

W. Mathes und Mitarbeiter<sup>2)</sup> können das niedrig schmelzende Bis-(4-pyridyl)-glykol durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zum Teil in die höher schmelzende Form überführen. Diese Umwandlung gelingt vollständig, wenn man das erstgenannte Glykol in sein Dibromhydrat überführt, dieses in reiner Form durch Kristallisation aus Wasser gewinnt (Fp 260–261 °C) und dann der Neutralisation mit 1n-Sodalösung unterwirft.

Wir danken Dr. W. Mathes, Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, für die Überlassung der Bis-(4-pyridyl)-glykole.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 587]

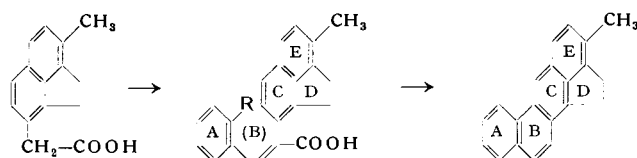
<sup>1)</sup> J. Heider, Diplomarbeit, Mainz 1956. — <sup>2)</sup> W. Mathes, W. Sauer-milch u. Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951]; 87, 1870 [1954]; W. Mathes u. W. Sauer-milch, ebenda 85, 1008 [1952]. — <sup>3)</sup> DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.

## Eine Totalsynthese des Methyl-cholanthrens

Von Priv.-Doz. Dr. E. BUCHTA und Dipl.-Chem. F. GÜLLICH

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Die 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (I), welche vom 7-Methyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid<sup>1)</sup> aus in einer 6-stufigen Reaktionsfolge zugänglich ist<sup>2)</sup>, besitzt eine Struktur, wie sie im Teilbezirk C, D, E des Methyl-cholanthrens (III) vorliegt. Die Angliederung der Ringe A und B gelang uns analog der Pschorrschen Phenanthren-Synthese<sup>3)</sup>.



I: Fp 174–175 °C IIa: R = NO<sub>2</sub> Fp 216–218 °C III: Fp 176–177 °C (Zers.)

b: R = NH<sub>2</sub> Fp 232–234 °C.

Der Mischschmelzpunkt von III mit einem von der Firma Deutsche Hoffmann-La Roche AG., Grenzach/Baden, uns zur Ver-

fügung gestellten Präparat (Fp 175–176 °C), wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken, liegt bei 175–176 °C.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 588]

<sup>1)</sup> M. S. Newman u. R. Gaertner, J. Amer. chem. Soc. 72, 272 [1950]. — <sup>2)</sup> F. Güllich, Teil der Diplomarbeit, Univers. Erlangen 1957. — <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 496 [1896]; s. a. L. F. Fieser u. G. W. Kilmer, J. Amer. chem. Soc. 62, 1358 [1940].

## Reaktion von BF<sub>3</sub> mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub><sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dr. H. LÜDEMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man gasförmiges BF<sub>3</sub> bei Raumtemperatur auf orangefarbenes, festes S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> einwirken, dann erhält man karminrotes 4 S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> (Einwaage 741,1; 384,1 mg S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>; maximale Gewichtszunahme durch BF<sub>3</sub>-Strom 73,0; 29,0 mg. Verhältnis S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>:BF<sub>3</sub> = 4:1,05; 4:1,07). In BF<sub>3</sub>-Atmosphäre sublimiert die Verbindung bei 95 °C; sie zersetzt sich jedoch beim Spülen mit Stickstoff oder bei längerem Stehen in Stickstoff-Atmosphäre, wobei S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zurückgebildet wird. 4 S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> ist also nur in BF<sub>3</sub>-Atmosphäre unverändert haltbar. Nach der Röntgenaufnahme liegt ein aufgeweitetes Gitter des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> vor. Das Auftreten einer neuen Interferenz macht den geordneten Einbau des Fluorids in das S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Molekelgitter verständlich. Da in einer Elementarzelle des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> sich vier Molekeln befinden<sup>2)</sup>, kommt auf jede Zelle 1 BF<sub>3</sub>.

Leitet man BF<sub>3</sub> über S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, dann wechselt die Farbe von farblos über gelb, messinggelb mit metallischem Glanz nach grün<sup>3)</sup>. Die grüne Verbindung entspricht der Zusammensetzung S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> (Einwaage 187,0; 212,0 mg S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>. Gewichtszunahme durch BF<sub>3</sub>-Strom 44,3; 54,5 mg. Verhältnis S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>:BF<sub>3</sub> = 1:0,9; 1:0,9). S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub> zersetzt sich nach einigen Stunden, wobei ein schwarzer schmieriger Rückstand hinterbleibt. Ob in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> das BF<sub>3</sub> an einem Fluoratom sitzt und so die BF<sub>4</sub>-Gruppe bildet, oder N als Elektronendonator fungiert, müssen weitere Untersuchungen klarstellen.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 589]

<sup>1)</sup> Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen V. Mitt., IV. Mitt. O. Glemser u. E. Wyszomirski, diese Ztschr. 69, 534 [1957]. — <sup>2)</sup> D. Clark, J. chem. Soc. [London] 1952, 1615. — <sup>3)</sup> Diese grüne Endstufe wird nur erhalten, wenn man BF<sub>3</sub> stark mit Stickstoff verdünnt und das Reaktionsgefäß kühlt.

