritz</i> Elke, and <i>Mergelsberg</i> Ingrid: A Simple, Non-hazardous Procedure for the Preparation of Absolute <i>tert</i> -Butyl Hydroperoxide from 80% Aqueous Solutions	3662
<i>Kurz</i> Karlheinz and <i>Plieninger</i> Hans: High Pressure Experiments, XI: Reaction of Phosgene with 1,3-Cyclohexadiene at High Pressure	3666
<i>Kaupp</i> Gerd and <i>Teufel</i> Eberhard: Diene-Catalyzed Photodimerization via Excimers (Exciplexes) or Diene Addition to Anthracene and 9-Phenylanthracene?	3669
<i>Kreher</i> Richard and <i>Wagner</i> Paul-Heinz: Note on the Cyanoacetylation of Pyrroles and Indoles	3675

AUTORENREGISTER

<p><i>Appel, R. und Gläsel, U.</i> 3511</p> <p><i>Beckhaus, H.-D., Kratt, G., Lay, K., Geiselmann, J., Rüchardt, C., Kitschke, B. und Lindner, H. J.</i> ... 3441</p> <p>– <i>s. Winiker, R.</i> 3456</p> <p><i>Bhakta, C. s. Chatterjea, J. N.</i> 3656</p> <p><i>Böhm, M. C., Daub, J., Gleiter, R., Hofmann, P., Lappert, M. F. und Öfele, K.</i> 3629</p> <p>– <i>und Gleiter, R.</i> 3647</p> <p><i>Brotzeller, U., Nyitrai, J. und Musso, H.</i> 3610</p> <p><i>Chatterjea, J. N., Sahai, R. P., Swaroopa, B. B., Bhakta, C., Jha, H. C. und Zilliken, F.</i> 3656</p> <p><i>Daub, J. s. Böhm, M. C.</i> 3629</p> <p><i>Dötz, K. H.</i> 3597</p> <p><i>Eckert, P. s. Sheldrick, W. S.</i> 3605</p> <p><i>Edoho, E. J. s. Kuckländer, U.</i> 3405</p> <p><i>Fritz, E. s. Langhals, H.</i> 3662</p> <p><i>Geiselmann, J. s. Beckhaus, H.-D.</i> 3441</p> <p><i>Gläsel, U. s. Appel, R.</i> 3511</p> <p><i>Gleiter, R. s. Böhm, M. C.</i> 3629, 3647</p> <p><i>Gröger, C., Musso, H. und Roßnagel, I.</i> 3621</p> <p><i>Hammerschmidt, E. und Vögtle, F.</i> 3550</p> <p><i>Hoffmann, H. M. R. und Vathke, H.</i> .. 3416</p> <p><i>Hofmann, P. s. Böhm, M. C.</i> 3629</p> <p><i>Holst, M. s. Thiem, J.</i> 3488</p> <p><i>Jendralla, H.</i> 3557, 3570, 3585</p> <p><i>Jha, H. C. s. Chatterjea, J. N.</i> 3656</p> <p><i>Kaupp, G. und Teufel, E.</i> 3669</p> <p><i>Kitschke, B. s. Beckhaus, H.-D.</i> 3441</p> <p><i>Kluge, H.-W. s. Thiem, J.</i> 3497</p> <p><i>Kratt, G. s. Beckhaus, H.-D.</i> 3441</p> <p><i>Kreher, R. und Wagner, P.-H.</i> 3675</p> <p><i>Kuckländer, U., Edoho, E. J., Rinus, O. und Massa, W.</i> 3405</p> <p><i>Kurz, K. und Plieninger, H.</i> 3666</p> <p><i>Langhals, H., Fritz, E. und Mergelsberg, I.</i> 3662</p>	<p><i>Lappert, M. F. s. Böhm, M. C.</i> 3629</p> <p><i>Lay, K. s. Beckhaus, H.-D.</i> 3441</p> <p><i>Lindner, H. J. s. Beckhaus, H.-D.</i> 3441</p> <p><i>Massa, W. s. Kuckländer, U.</i> 3405</p> <p><i>Mergelsberg, I. s. Langhals, H.</i> 3662</p> <p><i>Müller, R. und Vahrenkamp, H.</i> 3517, 3539</p> <p><i>Musso, H. s. Brotzeller, U.</i> 3610</p> <p>– <i>s. Gröger, C.</i> 3621</p> <p><i>Nyitrai, J. s. Brotzeller, U.</i> 3610</p> <p><i>Öfele, K. s. Böhm, M. C.</i> 3629</p> <p><i>Paul, W. s. Saalfrank, R. W.</i> 3477</p> <p><i>Plieninger, H. s. Kurz, K.</i> 3666</p> <p><i>Rinus, O. s. Kuckländer, U.</i> 3405</p> <p><i>Roßnagel, I. s. Gröger, C.</i> 3621</p> <p><i>Rüchardt, C. s. Beckhaus, H.-D.</i> 3441</p> <p>– <i>s. Winiker, R.</i> 3456</p> <p><i>Saalfrank, R. W., Paul, W. und Schierling, P.</i> 3477</p> <p><i>Sahai, R. P. s. Chatterjea, J. N.</i> 3656</p> <p><i>Schierling, P. s. Saalfrank, R. W.</i> 3477</p> <p><i>Schönberg, A. s. Sheldrick, W. S.</i> 3605</p> <p><i>Schwentner, J. s. Thiem, J.</i> 3488, 3497</p> <p><i>Sheldrick, W. S., Schönberg, A., Singer, E. und Eckert, P.</i> 3605</p> <p><i>Sievers, A. s. Thiem, J.</i> 3505</p> <p><i>Singer, E. s. Sheldrick, W. S.</i> 3605</p> <p><i>Swaroopa, B. B. s. Chatterjea, J. N.</i> ... 3656</p> <p><i>Teufel, E. s. Kaupp, G.</i> 3669</p> <p><i>Thiem, J., Holst, M. und Schwentner, J.</i> 3488</p> <p>– <i>Kluge, H.-W. und Schwentner, J.</i> . 3497</p> <p>– <i>und Sievers, A.</i> 3505</p> <p><i>Vahrenkamp, H. s. Müller, R.</i> ... 3517, 3539</p> <p><i>Vathke, H. s. Hoffmann, H. M. R.</i> 3416</p> <p><i>Vögtle, F. s. Hammerschmidt, E.</i> 3550</p> <p><i>Wagner, P.-H. s. Kreher, R.</i> 3675</p> <p><i>Winiker, R., Beckhaus, H.-D. und Rüchardt, C.</i> 3456</p> <p><i>Zilliken, F. s. Chatterjea, J. N.</i> 3656</p>
---	--

