

Die übrigen thermodynamischen Daten wurden der Literatur entnommen.

Die Berechnung der molaren Bildungsenthalpien führte zu folgenden Resultaten (Fehler  $\pm 3\%$ ):

Substanz	UOS	ThOS	$\alpha$ -US <sub>2</sub>	ThS <sub>2</sub>
$\Delta H_{B, 25}$ [kcal/Mol]	-201	-206	-192	-195

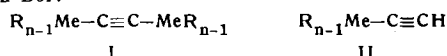
[VB 421]

## GDCh-Ortsverband Harz

am 12. Dezember 1960 in Clausthal

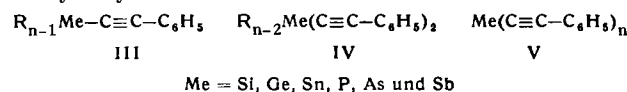
HELLMUT HARTMANN, Braunschweig: *Acetylde organo-substituierter Elemente und ihre Eigenschaften.*

Vortr. gab eine Übersicht über die Acetylde aliphatisch und aromatisch substituierter Elemente der 4.\* und 5. Hauptgruppe sowie von Bor:

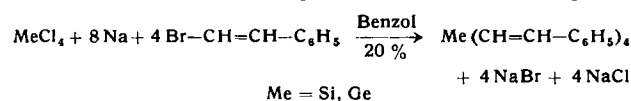


R = Alkyl, Aryl; n = Wertigkeit des Elements

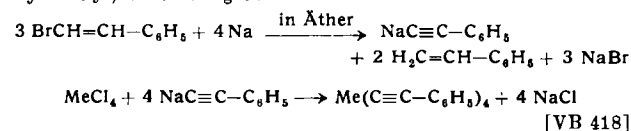
Neuerdings kennt man auch Verbindungen dieser Elemente mit Phenylacetylen:



Die Phenylacetylen-Verbindungen verhalten sich anders als die symmetrischen Acetylde I. Auch Styryl-Derivate von Silicium und Germanium wurden hergestellt. Bei der Umsetzung von



GeCl<sub>4</sub> mit  $\beta$ -Bromstyrol und Natrium in Benzol wird außerdem Hexastyryldigerman als Nebenprodukt erhalten. In ätherischer Lösung entstehen als Hauptprodukte die entspr. Tetrakis-(phenyläthynyl)-Verbindungen.



## GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 31. Januar 1961

G. HESSE, Erlangen: *Aus der Chemie der Fraßblockstoffe des Fichtenrüsselkäfers.*

Ester ungesättigter Fettsäuren locken den Rüsselkäfer *Hyllobius abietis* zum „Reifungsraß“ an seine Futterpflanzen (Fichten oder Kiefern)<sup>1)</sup>. Mit Linolensäuremethylester konnten erfolgreiche Köderversuche im Freiland angestellt werden<sup>2)</sup>. Neue Versuche<sup>3)</sup> ergaben, daß diese Ester erst durch Autoxydation wirksam werden. Linolensäuremethylester wurde mit trockener Luft anoxidiert und in einem Doppelstrahl-IR-Spektrographen gegen den nicht oxydierten Ester kompensiert aufgenommen. Im erhaltenen Differenzspektrum wurden Hydroxylgruppen, Hydroperoxyde und Carbonylverbindungen festgestellt. „Aktiver Sauerstoff“ ließ sich auch jodometrisch bestimmen. Die Dinitrophenylhydrazone der durch Autoxydation aus dem Ester entstehenden Verbindungen wurden papierchromatographisch getrennt und in dem Gemisch von 8 Stoffen Propanal, Butanal und Hexenal (?) identifiziert. Linolensäureester gab hauptsächlich Hexanal neben Heptanal (?). Diese Aldehyde hatten keine eindeutige Lockwirkung, wohl aber die daraus leicht entstehende  $\Delta^2$ -Hexensäure und Oenanthsäure. Offenbar sind die Ester der ungesättigten Fettsäuren als „Prolockstoffe“ für den Käfer anzusehen. Die Geruchsempfindlichkeit des Käfers wurde mit der von Mensch und Hund verglichen und erstaunlich hoch, aber sehr spezialisiert gefunden. [VB 430]

\* Vgl. hierzu auch A. D. Petrov u. V. F. Mironov, Angew. Chem. 73, 59 [1961].

<sup>1)</sup> G. Hesse, H. Kauth u. R. Wächter, Z. angew. Entomol. 37, 239 [1955].

<sup>2)</sup> H. Kauth u. W. Madel, ebenda 37, 245 [1955].

<sup>3)</sup> H. G. Dässler, Anz. Schädlingkunde 31, 153 [1958]; F. Less, Diss., Erlangen 1960.

## GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 8. Dezember 1960 in Mainz

H. ZINNER, Rostock: *Synthesen mit Zucker-mercaptalen.*

Da die Aldose-mercaptale leicht und mit guten Ausbeuten darstellbar sind, sehr gut kristallisieren und eine feste Struktur, die keine Isomeriemöglichkeiten gestattet, aufweisen, sind sie zu Synthesen und Strukturaufklärungen von Aldose-Derivaten sehr geeignet. Unter Verwendung der Aldose-mercaptale wurde die Struktur der Isonicotinyl- und Arylsulfonylhydrazone von Aldosen sowie die von acylierten 2-Desoxy-D-ribofuranosen und 2-Desoxy-D-ribofuranosen bewiesen.

Die Pentose-mercaptale lassen sich bei tiefer Temperatur mit 1 Mol Tosylechlorid in Pyridin zu 5-Tosyl-pentose-mercaptalen umsetzen. Von diesen sind die 5-Tosylate der D-Arabinose und 2-Desoxy-D-ribose verhältnismäßig beständig, sie lassen sich mit LiAlH<sub>4</sub> zu 5-Desoxy-D-arabinose- bzw. 2,5-Didesoxy-D-ribose-mercaptalen reduzieren. Die 5-Tosylate der D-Ribose, D-Xylose und D-Lyxose spalten sehr leicht Toluolsulfonsäure ab und gehen in 2,5-Anhydro-pentose-mercaptale über.

Die Acetobrom-D-ribose läßt sich sehr leicht aus D-Ribose-mercaptalen durch Überführen in Alkylthio-ribofuranoside, anschließendes Acetylieren und Behandeln der so erhaltenen Triacetylalkylthio-ribofuranoside mit Brom darstellen.

Die von R. M. Hann und C. S. Hudson aufgestellten Regeln über die Bildungstendenz und Stabilität von cyclischen Acetalen, die aus Polyalkoholen und Aldehyden dargestellt wurden, haben auch Gültigkeit für die Benzyliden-Verbindungen der Aldose-mercaptale. So bilden die D-Arabinose-mercaptale beim Behandeln mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff 2,3,4,5-Dibenzyliden-D-arabinose-mercaptale; die Mercaptale der D-Ribose, D-Xylose und der D-Lyxose liefern aber 2,4,3,5-Dibenzyliden-Verbindungen. Ihre Struktur wurde durch Synthese aus 5-Benzoyl-pentose-mercaptalen und Oxydation von Zwischenprodukten mit Bleitetraacetat oder Natriumperjodat bewiesen. [VB 416]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 11. Januar 1961

W. HÜCKEL, Tübingen: *Zur Stereochemie des Fünfrings, besonders in bicyclischen Systemen.*

Die Unterscheidung zwischen äquatorialen und axialen Substituenten am Sechsring läßt sich ohne Willkür nicht auf den Fünfring übertragen. Das geht schon aus dem Ergebnis der Methanolyse der cis-trans-isomeren 2-Methylcyclohexanole und -pentanole hervor (Tabelle 1).

Ring	Methyläther: Kohlenwasserstoff	Kohlenwasserstoff $\Delta^1: \Delta^2$	Methyläther		
			cis	trans	tert.
6 cis . . . . .	27:73	99:1	1	14	85
trans . . . . .	53:47	28:72	86	28	6
5 cis . . . . .	60:40	92:8	1,5	84,5	14
trans . . . . .	75:25	100:0	12	18	70

Tabelle 1. Methanolyse von 2-Methylcyclohexanolen und -pentanolen

Sekundäre Fünfring-alkohole ohne Nachbarsubstituenten zeigen bei der Verseifung ihrer sauren Succinate wie bei der Alkoholyse keine nennenswerten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Ausnahme des  $\beta$ -Indanols. Die geringfügige Deformation des Fünfrings, die im System des cis- und des trans-Hydrindans anzunehmen ist, hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit wie auf die Reaktionsprodukte, unter denen wie beim Cyclopentanol die Bildung eines Äthers die des ungesättigten Kohlenwasserstoffs weit übertrifft, im Gegensatz zum Sechsring, wo die Toluolsulfonate 3-alkylierter Cyclohexanole bei e-Lage 40 bis 55 %, bei a-Lage des Hydroxyls 70 bis 80 % Cycloolefin lieferte.

Im Bicycloheptan-System, für das als Beispiele endo- und exo-Fenchol, Camphenilol und Norborneol behandelt werden, ordnen sich in ihrer Geschwindigkeit die exo-Isomeren in die Cyclopentanreihe, die endo-Isomeren einigermassen in die Cyclohexanreihe ein, wobei letztere aber anomal langsam reagieren (Camphenilol nur  $1/20$  der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Cyclohexanols). Als Hauptprodukt der Alkoholyse erscheint aber für beide Isomeren der Äther. Die Acetolyse des  $\alpha$ -(endo)-Fencholtoluolsulfonats gibt dagegen hauptsächlich  $\alpha$ -Fenchon. Es lassen sich die exo-Isomeren nicht zu den e-, die endo-Konfigurationen nicht zu den a-Cyclohexanolen in Beziehung setzen, wohl aber — mit gewissen Vorbehalten — zu den cis- bzw. trans-Konfigurationen. Eine Sonderstellung nimmt das in der Brücke substituierte 7-Norborneol ein. [VB 426]