

mantyl(1)-methylurethan (I), welches bei der Alkalibehandlung eine Fragmentierung erleidet, wobei 3-Methylen-bicyclo-[1.3.3]nonanon-(7) (II) in hohen Ausbeuten gebildet wird. Ozonolyse gibt das bisher unbekannte Bicyclo[1.3.3]-nonandion-(3.7) (III), anschließende Wolff-Kishner-Reduktion Bicyclo[1.3.3]nonan.

Durch Lithiumalanat-Reduktion von III wurde Bicyclo[1.3.3]nonandiol-(3.7) (Fp 231–234 °C) als Isomerengemisch isoliert. Analog der Herstellung des 6,6-Dimethyl-2-

oxa-adamantans [2] konnte durch Schwefelsäurebehandlung des Diols die cyclische Ätherbildung zum bisher noch unbekannten 2-Oxa-adamantan (IV) erreicht werden. III gibt durch Kondensation mit Nitromethan [2] 1,3-Dihydroxy-2-nitro-adamantan (Fp 167 °C).

Eingegangen am 11. April 1962 [Z 262]

[1] H. Stetter u. J. Mayer, Chem. Ber. 95, 667 (1962).

[2] H. Stetter u. J. Mayer, Angew. Chem. 71, 430 (1959); Chem. Ber. 92, 2664 (1959).

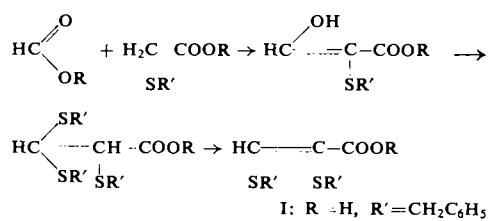
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemie der Mercapto-acrylsäure-Derivate

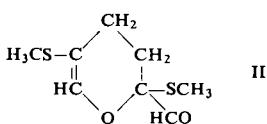
K.-D. Gundermann, Münster

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim-Ruhr am 28. März 1962

Nach einem Überblick über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkylmercapto-acrylsäure-Derivate [1] wurde ein neues, allgemein anwendbares Darstellungsverfahren für  $\alpha,\beta$ -Bis-alkylmercapto-acrylsäuren beschrieben: Man mercaptalisiert Formyl-alkylmercapto-essigester und spaltet aus den Mercaptalen mit  $\text{KHSO}_4$  ein Mol Mercaptan zu  $\alpha,\beta$ -Bis-alkylmercapto-acrylestern ab:



Die so gut zugängliche  $\alpha,\beta$ -Bis-benzylmercapto-acrylsäure (I) läßt sich durch Entbenzylierung mit Natrium oder Lithium in flüssigem Ammoniak und anschließende Re-alkylierung mit 1,2-Dichloräthan bzw. Methyljodid sowohl in 1,4-Dithien-(2)-carbonsäure-(2) als auch in die höherschmelzende  $\alpha,\beta$ -Bis-methylmercapto-acrylsäure [2] überführen, womit deren sterische Zuordnung gesichert ist.



Für die cis-Stellung der beiden Benzylmercapto-Gruppen in I spricht auch die mit bis 50 % der Theorie relativ hohe Di-benzyl-Bildung bei der reduktiven Entbenzylierung; sie läßt sich durch die durch die Doppelbindung fixierte räumliche Nachbarschaft der beiden Benzylmercapto-Gruppen erklären. Die für  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylnitrile und -ester charakteristische Dimerisierungstendenz findet sich auch bei  $\alpha$ -Alkylmercapto-acroleinen; das aus Thioglycid-acetal [3] über  $\alpha$ -Methylmercapto- $\beta$ -diäthylamino-propionacetal gebildete  $\alpha$ -Methylmercapto-acrolein ließ sich bisher nur als Semicarbazone des Dimeren II fassen.

[1] K.-D. Gundermann u. R. Huchting, Chem. Ber. 95, 632 (1962) u. früh. Mitt.

[2] K.-D. Gundermann u. R. Thomas, ebenda 91, 1330 (1958).

[3] J. B. Wright, J. Amer. chem. Soc. 79, 1694 (1957).

Die besondere Reaktionsfähigkeit der  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylsäure-Derivate wird dadurch erklärt, daß Thioäthergruppen sowohl Elektronen-Donator- als auch -Acceptorwirkung besitzen können [4].

[VB 578]

### Lumineszenzverstärkung und Auslöschung durch elektrische Felder

H.-E. Gumlich, Berlin-Dahlem und Newark, Del. (USA)

GDCh-Ortsverband Berlin, am 20. Februar 1962

Die Verstärkung und Auslöschung der Lumineszenz pulverförmiger, Mangan-aktivierter  $\text{ZnS}$ - und  $\text{ZnSCdS}$ -Leuchttstoffe durch elektrische Felder hängt ab von der Feldstärke, Feldfrequenz, Intensität und Wellenlänge der Anregung, der Emissionswellenlänge und der Temperatur. Das besondere Interesse galt den Phosphoren, deren Lumineszenz auch durch infrarotes und rotes Licht verstärkt werden kann und denjenigen, in denen durch den zusätzlichen Einbau von Kobalt die Zahl der strahlunglosen Elektronenrekombinationen vergrößert wird. Bei der Untersuchung dieser Leuchttstoffe ergab sich, daß die maximale Verstärkung durch infrarotes bzw. rotes Licht der Wellenlängen 770 nm und 1350 nm erzielt wird. Die Feldverstärkung durchläuft bei Variation der Feldfrequenz ein Maximum zwischen 10 und 100 Hz. Wirken die anregende Strahlung, das stimulierende Licht und das elektrische Feld gleichzeitig auf diese Phosphore ein, so ist die Wirkung des elektrischen Feldes und der stimulierenden Strahlung nicht gleich der Summe der Einzelwirkungen, d. h. die Infrarotverstärkung und die Feldverstärkung sind voneinander abhängig. Die Art der Wechselwirkung hängt ab von der Feldstärke, der Feldfrequenz und der Intensität der stimulierenden Strahlung, nicht aber vom Kobalt-Gehalt.

Der Kobalt-Gehalt der Leuchttstoffe beeinflußt stark die Feldverstärkung selbst: In Abhängigkeit vom Kobalt-Gehalt durchläuft die Lumineszenzverstärkung ein Maximum, wobei kleine Kobalt-Konzentrationen eine höhere, große Kobalt-Konzentrationen eine kleinere Verstärkung ermöglichen, als es ohne Kobalt der Fall ist. Bei einer Kobalt-Zugabe von  $10^{-6}$  Gewichtsteilen und niedrigen Feldfrequenzen kann das elektrische Feld die Lumineszenz um das 18-fache verstärken. Die an pulverförmigen Leuchttstoffen beobachtete Lumineszenzverstärkung wurde mit den an der roten Bande von CdS-Einkristallen gemessenen Feldverstärkungseffekten verglichen.

[VB 577]

[4] G. Cilento, Chem. Reviews 60, 147 (1960); H. C. Volger u. J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 1170 (1958).