

Perhydroacenaphthen-carbonsäuren aus Cyclododecatrien-(1.5.9)

Von Dr. HERBERT KOCH und Dr. K. E. MÖLLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus Cyclododecatrien-(1.5.9)¹⁾ entstehen bei unserer Carbonsäuresynthese²⁾ in Ausbeuten bis 75 % gesättigte C₁₃-Monocarbonsäuren³⁾ (Mol.-Gew. 208 entspr. C₁₃H₂₀O₂). Es handelt sich um ein Gemisch isomerer Perhydroacenaphthen-carbonsäuren, deren Carboxyl-Gruppe in allen Fällen laut IR-Spektrum tert. gebunden ist.

Aus dem Isomerengemisch ließen sich durch Feinfraktionierung am 1 m Drehband zwei feste Säuren I und II abtrennen (I: Kp₁₀ 177 °C, Fp 164–165 °C, Amid Fp 174 °C, II: Kp₁₀ ca. 184 °C, Fp 169–171 °C, Amid Fp 181 °C).

Insgesamt waren, wie das Gaschromatogramm der Methylester zeigte, im wesentlichen fünf Isomere entstanden, deren Mengenverhältnis von den Carboxylierungsbedingungen abhing. Hauptbestandteil mit etwa 50 % war stets die Säure II, auf I entfielen mit Borfluorid-Katalysatoren 15 %, beim Arbeiten mit konz. H₂SO₄ fehlte I vollständig.

Der Abbau des Säuregemisches nach Curtius und weiter bis zum Olefin lieferte Octahydroacenaphthen (Isomerengemisch) und dessen Hydrierung das Perhydroprodukt. Dieses war laut Gaschromatogramm ein Gemisch, das von den möglichen sechs Isomeren hauptsächlich vier enthielt, und zwar dieselben, die auch in einem aus Acenaphthen hergestellten Vergleichspräparat auftraten.

Decarboxylierung der Säuren über einem Co–ThO₂-Kontakt lieferte ebenfalls Octahydroacenaphthen. Dieses Olefin entstand auch als Hauptprodukt bei der Isomerisierung des Cyclododecatriens mit den Katalysatoren der Carbonsäure-Synthese. Offenbar geht diese Umlagerung des Kohlenwasserstoffs der CO-Reaktion voraus.

Eingegangen am 30. Januar 1961 [Z 66]

¹⁾ G. Wilke, vgl. Angew. Chem. 69, 397 [1957]. — ²⁾ H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955]; Fette, Seifen, einschl. Anstrichmittel 59, 493 [1957]. — ³⁾ DBP 1068255 v. 21. 4. 1960, Studiengesellschaft Kohle mbH., Mülheim-Ruhr (K. E. Möller u. G. Wilke).

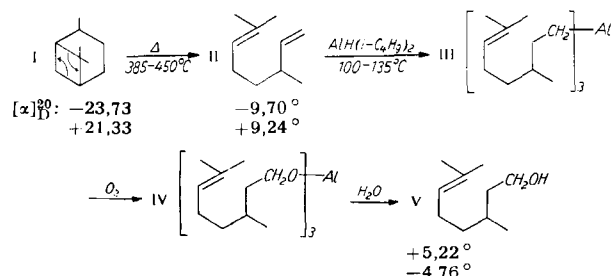
Optisch aktives β-Citronellol aus (+)- oder (-)-Pinan

Von Dr. R. RIENÄCKER und Dr. G. OHLOFF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung und dessen Abtlg. für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Thermische Isomerisierung von Pinan (I) gibt u. a. 3.7-Dimethyloctadien-(1.6) (II)¹⁾. Wir fanden, daß man II in etwa 80 % Ausbeute erhält, wenn man die thermische Umlagerung bei 385 bis 450 °C unter vermindertem Druck in einer Kreislaufapparatur ausführt, in der das leichter als I siedende Isomerisat kontinuierlich abgetrennt wird.

Umsetzung von II mit Aluminium-diisobutylhydrid oder Aluminiumtriisobutyl führt bei 100–135 °C unter Entwicklung von Isobuten²⁾ quantitativ zu III. Dieses läßt sich, am besten in Gegenwart von Lösungsmitteln, durch Luft oder Sauerstoff bei Raumtemperatur zu IV oxydieren³⁾, aus dem durch Hydrolyse β-Citronellol gewonnen wird.



Das unseren Untersuchungen zu Grunde liegende (+)-Pinan (I) wurde durch katalytische Hydrierung von (+)-α-Pinen des griechischen Terpentins mit Raney-Nickel bei 80 °C und 50 atm im Rührautoklaven dargestellt und besteht hauptsächlich aus dem cis-Diastereoisomeren. (-)-Pinan (I) wurde auf die gleiche Weise aus (-)-α-Pinen des französischen und (-)-β-Pinen des amerikanischen Terpentins gewonnen.