Die Trocknung von *tert*-Butylhydroperoxid nach einem einfachen, erstmals gefahrlosen Verfahren

Heinz Langhals*, Elke Fritz und Ingrid Mergelsberg

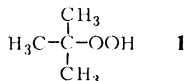
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 30. April 1980

A Simple, Non-hazardous Procedure for the Preparation of Absolute *tert*-Butyl Hydroperoxide from 80% Aqueous Solutions

The preparation of absolute *tert*-butyl hydroperoxide (< 0.01 mol/l H_2O) from commercial 80% aqueous solutions is reduced to a simple experimental procedure by the use of 3\AA molecular sieves. In contrast to the usual methods, there is no risk of explosion. A simple color test for the determination of the residual water content is described.

Wasserfreies *tert*-Butylhydroperoxid (**1**) wird für die Synthese von Percarbonsäure-*tert*-butylestern benötigt, die erhebliche Bedeutung für Synthesen und mechanistische Untersuchungen haben¹⁾. Aus Sicherheitsgründen ist **1** jedoch nur als ca. 80proz. wäßrige Lösung im Handel erhältlich und muß daher vor Gebrauch wasserfrei gemacht werden. Hierfür wird (neben einem nicht näher beschriebenen Verfahren²⁾ über eine Kristallisation) üblicherweise ein von *Bartlett* entwickeltes³⁾ und von *Böck* verbessertes⁴⁾ Verfahren verwendet, das **1** über azeotrope Vakuumdestillation entwässert. Bei dieser Methode muß jedoch **1** auf 50 – 70 °C erwärmt werden, womit ein Explosionsrisiko verbunden ist^{5–7)}. Weiterhin wird der Restwassergehalt über eine iodometrische Titration des Hydroperoxidgehaltes als Differenzverfahren bestimmt, das besonders im Bereich kleiner Wasserkonzentrationen erhebliche Unsicherheiten aufweist. Wünschenswert wäre daher ein Verfahren, mit dem **1** auf einfache und gefahrlose Weise getrocknet und sein Restwassergehalt anschließend mit einer einfachen Methode exakt bestimmt werden kann.



Die Trocknung von *tert*-Butylhydroperoxid mit üblichen Reagentien ist stark eingeschränkt, da mit basischen wie Calciumoxid oder Kaliumhydroxid wegen der Acidität von **1** Salzbildung erfolgt.

Saure Trocknungsmittel wie konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid führen zur Zersetzung von Peroxiden. Mit Calciumsulfat-Halbhydrat (Nr. 4) und Magnesiumsulfat (Nr. 3, Tab. 1) ist keinerlei oder nur eine sehr unzureichende Trocknung zu erreichen.

