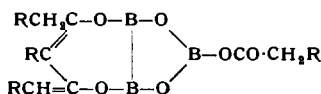


Das  $\beta$ -Diketon liegt in der Reaktionsmischung als Borsäure-Derivat, wahrscheinlich als Boroxol-di-enolester



vor, der bei der Hydrolyse  $\beta$ -Diketon und Fettsäure, beim thermischen Zerfall aber das Pyron unter Rückbildung von Borsäureanhydrid bildet.

Aus Benzoesäure wird derart nur Benzoesäureanhydrid erhalten. Dieses verliert selbst kein  $\text{CO}_2$ , reagiert aber mit aliphatischen und aromatischen Ketonen weiter. Mit Capron gibt es 2.6-Diphe-

nyl-3.5-dibutyl- $\gamma$ -pyron (Fp 113 °C), mit Diäthylketon 2.6-Diphenyl-3.5-dimethyl- $\gamma$ -pyron (Fp 145 °C) und mit Dibenzylketon das Teträphenyl- $\gamma$ -pyron (Fp 283 °C).

Die  $\gamma$ -Pyron-Struktur der Verbindungen wurde u. a. durch Überführung in die 4-Thiopyrone sichergestellt, wie 2.6-Diphenyl-3.5-dibutyl-4-thiopyron (Fp 95 °C), welche die hierfür charakteristische Verschiebung des UV-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}}$  ca. 350 m $\mu$ ) zeigten<sup>2)</sup>.

Eingegangen am 26. März 1959 [Z 759]

<sup>1)</sup> Vgl. Vorträge auf dem Fatiepec-Kongreß, Luzern 1957, auf der GDCh-Tagung, Berlin 1957 u. die Referate in Farbe u. Lack 64, 17 [1958] sowie dieser Ztschr. 69, 738 [1957]. — <sup>2)</sup> Vgl. Franzosini, Traverso u. Senesi, Ann. Chim. 45, 128 [1955].

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Marl

am 18. Februar 1959

S. HÜNIG, Marburg/L.: *Synthesen mit Enaminen.*

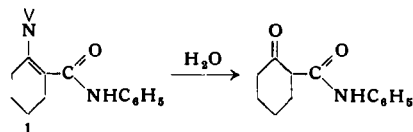
Aus Cyclohexanon und sek. Aminen darstellbare Enamine lassen sich mit Säurechloriden in hoher Ausbeute in 2-Acyl-cyclohexanone verwandeln<sup>1)</sup>, die durch Alkali vorwiegend im Ring gespalten werden, so daß nach Reduktion der 7-Oxosäuren um 6 C-Atome verlängerte Carbonsäuren vorliegen<sup>2)</sup>.

Diese Methode der Kettenverlängerung ist auch auf Esterchloride von Dicarbonsäuren sowie auf Dicarbonsäure-dichloride anwendbar. Letztere werden von der Korksäure an aufwärts um 12 C-Atome verlängert. Die niederen Dicarbonsäure-dichloride (4 bis 6 C-Atome) führen nur zu einseitiger Verlängerung, da durch intramolekulare Acylierung ringgeschlossene Enolester entstehen. Auch die Kettenverlängerung  $\omega$ -ungesättigter Säuren ist so möglich.

Die aus 2- und 4-Methyl-cyclohexanon sowie aus 3.5-Dimethyl-cyclohexanon erhältlichen Enamine geben in gleicher Weise methyl-verzweigte Carbonsäuren.

Alle Reaktionen lassen sich mit praktisch gleicher Ausbeute am Cyclopentanon ausführen, wodurch Carbonsäuren mit ungerader C-Zahl bequem zugänglich werden.

Cyclo-heptanon und Cyclo-octanon lassen sich mit mäßigen Ausbeuten in Enamine überführen und acylieren. Die erhaltenen 2-Acyl-cyclohexanone spalten jedoch mit Alkali lediglich den Acyl-Rest wieder ab. Dagegen verhält sich Cyclo-dodecanon wieder normal, so daß sich Carbonsäuren direkt um 12 C-Atome verlängern lassen.



<sup>1)</sup> Vgl. S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

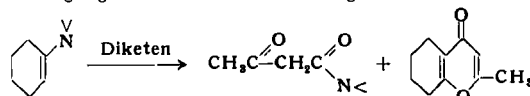
<sup>2)</sup> Vgl. dieselben, ebenda 91, 129 [1958].