Die neue Citronellol-Synthese verläuft unter vollständiger Erhaltung der optischen Aktivität und liefert wahlweise die beiden

Antipoden des aliphatischen Terpenalkohols V mit den höchsten an den natürlichen Verbindungen beobachteten Drehwerten in der Gesamtausbeute von 60 %. So gibt (-)-Pinan (I) das hauptsächlich im Java-Citronellöl vorkommende β-(+)-Citronellol (V), während das (+)-Pinan zum bisher schwer zugänglichen Hauptbestandteil des bulgarischen Rosenöls und Geraniumöls-Bourbon, dem unter dem Namen Rhodinol⁴⁾ bekannten β-(-)-Citronellol, (V) führt. β-(+)-Citronellol (V) läßt sich über β-(+)-Citronellal und (-)-Isopulegol⁵⁾ in das pharmakologisch wichtige (-)-Menthol überführen.

Die beiden auf die gleiche Weise dargestellten optischen Antipoden von V besitzen unterschiedlichen Geruch. β-(-)-Citronellol weist die typische Note des Geraniumöls auf, die mit dem Geruch des aus dem ätherischen Öl über sein 3.5-Dinitrobenzoat (Fp 30 °C) gereinigten Alkohol identisch ist. Die (+)-Form riecht wie das über den gleichen Ester aus dem Citronellöl isolierte β-(-)-Citronellol (V).

Eingegangen am 23. Februar 1961 [Z 55]

¹⁾ H. Pines, N. E. Hoffman u. V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. 76, 4412 [1954]. — ²⁾ K. Ziegler, H. Martin u. F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. 629, 14 [1960], dort weitere Literatur. — ³⁾ K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, ebenda 629, 241 [1960]. — ⁴⁾ E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann: Die Ätherischen Öle, Bd. IIIa, S. 496, IV. Aufl. W. Treibs u. D. Merkel, Akademie-Verlag Berlin 1960. — ⁵⁾ G. Ohloff, Tetrahedron Letters 11, 10 [1960].

Mikro-Zonenschmelzen im geschlossenen Röhrchen

Von Priv.-Doz. Dr. H. SCHILDKNECHT¹⁾

und Dr. H. VETTER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Als Substanzbehälter zum Zonenschmelzen nicht flüchtiger Verbindungen im Mikromaßstab verwenden wir mit Erfolg Glasröhrchen²⁾. Luftempfindliche oder flüchtige Substanzen lassen sich so nicht zonenschmelzen. Außerdem neigen manche Stoffe dazu, aus dem offenen Glasschiffchen seitlich auszutreten, was zum Verlust der Substanz führen kann.

Diese Schwierigkeiten kann man im Makromaßstab umgehen, wenn man ein beiderseits verschlossenes, halb gefülltes und waagrecht laufendes Substanzröhrchen verwendet³⁾, dessen Durchmesser mindestens etwa 5 mm beträgt. Bei kleineren Durchmessern wird wegen der Kapillarkräfte der ganze Rohrschnitt von der geschmolzenen Substanz erfüllt. Zieht man ein derart gefülltes Röhrchen durch die Zonenschmelzapparatur und tritt das vordere Ende des Substanzbarrens in die Heizzone ein, so werden häufig Luft- oder Gasblasen in die Schmelze mit eingeschlossen; flüchtige Substanzen sublimieren in kältere Zonen. In beiden Fällen teilt sich der Schmelzling im weiteren Verlauf des Zonenschmelzens in mehrere Stücke. Füllt man die Substanz in ein am vorderen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen dicht ein, so wird zwar die Substanz nicht mehr zerteilt, nach Durchgang weniger Schmelzzonen aber das Röhrchen durch die beim Schmelzen sich ausdehnende Substanz gesprengt.

Wir vermeiden diese Schwierigkeiten, indem wir dem vorderen Ende des Substanzbarrens einen dicht passenden Stopfen aus Silikonkautschuk vorlagern (Abb. 1). Dieser verhindert das Eintreten von Gasblasen in die am vorderen Ende der Substanz gebildeten Schmelzzonen wie auch das Absublimieren flüchtiger Substanzen; gleichzeitig sichert seine Verschiebbarkeit den Ausgleich des beim Schmelzen auftretenden Druckes.

