

wonnen werden können. Verlängert man die durch diese Punkte festgelegte Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse, so läßt sich aus dem Diagramm auch ablesen, welche kleinste Menge mit der vorhandenen Anordnung noch erfaßt werden kann.

Die Tatsache, daß man nicht vollständig trennen muß, führt zu einer erheblichen Zeit- und Materialersparnis. Bei einer vollständigen Trennung (Rückgang des Detektorausschlages auf Null innerhalb einer Fehlerbreite von 0,2% des Maximalausschlages) geht die Zacke 2 erst in einem Abstand durch, der mindestens gleich der dreifachen Halbwertsbreite der Zacke 1 ist. Für die oben beschriebene Maxima-Methode genügt etwa die einfache Halbwertsbreite.

Bezeichnet man nun die Durchbruchzeit der Zacke 1 bei unserer Methode mit t_1 (bei vollständiger Trennung mit t_1') und die Adsorptions- (bzw. Lösungs-)Energie für die beiden nacheinander durchbrechenden Substanzen mit λ_1 bzw. λ_2 , so gilt für die Maxima-Methode:

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{RT} = \ln \left(\frac{t_1 + b_1}{t_1} \right) \quad (2)$$

während man bei völlig getrennten Komponenten

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{RT} = \ln \left(\frac{t_1' + 3 b_1'}{t_1'} \right) \quad (3)$$

zu setzen hat¹⁾. Da die Halbwertsbreiten den Durchbruchzeiten proportional und der Wurzel aus den Bodenzahlen umgekehrt proportional sind¹³⁾, erhält man aus (2) und (3)

$$r' = 9 r \quad (4)$$

Die Bodenzahl (r') der völlig trennenden Säule müßte also 9mal größer sein als die für unser Verfahren ausreichende (r). Da nun die Zahl der Böden der Säulenlänge annähernd proportional ist, verkürzt (bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit) die Maxima-Methode die Analysenzeit um etwa eine Zehnerpotenz. Die gleiche Ersparnis ergibt sich auch für die Menge Adsorbens in der Säule.

Eingegangen am 24. März 1958 [A 878]

¹³⁾ E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 42 [1958].

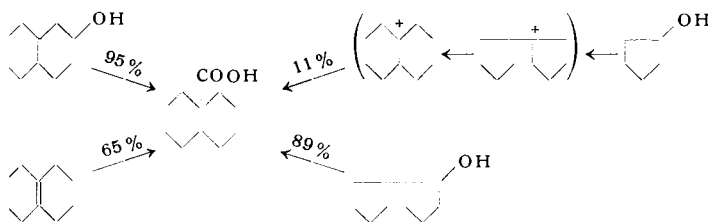
Zuschriften

Synthese der cis-Decalincarbonsäure-9

Von Dr. HERBERT KOCH und Dr. W. HAAF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Bei Untersuchungen über die Synthese von verzweigten Carbonsäuren aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart saurer Katalysatoren¹⁾ fanden wir eine Variante dieser Reaktion, die ohne erhöhten Druck verläuft und vielfach ausgezeichnete Ausbeuten liefert^{2, 3)}. Man kann statt von Olefinen auch von Alkoholen, Alkylchloriden oder Estern ausgehen. Als Kohlenoxyd-Quelle dient Ameisensäure, wobei konz. Schwefelsäure sowohl die Ameisensäure dehydratisiert als auch den Einbau des Kohlenoxyds katalysiert. Bei Anwendung der Methode auf cyclische Olefine und Alkohole stießen wir wiederholt auf die wohl noch nicht beschriebene cis-Form der Decalincarbonsäure-9 (Fp 124 °C)⁴⁾. Der Abbau der Säure ergibt 9-cis-Aminodecalin. Sie bildete sich z. B. bei der Umsetzung von Octalin- Δ 9,10 bzw. β -Decalol in Ausbeuten von 65 bzw. 80% d.Th. neben geringeren Mengen (10 bzw. 20%) an trans-Decalin-carbonsäure-9 (Fp 137,5 °C).



