

Darstellung und UV-Spektren einiger Fluoren-Derivate

Von Doz. Dr. E. LIPPERT und H. WALTER

Institut für physikalische Chemie der T.H. Stuttgart

2-Methylfluoren¹⁾ (I) läßt sich mit SeO_2 quantitativ zu 2-Methylfluoren (II) oxydieren. Eine gesättigte Lösung von I in Xylol wird mit feinpulverisiertem, auf Glaswolle verteilt SeO_2 im molaren Verhältnis 1:2,5 etwa 100 h gekocht. Aus der filtrierten, braunroten Lösung wird das Xylol abdestilliert, der dunkelbraune Rückstand im Hochvakuum gleichfalls über eine kurze Kolonne destilliert ($K_{p,0,05}$ 175 °C) und das zu einer gelben, kristallinen Masse erstarrte Destillat aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält in Übereinstimmung mit Ritchie²⁾ und Kruber³⁾, die II auf anderen Wegen darstellten, lange, gelbe Nadeln, Fp 92 °C. Das UV-Absorptionsspektrum von II stimmt mit dem von Bergmann⁴⁾ angegebenen überein.

Das bisher noch nicht beschriebene 2-Methyl-7-nitrofluoren (III) wurde analog durch Oxydation von 2-Methyl-7-nitrofluoren (IV) erhalten, das seinerseits durch Nitrierung von I gewonnen wurde (Sawicky⁵⁾). III kristallisiert beim Erkalten der auf das halbe Volumen eingeeengten Lösung in goldgelben Flittern aus. Es wurde aus Xylol unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert und die so erhaltene reine Substanz zur Entfernung restlichen Xylols auf dem Filter mit Äther gewaschen. III ist im Gegensatz zu IV praktisch unlöslich in Äther. Ausbeute 75 %, Fp 214 bis 215 °C. III gibt ein orangefarbenes 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Zers. 310 °C.

Bei der Photochlorierung von III durch acht-stündige Bestrahlung einer konz. Lösung in CCl_4 mit UV-Licht (HQA 500) im Glas Kolben entstand im wesentlichen 2-Trichlormethyl-7-chlorfluoren (V), eine zitronengelbe, intensiv harzartig riechende Substanz. V ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wurde bei tiefer Temperatur aus Heptan unter Zugabe von Aktivkohle auskristallisiert, Fp 78 °C.

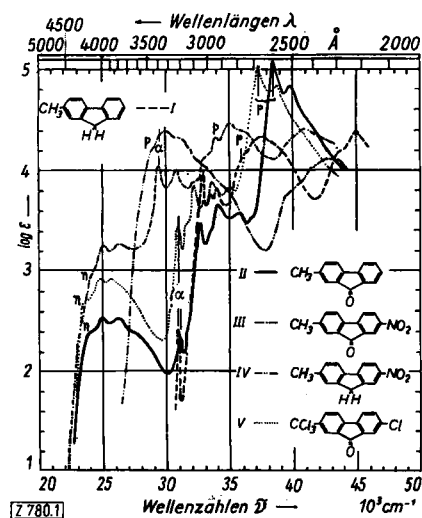


Abb. 1. UV-Spektren

Die UV-Spektren der Verbindungen I bis V sind stark strukturiert, was die in Abb. 1 angegebene Zuordnung der O-O-Übergänge wesentlich erleichtert. ν_{CO} -Absorption im KBr-Preßling: 1716 cm^{-1} (III) und 1711 cm^{-1} (V). Fluoren⁶⁾: 1720 cm^{-1} .

Prof. Dr. Th. Förster, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir herzlich für finanzielle und apparative Unterstützung.

Eingegangen am 19. Juni 1959 [Z 780]

¹⁾ Erhältlich von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich. — ²⁾ E. Ritchie, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 80, 33 [1946]; 41, 3094 [1947]. — ³⁾ K. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1382 [1932]. — ⁴⁾ E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Löwenthal, B. Pullman u. A. Pullman, Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel, 5. Serie 18, 668 [1951]. — ⁵⁾ E. Sawicky, J. Amer. chem. Soc. 76, 2269 [1954]. — ⁶⁾ M.-L. Josien u. N. Fuson, Bull. Soc. chim. France 19, 389 [1952].

Einbau definierter Verzweigungen in Polysaccharide

Von Prof. Dr. ELFRIEDE HUSEMANN

und Dipl.-Chem. MARIANNE REINHARDT

Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg/BrsG.