Sehr gute Ergebnisse können jedoch mit Molekularsieb (Nr. 1) erzielt werden. Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, kann dieses Verfahren durch einfaches Zusammengeben von **1** und Molekularsieb sehr leicht und absolut gefahrlos ausgeführt werden. Die neue Methode liefert einen wesentlich geringeren Restwassergehalt von **1** als die übliche azeotrope Destillation (s. Tab. 1). Zur Kontrolle dient die Umsetzung von **2** zu **3**, die bei der Synthese von Cuban Bedeutung

Tab. 1. Trocknungsverfahren von *tert*-Butylhydroperoxid (1)

Nr.	Trocknungsverfahren	c ^{a)}	$\lambda_{\max}^{\text{b)}$ (nm)	Farbe ^{c)}	Ausb. d ^{d)}
1	Molekularsieb 3 Å	<0.01	575	blau	93.9
2	azeotrope Destillation ^{e)}	0.28	567	blauviolett	92.4
3	Magnesiumsulfat	1.2	551	rotviolett	23.7
4	Calciumsulfat ^{f)}	5.2	532	rot	24.8
–	(Ausgangsmaterial)	5.2	532	rot	–

a) Restwasserkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. – b) Absorptionsmaximum einer Lösung von **4** in **1**. – c) Visueller Farbeindruck einer Lösung von **4** in **1**. – d) Ausbeute in % an **3** bei der Umsetzung⁸⁾ von **2** mit **1**. – e) Entsprechend Lit.^{3,4)}. – f) Als Halbhydrat eingesetzt.

hat^{9,10)}. Sie erfolgt nach Literaturangaben⁸⁾ unter Verwendung von **1**, das nach verschiedenen Methoden getrocknet worden ist. Die Ausbeuten an isoliertem **3** (Tab. 1) zeigen, daß bei Trocknung mit Molekularsieb (Nr. 1) etwas bessere Ergebnisse erzielt werden als mit dem üblichen Trocknungsverfahren über azeotrope Destillation (Nr. 2).

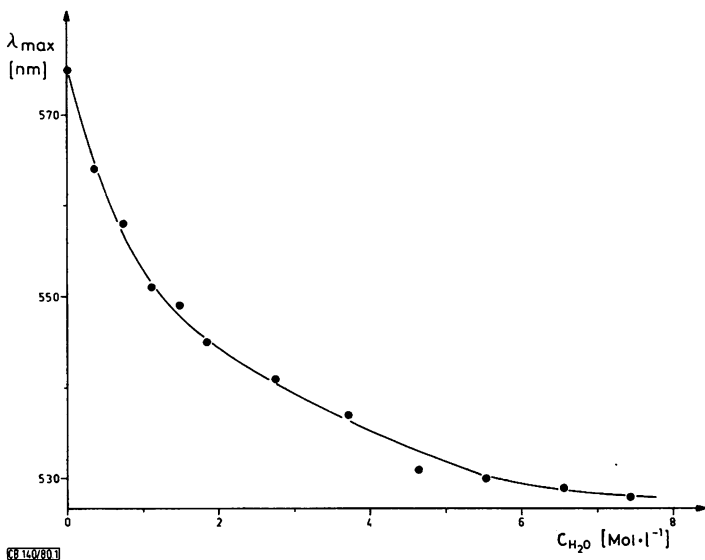
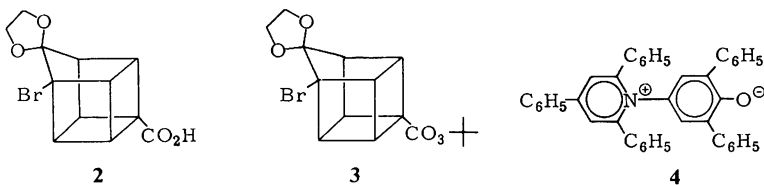


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Konzentration von Wasser in **1** und der Lage der Solvatochromiebande von **4** bei 25 °C

Für die präparative Verwendung von **1** ist es wichtig, seinen Restwassergehalt exakt zu kennen. Als besonders günstig dafür hat sich das von *Dimroth* und *Reichardt*¹¹⁾ untersuchte Pyridiniumphenolbetain E₇30 (**4**) herausgestellt, dessen starke Solvatochromie es ermöglicht, auch geringe Wasserkonzentrationen¹²⁾ zu bestimmen. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen λ_{\max} der Solvatochromiebande von **4** und dem Wassergehalt von **1**. Über diese Kurve kann aus dem UV-Absorptionsspektrum einer Lösung von **4** in **1** der Wassergehalt von **1** genau ermittelt werden.

