

Gesteine und Gläser, die nach dem Verfahren untersucht werden, löst man nach sorgfältigem Pulverisieren in Flußsäure/Schwefelsäure und raucht die Flußsäure ab. Den Rückstand schließt man mit Kaliumpyrosulfat auf. Zum Lösen der Schmelze benutzt man Wasser, dem 1 bis 2 ml Sulfosalicylsäure-Lösung zugesetzt ist. In diesem Fall kann man ohne Gefahr der Hydrolyse des Titan-Salzes in der Siedehitze auflösen. Auch hier ist nur mit der Anwesenheit

von geringen Mengen an Eisen(III)-Salz zu rechnen. Aus den Analysendaten ist zu ersehen, daß Titan-Werte gefunden werden, die nur geringen Schwankungen unterworfen sind (siehe Tabelle 3).

Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danken wir verbindlichst für Unterstützung.

Eingegangen am 2. Mai 1958 [A 883]

Zuschriften

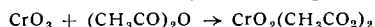
Chromylacetat — eine neue Chromyl-Verbindung

Von Dr. HANS-LUDWIG KRAUSS

Anorganisch-Chemisches Institut der T.H. München

Von den Chromyl-Verbindungen der allgem. Formel CrO_2X_2 wurden bisher die Glieder mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{OCN}$ und SCN untersucht¹⁾.

Es gelang uns nun, das Chromylacetat, $\text{CrO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, als Prototyp der Anhydride der hypothetischen Säure H_2CrO_4 mit organischen Säuren darzustellen²⁾. Darstellung:



Entsprechend der Oxydierbarkeit des organischen Restes ist die Verbindung verhältnismäßig leicht zersetzlich, aber im Gegensatz zum Chromylbromid³⁾ rein darstellbar.

5,0 g CrO_3 ⁴⁾ (= 0,05 Mol) werden mit 2,0 g Acetanhydrid⁴⁾ (= 0,02 Mol) und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht 5 h bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die entstandene tiefrote Lösung wird unter den genannten Bedingungen durch Filtrieren von überschüssigem CrO_3 getrennt und in eine Hochvakuumapparatur übergeführt. In der üblichen Weise zieht man zunächst das Verdünnungsmittel und nicht umgesetztes Acetanhydrid im Hochvakuum ab, wobei die allmählich zäher werdende Flüssigkeit nicht über 20 °C erhitzt werden darf. Mit den letzten Anteilen Acetanhydrid geht bereits etwas rotes Chromylacetat über. Dessen Hauptmenge wird in einer besonderen Falle aufgefangen und unter Abtrennung des Vorkondensats nochmals umkondensiert. Ausbeute 0,6 g = 15 % d. Th., bezogen auf Acetanhydrid.

Eigenschaften: Grobe, tiefrote Kristalle, die bei 30,5 °C zersetzt zu einer schwarzroten Flüssigkeit schmelzen; löslich in allen inerten organischen Lösungsmitteln; in CCl_4 Absorptions-Maxima bei 283 und 400 μm ⁵⁾. Die Verbindung raucht an der Luft unter Abscheidung gelbroter, fester Hydrolyseprodukte.

Herrn Prof. Dr. W. Hieber bin ich für großzügige Unterstützung und reges Interesse zu tiefem Dank verpflichtet; der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer wertvollen Sachbeihilfe.

Eingegangen am 15. Juli 1958 [Z 645]

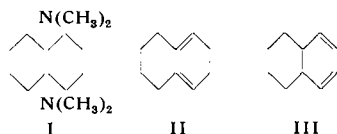
¹⁾ W. H. Hartford u. M. Darrin, Chem. Reviews 58, 1 [1958]. — ²⁾ Die Angaben von H. S. Fry, J. Amer. chem. Soc. 33, 697 [1911], über ein nicht isoliertes „Chromylacetat“ treffen auf die jetzt isolierte Verbindung nicht zu. — ³⁾ H. Zellner, Mh. Chem. 80, 317 [1949]. — ⁴⁾ Jeweils „pro analysi“, Acetanhydrid außerdem „homologenfrei“. — ⁵⁾ Gemessen mit Beckman DK 2.