Wir haben Mono-, Di- und Oligosaccharide (= R) als Verzweigungen in das Amylose-Molekül eingebaut, indem wir 6-Trityl-2,3-dicarbanilyl-amylose mit α -Acetobrom-zuckern und AgClO_4 in einem Dioxan-Nitromethan-Gemisch umsetzten¹⁾. Der Verzweigungsgrad (z) wurde nach drei Methoden ermittelt: 1. Stickstoff-Bestimmung, 2. Acetyl-Bestimmung, 3. Bestimmung der Ameisensäure bei Perjodat-Oxydation nach Verseifen der Acetyl- und Carbanilyl-Gruppen.

R	1/z*) bestimmt nach		
	1.	2.	3.
Glucose a)	1,8	1,8	1,9
b)	2,9	3,1	3,0
Maltose a)	2,9	2,9	4,2
b)	5,2	5,8	6,6
Cellobiose a)	3,4	3,2	3,7
b)	4,4	4,2	4,5

*) 1/z bedeutet, daß im Mittel jedes (1/z)-te Grundmolekül am C-Atom 6 verzweigt ist.

Die so erhaltenen Polysaccharide sind wasserlöslich und ergeben für (1/z) < 5 mit Jod keine, bei schwächerer Verzweigung eine gelb- bis rotbraune Färbung.

Durch acetobrominolytischen Abbau von Amylose-triacetat haben wir Gemische von Acetobrom-oligosacchariden hergestellt, mit denen es möglich ist, Seitenketten mit 3 und mehr Anhydroglucosen in Amylose einzuführen. Durch Kombination der oben genannten drei Methoden läßt sich dann sowohl der Verzweigungsgrad als auch die mittlere Länge der Seitenketten berechnen. Da sich Oligosaccharide mit α -glucosidischer Bindung als Starter für enzymatische Amylose-Synthesen mit Kartoffel-Phosphorylase eignen, können so auch Polyglucane mit langen Seitenketten dargestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 8. Juni 1959 [Z 788]

¹⁾ Vgl. Disaccharid-Synthese von H. Brederick u. Mitarb., diese Ztschr. 69, 438 [1957]; Chem. Ber. 92, 1135 [1959].

Monofunktionelle Adamantan-Derivate

Prof. Dr. H. STETTER, Dr. M. SCHWARZ

und Dipl.-Chem. A. HIRSCHHORN

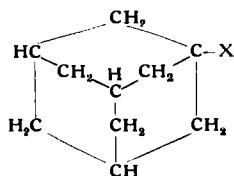
Institut für Organische Chemie der Universität München

Für das durch direkte Bromierung von Adamantan leicht zugängliche Monobrom-adamantan^{1,2)} kommt die Struktur eines 1- oder 2-Brom-adamantans in Frage.

Unsere Untersuchungen sprechen für die 1-Stellung des Halogens: 1. Das Protonenresonanzspektrum ist nur mit der 1-Stellung des Halogens vereinbar. Für 1-Brom-adamantan sind drei sich evtl. teilweise überlagernde Linien mit den Flächenverhältnissen 6:3:6 und für 2-Brom-adamantan fünf sich evtl. überlagernde Linien mit den Flächenverhältnissen 1:2:8:2:2 zu fordern. Es wurden drei Linien mit den Flächenverhältnissen 6,0:3,3:6,0 gefunden. — 2. Versuche, durch Dehydrierung von Hydroxy-adamantan Adamantanon zu erhalten, ließen entweder die Verbindung unangegriffen oder führten unter energiereichen Bedingungen zum oxydativen Abbau. — 3. Ein durch weitere Bromierung von Adamantan erhaltenes Dibrom-adamantan zeigte gleichen Fp und gleiche Eigenschaften, wie das aus Adamantandicarbonsäure-(1,3) durch Silbersalzabbau erhaltene 1,3-Dibrom-adamantan³⁾.