## Versamlungsberichte

### GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

22. bis 24. Januar 1958 in Essen

Thema dieser Tagung war: „Analysen gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Derivate mit physikalischen Methoden“<sup>1)</sup>.

Aus den Vorträgen:

H. LUTHER, Braunschweig: Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme.

Die mit rasch arbeitenden Analysenverfahren bei Laboratoriumsversuchen gewonnenen Unterlagen können oft schon als Grundlage technischer Planungen dienen. Die spektroskopischen Verfahren haben dabei weite Verbreitung gefunden. An Beispielen wurden erwähnt: Messung der Verdampfungs-gleichgewichte binärer organischer Systeme; Verfolgung der Diffusion von Lösungsmitteln in Kunststoffen oder der Löslichkeit von Gasen in organischen Flüssigkeiten; Untersuchung des Zustandes adsorbierter Molekeln sowie Bestimmung thermodynamischer Konstanten aus den Molekelschwingungsspektren; Oxydation von Kohlenwasserstoffen; Polymerisation ungesättigter Äther. Eine Apparatur zur Überwachung von Motorenabgasen wurde als Beispiel einer unter technischen Bedingungen betriebenen Apparatur besprochen.

W. G. PROCTOR, Den Haag: Chemische Analyse mit höchstauflösender Kernresonanz.

K. F. LUFT, Essen: Über nichtdispersive Ultrarotgeräte.

Nach einem Überblick über die Möglichkeiten des Aufbaues von Filterphotometern, die ohne spektrale Zerlegung arbeiten, wird auf die anwendungstechnisch besonders wichtige positive Filterung eingegangen. Eine neue Methode, die auf einer Differenz-Messung der von der Analysenprobe und dem Vergleichsgas absorbierten Strahlung beruht und die nur mit einem Strahlengang arbeitet,

erlaubt eine wesentliche Erhöhung der Selektivität nichtdispersiver Ultrarot-Absorptionsgeräte.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Grundlagen der Gaschromatographie (allgemeine Einführung).

J. JANAK und K. TESÁŘÍK, Brünn: Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung<sup>2)</sup>.

Es wurde eine Vorrichtung für die Gaschromatographie nach Janak beschrieben, die die eluierten Fraktionen in einem Volumen-Zeit-Diagramm registriert. Vorteile gegenüber der von Leibnitz und Mitarbeitern<sup>3)</sup> beschriebenen Apparatur liegen in einer Kompensation des Nullganges, der durch Verunreinigungen des Trägergases, aber auch durch die bei der Absorption der Kohlensäure in der Kalilauge des Azotometers verursachte Volumenänderung bedingt ist. Bei Gasproben von 2 cm<sup>3</sup> beträgt der absolute Analysenfehler 0,4 Vol %, bei Proben von 5 cm<sup>3</sup> 0,25 %.

G. RAUPP, Überlingen: Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse.

Von 120 organischen Substanzen mit Siedepunkten von 30 bis 220 °C wurden gaschromatographisch mit sechs stationären Phasen (Di-decyl-phthalat, Di-äthylhexyl-sebacinat, Silicónöl DC 200, Tetraäthylenglykol-dimethyläther, Fluoren/Pikrinsäure, Poly-äthylenglykol) bei verschiedenen Temperaturen die relativen Rückhaltevolumina bestimmt, an Hand derer Gesetzmäßigkeiten bei homologen Reihen gezeigt wurden. Die Übersicht ermöglicht die Wahl der geeigneten stationären Phase bei einer bestimmten Analyse. Die qualitative Bestimmung einzelner Komponenten ist möglich, wobei in schwierigen Fällen oft eindeutige Entscheidungen durch die Messung mit zwei grundverschiedenen stationären Phasen und Vergleich der Meßwerte gefällt werden können.

<sup>2)</sup> Wegen Abwesenheit des Vortragenden nur als Diskussionsbemerkung mitgeteilt.

<sup>3)</sup> Brennstoff-Chem. 38, 14 [1957].

<sup>1)</sup> Die Vorträge der Arbeitstagung werden im Laufe des Jahres in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ veröffentlicht.