Valenzisomerisierungen bei Cyclodeka-polyenen

Von Prof. C. A. GROB und P. SCHIESS

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

Bei der Einführung mehrerer Doppelbindungen in Cyclodekan entstehen Systeme mit beträchtlicher, an Molekelmodellen feststellbarer Spannung, welche ungewöhnliche Reaktionsbereitschaft erwarten lassen. So bestand das Reaktionsprodukt der N-Oxyd-Eliminierung¹⁾ der cis- und trans-Form von I bei 120–150 °C zu



über 40 % aus trans-1,2-Divinyl-cyclohexan (III), dessen Bildung sich am besten durch Valenzisomerisierung des primär entstandenen, gespannten 1,5-Diens II erklären läßt. Daneben entstand ein Gemisch von Cyclodeka-1,6-dienen, welches bei Hydrierung

Cyclodekan ergab. Einen ähnlichen Verlauf nahm der Hofmannsche Abbau der bis-quaternären Salze von I²⁾.

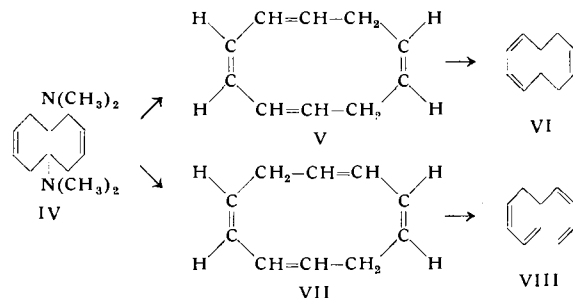
Bei der entspr. Eliminierung des bis-N-Oxyds bzw. des bis-quaternären Salzes des ungesättigten 1,6-trans-Diamins IV bei 120–150 °C wurde ein Olefingemisch der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ erhalten, das sich erst nach der Hydrierung durch Gaschromatographie auftrennen ließ:

Hydrierte Eliminierungsprodukte in Prozenten aus

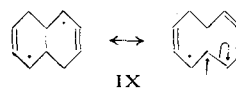
	N-Oxyd	quat. Salz
cis-Dekalin	4	59
trans-Dekalin	66	10
n-Butylcyclohexan	14	4
n-Butylbenzol	4	20
Cyclodekan	3	<1
Wachs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	10	6

Analoge Abbaureaktionen mit dem 1,6-cis-Diamin IV lieferten Produkte mit annähernd gleicher Zusammensetzung. Es wurde kein Hinweis für einen transannularen Verlauf der Eliminierungsreaktionen erhalten.

Die Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß die primär zu erwartenden Tetraene V und VII unter den Bedingungen der Abbaureaktionen in die valenzisomeren Verbindungen VI und VIII übergehen. cis- und trans-Dekalin wären demnach durch Hydrierung der entspr. Isomeren von VI, n-Butylcyclohexan und n-



Butylbenzol durch Hydrierung bzw. Isomerisierung von VIII entstanden. Der Übergang von V in VI entspricht einer bekannten Art von Valenzisomerie^{3, 4)}. Die Bildung von VIII aus VII läßt sich am besten unter Annahme des mesomeren Zwischenproduktes IX formulieren. Als 1,4-Diradikal kann letzteres eine Homolyse der mittleren Bindung erleiden⁵⁾.



Modelle zeigen, daß in II, V und VII die trigonalen Kohlenstoffatome 1 und 6 stark aufeinander gepreßt sind, was zur Ausbildung einer σ -Bindung führen dürfte. Die Folgereaktionen zu III, VI und VIII erlauben ein Ausweichen zu weniger gespannten Systemen.

Eingegangen am 10. Juli 1958 [Z 639]

¹⁾ A. C. Cope u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 71, 3929 [1949], 75, 3212 [1953]. — ²⁾ Vgl. W. Hüchel, A. Gercke u. A. Gross, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 563 [1933]; Pl. A. Plattner u. J. Hultkamp, Helv. chim. Acta 27, 220 [1944]. Diese Autoren führten den gleichen Abbau bei ca. 100 °C im Hochvakuum aus, wobei offenbar kein III gefunden wurde. — ³⁾ Da kein Gleichgewicht vorliegt, wäre die in anderen Fällen berechnete Bezeichnung „Valenztautomerie“ unangebracht. — ⁴⁾ A. C. Cope u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952]. — ⁵⁾ R. Criegee, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 665 [1935].