Mit Hilfe der Kochschen Carbonsäure-Synthese⁴⁾ konnte sowohl 1-Brom-adamantan (I) als auch 1-Hydroxy-adamantan (II) in 96-proz. Ausbeute in Adamantan-carbonsäure-(1) (III) überführt werden. Aus dem über IV hergestellten Äthylester V wurde mit Lithiumalanat 1-Methylol-adamantan (VI) erhalten. Die Überführung von VI in das extrem leicht flüchtige 1-Methyl-adamantan (VII) gelang durch Lithiumalanat-Reduktion des p-Toluolsulfonsäureesters (VIII). 1-Hydroxy-adamantan ist auch der Ritter-Reaktion zugänglich. Unter Verwendung von Acetonitril konnte glatt 1-Acetamino-adamantan (IX) erhalten werden. Bei dessen Verseifung mit Salzsäure ergab sich statt 1-Amino-adaman-

tan (X) fast quantitativ 1-Chlor-adamantan (XI). X konnte durch alkalische Verseifung von 1-Acetamino-adamantan (IX)



- | | |
|--|---|
| I: X = -Br | VIII: X = -O-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ |
| II: X = -OH | IX: X = -NH-CO-CH ₃ |
| III: X = -COOH | X: X = -NH ₂ |
| IV: X = -COCl | XI: X = -Cl |
| V: X = -COOC ₂ H ₅ | XII: X = -NH-COOC ₂ H ₅ |
| VI: X = -CH ₂ OH | XIII: X = -NH-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ |
| VII: X = -CH ₃ | |

bei hoher Temperatur erhalten werden. Ebenso bildet sich X durch Verseifung von XII, das durch Hofmann-Abbau von Adamantan-carbonsäureamid-(1) in Methanol erhalten wurde. X ist gegenüber kochender Salzsäure stabil. Dagegen wurde beim Erhitzen von XII und N-p-Toluolsulfonyl-1-amino-adamantan (XIII) mit konz. Salzsäure fast quantitativ XI erhalten.

Der glatte Austausch der Acylamino- und Sulfonamid-Gruppe gegen Chlor sowie der eindeutige Verlauf der Kochschen Synthese und der Ritter-Reaktion lassen auf eine starke Bevorzugung des Adamantyl-(1)-Carbonium-Ions schließen, die mit den bisherigen Beobachtungen bei Carboniumionen-Reaktionen am Brücken-C-Atom nicht vereinbar sind.

Eingegangen am 25. Mai 1959 [Z 787]

¹⁾ St. Landa, S. Kriebel u. E. Knobloch, Chem. Listy 48, 61 [1954]. — ²⁾ St. Landa u. S. Hala, ebenda 51, 2325 [1957]. — ³⁾ V. Prelog u. R. Seiwert, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1769 [1941]. — ⁴⁾ H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 678, 251 [1958]; diese Zschr. 70, 311 [1958].

Neue Synthese des Adamantan- und 2-Oxa-adamantan-Ringsystems

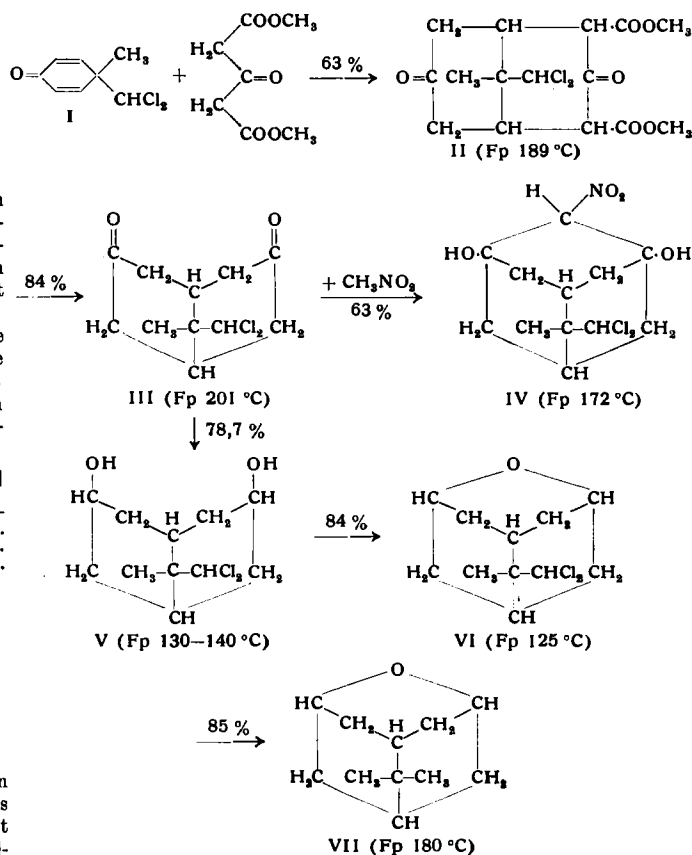
Von Prof. Dr. H. STETTER und cand. chem. JOHANN MAYER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Michael-Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (I), das durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf p-Kresol leicht zugänglich ist¹⁾, ergab 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo[1.3.3]nonandion-(3.7)-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (II). Ketospaltung lieferte 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo[1.3.3]nonandion-(3.7) (III). Läßt man auf III Nitromethan in Gegenwart von

Alkoholat einwirken, so erhält man einen glatten Ringschluß zu 1.3-Dihydroxy-2-nitro-6-methyl-6-dichlormethyl-adamantan (IV).