Günstig für die exakte Bestimmung ist die starke Krümmung der Kurve im Bereich kleiner Wasserkonzentrationen. Die Solvatochromie von **4** als Funktion des Restwassergehaltes von **1** ist so groß, daß der Restwassergehalt von **1** auch ohne Spektrometer, rein visuell, beurteilt werden kann. Nach Tab. 1 sind wasserfreie Lösungen von **4** in **1** rein blau, wenn ein verschwindend geringer Restwassergehalt vorliegt. Ein geringer, für präparative Arbeiten noch tolerierbarer Wassergehalt verschiebt den Farbton in Richtung blauviolett. Ein größerer, störender Wassergehalt läßt die Lösung rotviolett bis rot erscheinen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. C. *Rüchardt* für anregende Diskussionen und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: UV-Spektrometer DMR 21 der Firma Zeiss.

Trocknung von *tert*-Butylhydroperoxid (**1**)

1) *Mit Molekularsieb*: Die zur Trocknung von **1** verwendeten Molekularsiebe 3Å, Stäbchenform*), wurden mehrfach abwechselnd mit Ethanol und Wasser ausgekocht und anschließend bei 160°C vorgetrocknet. Zur Entfernung des Restwassers wurde bei 0.1 Torr 5 h im Luftbad auf 360°C erhitzt.

45 g der käuflichen 80proz. wäßrigen Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid wurden mit 4 g der vorbehandelten Molekularsiebe versetzt und bei -4°C 3 h unter Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Anschließend wurde von den Molekularsieben dekantiert und die obige Prozedur wiederholt. Nach dem fünften Trocknungsschritt war das *tert*-Butylhydroperoxid absolut (Kontrolle mit **4**). Schmp. 6°C (Lit.¹³⁾ 6°C**). Das Molekularsieb ist nach der oben angegebenen Vorschrift regenerierbar.

2) *Über azeotrope Destillation*: Die Trocknung wurde entsprechend Literaturangaben³⁻⁴⁾ ausgeführt.

3) *Mit Magnesiumsulfat*: Käufliches *tert*-Butylhydroperoxid wurde mit ca. 5 Vol.-% an geglühtem Magnesiumsulfat versetzt und anschließend 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. stehengelassen. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und der Vorgang noch dreimal wiederholt.

4) *Mit Calciumsulfat-Halbhydrat*: Die Trocknung erfolgt analog 3).

1'-Bromspiro[1,3-dioxolan-2,9'-pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan]-4'-percarbonsäure-*tert*-butylester (**3**): 5.0 g (16.7 mmol) 1'-Bromspiro[1,3-dioxolan-2,9'-pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]-

*) Molekularsieb der Fa. Fluka. Es muß darauf geachtet werden, daß die verwendeten Molekularsiebe frei von löslichen Schwermetallverbindungen sind.

) Bei einem Stabilitätstest wurde gefunden, daß **1, wasserfrei gemacht nach Methode 1) ebenso wie nach Methode 2), in einem Glasgefäß 15 min ohne Zersetzung auf 90°C erwärmt werden kann.

nonan]-4'-carbonsäure (**2**), 2.25 g (25 mmol) absol. *tert*-Butylhydroperoxid und 2.0 g (25 mmol) absol. Pyridin wurden entsprechend Literaturangaben⁸⁾ zu **3** umgesetzt. Die Ausbeuten wurden nach Chromatographie des Reaktionsproduktes bestimmt und sind in Tab. 1 angegeben.

Die Bereitung der Lösungen von 4 in 1: Kristallisiertes **4**¹¹⁾ wurde unter Schütteln bei Raumtemp. (21 °C) in **1** gelöst. Die Lösungen wurden für spektroskopische Untersuchungen stets frisch bereitet. Unterhalb von Raumtemp. löst sich **4** in **1** nur sehr langsam. Oberhalb von ca. 30–35 °C wird **4** von **1** rasch zerstört.

Literatur

- 1) C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).
- 2) J. H. Howard, K. Adamic und K. U. Ingold, Can. J. Chem. **47**, 3793 (1969).
- 3) P. D. Bartlett und R. R. Hiatt, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1398 (1958).
- 4) H. Böck, Dissertation, Univ. München 1968.
- 5) J. B. Armitage und H. W. Strauss, Ind. Eng. Chem. **56** (12), 28 (1964).
- 6) D. C. Noller, S. J. Mazurowski, G. F. Linden, J. G. De Leeuw und O. L. Mageli, Ind. Eng. Chem. **56** (12), 18 (1964).
- 7) A. G. Davies und K. J. Hunter, J. Chem. Soc. **1953**, 1808.
- 8) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 370 (1975).
- 9) P. E. Eaton und T. W. Cole jr., J. Am. Chem. Soc. **86**, 3157 (1964).
- 10) N. B. Chapman, J. M. Key und K. J. Toyne, J. Org. Chem. **35**, 3860 (1970).
- 11) C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).
- 12) K. Dimroth und C. Reichardt, Z. Anal. Chem. **215**, 344 (1966).
- 13) R. Criegee und H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 (1948).