In den genannten Ausgangsprodukten, die das Decalin-Gerüst bereits enthalten, wird die Carboxyl-Gruppe erwartungsgemäß an der Verzweigungsstelle eingebaut. Die Decalincarbonsäure-9 entsteht jedoch auch aus 2-Cyclopentylcyclopentanol-1 (Ausbeute 89% d.Th.). Ferner erhielten wir die Säure bei der Umsetzung von Cyclopentanol in 11% Ausbeute neben 15% Cyclopentancarbonsäure.

Eingegangen am 1. April 1958 [Z 600]

¹⁾ H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955]. — ²⁾ W. Haaf, Dissert., Aachen 1956. — ³⁾ H. Koch, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel 59, 493 [1957]. — ⁴⁾ Die trans-Form der Decalincarbonsäure-9 wurde von W. G. Dauben, R. C. Tweit u. R. L. Mac Lean, J. Amer. chem. Soc. 77, 48 [1955], beschrieben.

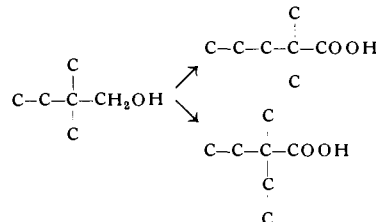
Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen vom Typ des Neopentylalkohols

Von Dr. HERBERT KOCH und Dr. W. HAAF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

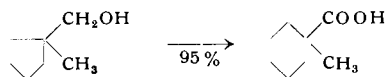
Es erschien interessant, die vorstehend erwähnte Variante der Carbonsäure-Synthese auf prim. Alkohole vom Neopentylalkohol-Typ anzuwenden. Neopentylalkohol gab unter den milden Bedingungen (22–26 °C) in 83 proz. Ausbeute ausschließlich 2,2-Dimethylbuttersäure. Das 2,2-Dimethylbutanol-1 lieferte in 80 proz.

Ausbeute ein Gemisch von 2,2-Dimethylvaleriansäure und 2-Methyl-2-äthylbuttersäure im Verhältnis etwa 1:2.

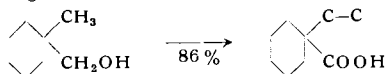


In beiden Fällen kommt es offenbar in der ersten Stufe zur Isomerisierung des Carbonium-Ions, die hier aber zu zwei verschiedenen tert. Säuren führt. Analog erhielten wir aus 2,2-Dimethylpentanol-1 in 82 proz. Ausbeute ein Gemisch von 2,2-Dimethylcapronsäure und 2-Methyl-2-äthylvaleriansäure im Verhältnis von etwa 1:2.

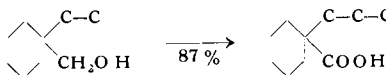
Prim. cyclische Alkohole vom Typ des Neopentylalkohols reagierten ganz einheitlich. 1-Methyl-1-methylol-cyclopentan liefert unter Ringerweiterung ausschließlich 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1.



Das aus 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1 durch Reduktion mit LiAlH₄ erhaltene 1-Methyl-1-methylol-cyclohexan ergab ausschließlich 1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-1, der 6-Ring bleibt hierbei also erhalten und die Methyl-Gruppe wird zur Äthyl-Gruppe verlängert.



Schließlich stellten wir ebenfalls durch Hydrierung mit LiAlH₄ aus der 1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-1 das 1-Äthyl-1-methylol-cyclohexan her, welches mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure wieder völlig einheitlich zur 1-n-Propyl-cyclohexan-carbonsäure-1 umgesetzt wurde.



Auch hier bleibt der 6-Ring erhalten und die Seitenkette wird um ein C-Atom verlängert. Die Methode eignet sich also u. a. ausgezeichnet zur Darstellung von 1-Alkyl-cyclohexan-carbonsäuren-1 durch schrittweise Verlängerung der Alkyl-Gruppe um je ein C-Atom. Ausgangsprodukt für eine solche Reihe könnte entweder Cyclohexanol sein, das überwiegend 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-1 liefert, oder das Gemisch der hydrierten Kresole (Methyl-cyclohexanole), aus dem ausschließlich die 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1 entsteht.

Eingegangen am 24. März 1958 [Z 601]