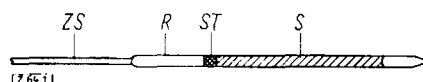


Abb. 1. Mikroröhrchen für das Zonenschmelzen. ZS = Zugstange; ST = Silikonstopfen; R = Substanzröhrchen; S = Substanz

So haben wir die beim Schmelzen an der Luft zersetzlichen Stoffe Cholesterin, Cholesterinacetat und Sitosterinacetat sowie flüchtige Verbindungen, wie Acetamid, Phenol, 3.5-Dimethylphenol, p-Benzochinon, Azobenzol und Stilben, reinigen und teilweise in zentimeterlangen Einkristallen erhalten können.

Zur Füllung wird das Zonenschmelzröhrchen an einem Ende zu einer kurzen Kapillare ausgezogen und die geschmolzene Substanz durch die Kapillare in das vorgewärmte Röhrchen aufgezogen. Sie soll sich danach in der Mitte des Röhrchens befinden. Durch das offene Ende wird der dicht passende Silikonkautschuk-Stopfen eingeführt. Um ein Komprimieren der eingeschlossenen Luft beim weiteren Einschieben des Stopfens zu verhindern, wird er mit einer

langen, dünnen Kapillare eben durchbohrt und mit einem über die Kapillare und in das Substanzrohr passenden Röhren bis dicht an die Substanz herangeschoben. Nach dem Herausziehen des Röhrens und der Kapillare wird die Substanz geschmolzen und gasblasenfrei bis an den Siliconstopfen herangebracht; von hier aus läßt man sie langsam erstarren. Nach dem Anschmelzen der Zugstange an der Seite, wo der Siliconstopfen sitzt, und dem Abschmelzen der Kapillare am hinteren Ende ist das Röhren zum Zonenschmelzen fertig. Eingegangen am 6. März 1961 [Z 64]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ H. Schildknecht u. H. Vetter, *Angew. Chem.* 71, 723 [1959]. — ³⁾ U. Hopf, Diplomarbeit, Erlangen 1960; H. Schildknecht u. U. Hopf, *Chem.-Ing.-Technik* 1961, im Druck.

Über ein isomeres Dicyclopentadien

Von Dr. W. SCHRÖDER, Ludwigshafen am Rhein

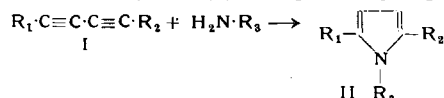
Durch einen Hinweis von Dr. W. Lwowski, Assistant-Professor von der Yale-Universität, wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß es sich bei dem von mir beschriebenen i-Dicyclopentadien (*Angew. Chem.* 72, 865 [1960]) sehr wahrscheinlich um die bekannte exo-Form handelt. Ich habe die Angabe nachgeprüft und die Vermutung bestätigt gefunden. Einen gleichen Hinweis erhielt ich inzwischen von Dr. W. Haaf, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr. Eingegangen am 2. März 1961 [Z 63]

Pyrrrol-Derivate aus Diacetylenen

Von Dr. J. REISCH und Prof. Dr. K. E. SCHULTE

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster/Westf.

Nach M. F. Schostakowski und Mitarb.¹⁾ kann Diacetylen ohne Katalysator in guter Ausbeute 2 Mol eines prim. aliphatischen Amins zu 1.4-Diaminobutadienen anlagern. Wir fanden, daß aus disubstituierten Diacetylenen (I) in Gegenwart geringer Mengen



Kupfer(I)-chlorid mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen in einer exotherm verlaufenden Reaktion 1.2.5-trisubstituierte Pyrrole (II) entstehen.

R₁ und R₂ können sowohl die gleichen als auch verschiedene aliphatische, aromatische und heterocyclische Reste darstellen. Die substituierten Diacetylene sind durch oxydative Kupplung²⁾ oder nach W. Chodkiewicz³⁾ in guter Ausbeute aus den Monoäthynyl-Derivaten zugänglich. Einige der dargestellten Verbindungen zeigt Tabelle 1.






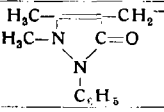
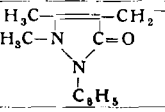
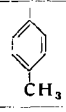

R ₁	R ₂	R ₃	Fp °C
			172
C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —		63
	CH ₃ —	—CH ₃	51
			216
C ₂ H ₅ —	CH ₃ —		102

Tabelle 1

Eine ausführliche Mitteilung folgt an anderer Stelle zusammen mit den Mitarbeitern H. Lang und M. Sommer.

Eingegangen am 20. Februar 1961 [Z 65]

¹⁾ Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1960; *Chem. Zbl.* 1961, 456; C. A. 54, 8596d [1960]. — ²⁾ DAS 1015 788 Kl. 120 vom 13. 11. 1954; *Chem. Zbl.* 1958, 11952. — ³⁾ W. Chodkiewicz, *Ann. chim. France* 2, 819 [1957].