## Rundschau

Bei einem pyroelektrischen Vorlesungsversuch mit flüssiger Luft geht K. Chusius von der Dewarschen Beobachtung aus, daß sich Uranylнитrat beim Abkühlen elektrisch stark auflädt und dadurch zum Klären von flüssiger Luft geeignet ist. Diese pyroelektrische Erscheinung läßt sich auch an Turmalin-Kristallen zeigen. Zum Vorlesungsversuch füllt man trübe flüssige Luft in zwei unversilberte Dewar-Gefäße. Hängt man in eins einen größeren Turmalin-Kristall, so klärt sich die Flüssigkeit darin in wenigen Minuten. Die Verunreinigungen werden von Entfernungen von mehreren cm angezogen und sammeln sich an den Ecken und Kanten der Bruchflächen des Kristalls als den Stellen größter elektrischer Feldstärke. Für die Praxis wird zum Klären von flüssiger Luft ein Beutel mit grobkörnigem Seignettesalz empfohlen. (Z. Elektrochem. 63, 12 [1959]). — Au. (Rd 617)

Die Ausscheidung an einer Versetzung untersuchen R. Bullough, R. C. Neuman, J. Wakefield und J. B. Willis. Wenn man Sili-cium-Kristalle mit einem Gehalt bis zu  $10^{17}$  Aluminium-Atome/cm<sup>3</sup> einige Stunden bei 1250 °C tempert, zeigt sich ultrarot-mikroskopisch eine Ausscheidungsphase in den Kristallen. In Proben ohne Versetzungen haben diese Ausscheidungen nadelförmige Gestalt und sind willkürlich verteilt; in Kristallen mit einer Versetzungs-

Die genannten Enamine addieren glatt Isocyanate und Senföle z. B. zu I, so daß auf diesem Wege Cyclanon-Carbonsäureamide bequem zugänglich sind. Mit überschüssigem Diketen kondensiert



sich 1-Morpholino-cyclohexen-(1) unter Amin-Abspaltung und Bildung von 65% 2-Methyl-tetrahydrochromon. [VB 177]

am 18. März 1959

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Über kompakt-disperse Stoffe und deren Anwendung in Trennsäulen.*

Fortsetzung des Berichtes über chemische Vorgänge in Trennsäulen<sup>1)</sup>. Neue Teil-Ergebnisse: 1. Beim Durchfluß endlicher Volumina von Chlorid- bzw. Sulfat-Lösungen ist die Transportgeschwindigkeit für  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$  (gemessen an der Anionenfront bei gleichem  $p_H$  des Lösungsmittels und äquivalenten Konzentrationen) in der Eisenhydroxyd-Säule abhängig, in der Silicagel-säule dagegen unabhängig von der Art des Kations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Eisenhydroxyd-Säule ( $p_H$  ca. 6):  $\text{Cl}^- = \text{Br}^- = \text{I}^-$ ;  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{PO}_4^{3-}$  (Gegenionen  $\text{Na}^+$ ).  $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) > \text{Cl}^- (\text{Mg}^{2+}) > \text{Cl}^- (\text{Cu}^{2+})$ ,  $\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+) > \text{SO}_4^{2-} (\text{Mg}^{2+}) \gg \text{SO}_4^{2-} (\text{Cu}^{2+})$ .

Silicagel-Säule ( $p_H$  ca. 6):  $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+)$ .  $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) = \text{Cl}^- (\text{Mg}^{2+}) = \text{Cl}^- (\text{Cu}^{2+})$ .  $\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Mg}^{2+}) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Cu}^{2+})$ .

Die Unterschiede der Transportgeschwindigkeit der Ionen werden verursacht durch spezifische chemische Funktionen der Gerüstsubstanz der Säulen.

2. An der Silicagelsäule ist aus acetat-gepufferter Lösung die Trennung  $\text{Ti}^{III}/\text{Fe}^{II}$  möglich;  $\text{Ti}^{III}$  wird adsorbiert. Eine mit  $\text{Ti}^{III}$  beladene Silicagelsäule reduziert  $\text{Fe}^{III}$ ; sie kann als Reduktions-säule angewandt werden. [VB 178]

<sup>1)</sup> Mitarbeiter: H. Getrost, G. Hofmann u. H. Stamm. Vgl. auch diese Ztschr. 70, 661 [1958], 71, 247 [1959] und Z. analyt. Chem. 166, 262 [1959].

dichte von  $10^8$  bis  $10^4/\text{cm}^2$  treten sie fast nur an den Versetzungslinien auf, längs denen sie perlchnurartig aufgereiht erscheinen. Als Mechanismus für das Wachstum wird angenommen, daß die Verunreinigungsatome an der Versetzungslinie eine hohe Beweglichkeit besitzen. Hat sich einmal ein Ausscheidungskeim gebildet, so wandern die Verunreinigungen rasch zu diesen Keimen hin; da die Ausscheidungsphase nur einen kleinen Teil der Gesamtlänge der Versetzungslinie beansprucht, ist die Verunreinigungs-konzentration an der Versetzungslinie praktisch gleich Null. Daß der Transport zur Versetzungslinie im wesentlichen durch Diffusion erfolgt, wird durch die beobachtete Zylindersymmetrie der Konzentration um die Versetzung herum nahegelegt. (Nature [London] 183, 34 [1959]). — Wk. (Rd 620)

Zirkular-Gas-Chromatographie heißt eine Abwandlung bekannter gaschromatographischer Verfahren, bei der man nach R. S. Porter und J. F. Johnson statt der üblichen gestreckten eine kreisförmig in sich zurücklaufende Säule verwendet. An zwei gegenüberliegenden Stellen des Kreises befinden sich Eintrittsstelle und Pumpe für das zu trennende Gemisch sowie Detektor und Austrittsstelle der getrennten Stoffe. Vorteile dieser Anordnung sind: 1. man kann leichtflüchtige Stoffe als stationäre Phasen verwenden