

Bild 3

Prinzip des Verfahrens zur Anreicherung von ^6Li durch Li-Austausch zwischen Quecksilber und Alkohol nach Lewis und MacDonald⁶)

Dieser Austausch ist von Lewis und MacDonald⁶) in dem Apparat, den Bild 3 zeigt, ausgenützt worden. Die vollständige Überführung von Lithium aus dem Quecksilber in den Alkohol am Fuß der Kolonne geschah durch Waschen des Amalgams mit einem Gemisch aus HCl und Alkohol. Die Fallgeschwindigkeit der Tropfen lag, obwohl man die Tropfen so klein wie möglich gemacht hatte, weit oberhalb der optimalen Geschwindigkeit. Bei einem Gegenstromverfahren wie diesem erhält man nach einer Faustregel die schärfste Trennung, wenn das austauschende Atom die Austauschstrecke (hier den Tropfendurchmesser r) in der gleichen Zeit (τ) durch Diffusion (Diffusionskonstante = D) wie durch Konvektion (Fallgeschwindigkeit = v) zurücklegt, wenn also

$$\tau = \frac{r^2}{D} = \frac{r}{v}, \text{ d. h. } v = \frac{D}{r}.$$

Hier sind $D = 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ und $r = 10^{-2} \text{ cm}$, also $v_{\text{opt}} = 10^{-2} \text{ cm/sec}$. Die tatsächliche Geschwindigkeit war 600 mal größer. Lewis und MacDonald erhielten in einer 18 m langen Säule Lithium mit 16,3% ^6Li .

Eingegangen am 9. Oktober 1957 [A 835]

⁶) G. N. Lewis u. R. T. MacDonald, J. Amer. chem. Soc. 58, 2519 [1936].

Zuschriften

Ätherate der Halogensäuren des zweiwertigen Zinns

Von Dr. A. G. GALINOS und Dipl.-Chem. I. M. TSANGARIS
Chemisches Laboratorium der Nationalen T. H. Athen

Halogensäuren des Zinns in Form ihrer Hydrate sind bekannt ($\text{HSnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^1$, $\text{H}_2\text{SnCl}_4^2$). Unsere Versuche haben bewiesen, daß man Ätherate der Trichlorzinnsäure isolieren kann, und daß diese Polymerisations- und Veresterungsreaktionen hervorrufen.

$\text{HSnCl}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$. Löst man Zinn in einem Überschuß konz. ätherischer Chlorwasserstoffsäure unter Umschütteln und Kühlung, so scheidet sich in ca. 85 proz. Ausbeute eine schwere, farblose, ölige Flüssigkeit ab. Die ölige Schicht wird abgetrennt und im Vakuum vom überschüssigen Äther befreit. Das Öl raucht an der Luft, erstarrt bei tiefer Temperatur glasig, ist unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkoholen und Nitrobenzol. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut, reagieren langsam mit Wasser und können Polymerisationen des Styrols und des Pinens sowie Veresterungsreaktionen einleiten. Die Analyse ergibt als Zusammensetzung $\text{HSnCl}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$, wobei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

$\text{H}_2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{R}_2\text{O}$. Die Verbindung wird analog durch Lösen von Zinn in einem Überschuß von ätherischer Bromwasserstoffsäure erhalten. Die Verbindung ist ein hellgelbes Öl, das im Scheiderichter abgetrennt und im Vakuum getrocknet wurde. Die freie Tetrabromzinnsäure zeigt in Form ihres Ätherats ähnliche Eigenschaften, wie die beschriebene Chlor-Verbindung. Die Analyse der Verbindung ergab die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{R}_2\text{O}$.

Eingegangen am 7. Oktober 1957 [Z 541]

¹) M. Engel, Ann. Chim. phys. (6) 17, 338 [1889]. — ²) Young, J. Amer. chem. Soc. 23, 450 [1901].

Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe

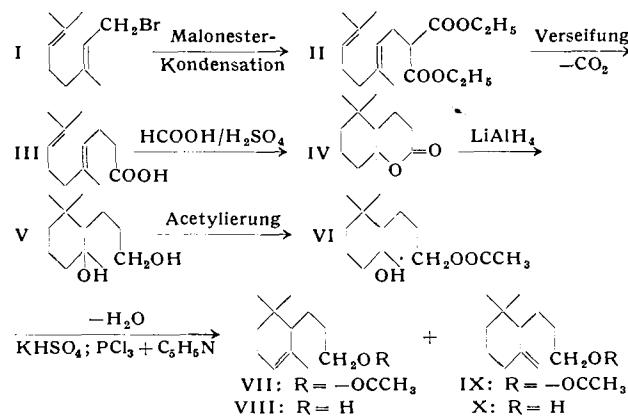
IX. Mitt.¹) Synthese von 1.1-Dimethyl-2-(γ -hydroxypropyl)-3-methylen-cyclohexan und 1.1.3-Trimethyl-2-(γ -hydroxypropyl)-cyclohexen-(3).

Von Dr. G. OHLOFF und G. SCHADE
Laboratorium der Dragoco, Holzminden

Die Mitteilung von C. F. Seidel und M. Stoll²) über die Entdeckung des γ -Cyclo-homo-geraniols im grauen Ambra und seine Synthese, sowie die Lithiummalanat-Reduktion des von D. Stauffacher und H. Schinz³) dargestellten 1.1-Dimethyl-2-(β -carboxyäthyl)-3-methylenecyclohexans zu X, sind Anlaß über eigene Ergebnisse des letzten Jahres zu berichten.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der beiden homologen Cyclo-geranirole VIII und X stand uns das von G. Stork und A. W. Burgstahler⁴) als Flüssigkeit beschriebene Lacton IV zur Verfügung. Säure III ($K_{p_5} \text{ mm} 163^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 0,9403$; $n_D^{20} 1,474$) wurde

über II⁵) ($K_{p_3} \text{ mm} 163-166^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 0,9685$; $n_D^{20} 1,4614$) aus Geranylbromid (I) in 70 proz. Ausbeute gewonnen. Läßt man das Cyclisierungsgemisch aus $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (20:1) auf die zweifach



homologe Geraniolsäure III nicht 2 Tage lang bei 0 °C einwirken, sondern 1 h bei 60 °C, dann steigt die Ausbeute an IV von 25 % auf 59 %. Dabei erhält man das δ -Lacton IV ($K_{p_2} \text{ mm} 131^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 1,034$; $n_D^{20} 1,487$) als teilweise kristallisierende Verbindung ($F_p 48-50^\circ\text{C}$), die nach Lithiummalanat-Reduktion in V ($F_p 72-74^\circ\text{C}$) überging.

Überraschenderweise acetylierte nur die primäre Hydroxyl-Gruppe von V zum Glykol-mono-acetat VI ($K_{p_{0,8}} \text{ mm} 105^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 0,9703$; $n_D^{20} 1,4793$). Die sterisch stark behinderte tert. Hydroxyl-Gruppe konnte mit KHSO_4 partiell dehydratisiert werden. Dabei wurde fast quantitativ ein Gemisch aus Acetat VII und IX ($K_{p_{0,8}} \text{ mm} 96^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 0,952$; $n_D^{20} 1,473$) erhalten. Die Anwesenheit von etwa 50 % γ -Isomerem IX unter den Dehydratisierungsprodukten von VI gilt nach Auswertung des IR-Spektrums als gesichert, denn die mittelstarken Banden bei 890 und 1650 cm^{-1} müssen einer semicyclischen Doppelbindung zugeordnet werden. Zum gleichen Ergebnis führte die Wasserabspaltung beim Behandeln von VI mit PCl_3 in Pyridin⁶). Mit der Trennung der durch Verseifung von VII und IX dargestellten doppelbindungsisomeren Alkohole VIII und X ($K_{p_{3,5}} \text{ mm} 121-125^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 0,931$; $n_D^{20} 1,490$) sind wir beschäftigt. Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 543]

¹) VIII. Mitt.: G. Ohloff, H. Farnow u. G. Schade, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 290/62, 318 [1957]. — ²) Helv. chim. Acta 40, 1990 [1957]. — ³) Helv. chim. Acta 37, 1227 [1954]. — ⁴) J. Amer. chem. Soc. 77, 5068 [1955]. — ⁵) J. Dupont u. L. Labaune, Ber. Roure-Bertrand Fils, April 1971, 1. — ⁶) J. chem. Soc. [London] 1956, 4262.