Versammlungsberichte

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 7. Februar 1961

F. ROGOWSKI, Braunschweig: *Strukturuntersuchungen an freien und gebundenen Molekülen mit Elektronenbeugung.*

Strukturbestimmungen mit Elektronenbeugung lassen sich experimentell durch Ausgestaltung des Sektorverfahrens und sonst durch vertiefte Analyse der Meßergebnisse verbessern. Die Aufnahmen an SNF¹⁾ wurden mit einem s²-Sektor hergestellt. An Hand der gefundenen Beugungsringe werden über 100 theoretisch mögliche Modelle diskutiert und dadurch die Genauigkeit in den Abstandswerten gegenüber den in¹⁾ mitgeteilten verbessert. Die besten Werte sind nunmehr: SN = 1,62 ± 0,03 Å, NF = 1,42 ± 0,03 Å, Winkel SNF = 122° ± 3°.

Die Methode der Gasinterferenzen läßt sich auch auf die in „amorphen“, dünnen Schichten gebundenen Moleküle anwenden. So ergibt sich, daß die Silicium-Aufdampfschichten zum überwiegenden Teil aus tetraedrisch angeordneten Si₂-Molekülen bestehen²⁾. Zwei- und dreiatomige Komplexe konnten mit Sicherheit ausgeschlossen werden, ebenso wenig können ringförmige Gebilde mit „aliphatischen“ oder „aromatischen“ Silicium-Atomen in der Schicht vorhanden sein.

Mit neuen Sektoren, die s³ im normalen und im Kleinwinkelbereich kompensieren, wurde begonnen, andere dünne Schichten zu untersuchen. An Kollodiumfolien z. B. liefern diese Sektoren mindestens 10 Maxima und Minima, die sich als wirkliche Extrema über einem nahezu horizontalen Untergrund zu erkennen geben. An SiO-Schichten wurden auf gleiche Weise 7 gut ausmeßbare Maxima und 3 ebenfalls gute Minima erhalten, die sich in Lage und Intensitätsverteilung stark von den Si-Ringen unterscheiden. Die Analyse zeigt zunächst, daß einfache SiO-Moleküle in der Schicht nicht vorliegen können; aber auch nicht eine Anzahl von größeren eben oder räumlich angeordneten Modellen, darunter auch nicht

¹⁾ Naturwissenschaften 47, 94 [1960]; *Angew. Chem.* 72, 423 [1960].

²⁾ Z. Elektrochem. 64, 305 [1960].

solche mit einem tetraedrischen Si-Skelett. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung gibt zu erkennen, daß in der Schicht eine bipyramidale Form Si₃O₂ mit je einem Sauerstoff-Atom an den Spitzen bevorzugt vertreten ist. Moleküle mit größeren Durchmessern als 4,3 Å kommen ebenfalls nicht vor. [VB 443]

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg

Tübingen, am 8. Februar 1961

R. JUZA, Kiel: *Ternäre Verbindungen des Mangans mit den Elementen der Stickstoff-Gruppe.*

Es wurde zunächst eine Übersicht über ternäre Verbindungen der Übergangselemente der 4., 5. und 6. Gruppe mit Lithium und Stickstoff, Phosphor oder Arsen gegeben. Die Untersuchung der entspr. Mangan-Verbindungen hat in vieler Hinsicht ein ganz anderes Bild gegeben. Während bei den anderen Übergangselementen stets die maximale Oxydationsstufe des Metalls auftrat und nur diese, wurden beispielsweise die ternären Nitride LiMnN, Li₃MnN₂ und Li₂MnN₃ gefunden. Bei den Phosphor-Verbindungen wurde die mit statistischer Verteilung von Lithium und Mangan im Flußspatgitter kristallisierende Verbindung Li₂MnP₂ festgestellt. Die Verbindung geht einphasig in die pseudokubische Verbindung Li₃MnP₃ über. Dieses Präparat bildet zugleich die Phasengrenze eines breiten Mischkristallgebietes, das durch die Zusammensetzung Li₃MnP₂ charakterisiert ist. Unter den Arsen-Verbindungen wird mit der Verbindung Li₁₁MnAs₄ die Oxydationsstufe 7 erreicht. Eine zweite Phase, charakterisiert durch die Formel Li₃MnAs₂, ist wie die genannte Phosphor-Verbindung gleicher Zusammensetzung aufgebaut. Zwischen die beiden Arsenide schaltet sich die Phase Li₇MnAs₄ ein; ihr Aufbau steht mit dem des Li₃MnAs₂ in Zusammenhang. Die Kristallstrukturen der genannten Phosphor- und Arsen-Verbindungen können mit dem Flußspatgitter in einen Zusammenhang gebracht werden, sie fallen durch breite Phasengebiete trotz salzartigen Charakters auf. [VB 436]