Ausgehend von III konnte auch das bisher unbekannte Ringsystem des 2-Oxa-adamantans erhalten werden. Lithiumalanat-Reduktion von III lieferte das Diol V als Isomergemisch. Löst man V in konz. Schwefelsäure so tritt cyclische Äther-Bildung zu 6-Methyl-6-dichlormethyl-2-oxa-adamantan (VI) ein, das durch katalytische Hydrierung zum 6.6-Dimethyl-2-oxa-adamantan (VII) (leicht flüchtige, campher-ähnlich riechende Kristalle) dehalogeniert werden kann.



Eingegangen am 8. Juni 1959 [Z 786]

¹⁾ K. v. Auwers u. G. Keil, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4212 [1902].

Versamlungsberichte

Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Sektion für Kristallkunde

Berlin, 17. und 18. April 1959

Aus den Vorträgen:

R. BRILL, Berlin: Zur Kenntnis des Eises.

Nach kurzer Demonstration der Brauchbarkeit von Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Phasenbestimmung bei Strukturuntersuchungen wurde darauf hingewiesen, daß die Summe aller Beobachtungen an Eis zu folgender charakteristischer Struktur führt:

1. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedisch von vier anderen im Abstand 2,76 Å umgeben. 2. Auf jeder Verbindungslinie zweier Sauerstoffatome liegt ein Wasserstoffatom und auf sie wirkt eine Wasserstoffbindung. 3. Jedem Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome im Abstand von etwa 1 Å benachbart (H₂O-Moleküle). 4. Im übrigen ist die Anordnung der Wasserstoffatome statistisch. Die durch 4. bedingte Unordnung ist in Übereinstimmung mit der Nullpunktsentropie des Eises (Pauling). Sie wird hervorgerufen durch die große Beweglichkeit von H⁺ (Eigen). Hexagonales Eis mit polarer c-Achse wäre grundsätzlich vorstellbar, könnte jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig sein.

Anhand einiger Kurven wurde das viscoelastische Verhalten des Eises demonstriert, das auf „Korngrenzen-Elastizität“ zurückführbar ist.

Versuche, Mischkristalle mit Eis zu bilden, zeigten, daß NH₄F die einzige Substanz zu sein scheint, die dazu in nennenswertem Maße befähigt ist. HF wird nur in sehr geringen Mengen aufgenommen. Dielektrische Messungen an NH₄F-Eis-Mischkristallen mit geringen Konzentrationen von NH₄F (< 0,7 Gewichtsprozent) zeigen, daß die Aktivierungswärme für die Dipolrotation von 13,5 kcal/mol in reinem Eis auf 4 kcal/mol in Mischkristallen herabgesetzt wird. Sie deuten auf das Vorhandensein von Ionen (NH₄⁺ und F⁻ oder NH₃⁻ und H₂F⁺) hin.

N. V. BELOW, Moskau: Das zweite Kapitel der Kristallchemie der Silicate.

Silicate mit Al, Mg, Fe und anderen kleineren Kationen sind oft gekennzeichnet durch dichte Sauerstoffpackungen, in deren Lücken die Kationen gesetzmäßig eingelagert sind. Größere Kationen, wie Na, Ca usw. passen nicht mehr in diese Lücken. Deshalb sind die Bauprinzipien ihrer Silicate oft komplizierter und ihre Strukturen erst in neuerer Zeit aufgeklärt worden. Häufig findet man statt des einzelnen SiO₄-Tetraeders das Si₂O₇-Prisma (auch verzerrt), das sich in gesetzmäßiger Weise etwa mit einer Ca-Oktaeder-Kette verbinden kann wie in den strukturell verwandten Silicaten Cuspidin Ca₄[Si₂O₇] (F, OH)₂, Tilleyit Ca₄[Si₂O₇]CO₃·CaCO₃ und Tricalciumsilicat-Hydrat Ca₄[Si₂O₇] (OH)₂·2Ca(OH)₂.