

wir die einfache Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung und gehen letztlich von der Gl. (6) aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit auch für extrem hohe b -Werte berechnen zu können. Dabei wird die Substitution einer Hydroxylgruppe einem „Treffer“ gleichgesetzt, d.h. b kann je nach dem Polymerisationsgrad der Cellulose Werte bis zu einigen Tausend annehmen [17]. Abb. 9 zeigt, wie sich die Verteilung des Substitutionsgrades mit der Acetylierungsdauer ändert. Bemerkenswert ist, daß nur wenige Acetylgehalte mit merklicher Häufigkeit an der Verteilung beteiligt sind, obwohl technisches Celluloseacetat mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von etwa 250 etwa 750 substituierbare Hydroxylgruppen bzw. Substituenten enthält. Während die Häufigkeit benachbarter Acetylgehalte im Verlauf der Acetylierung praktisch gleich bleibt, nimmt die Verteilungsbreite des Acetylierungsgrades mit der Reaktionsdauer ab.

Wie Abb. 9 zeigt, ergibt die Berechnung unerwartet enge Verteilungen, während experimentell bisher stets breitere Verteilungen beobachtet wurden. Der Grund hierfür dürfte u.a. darin liegen, daß die Acetylierung zumindest anfänglich he-

[17] A. Sippel u. E. Heim, Kolloid-Z. im Druck.

terogen verläuft, und daß für die Berechnung vereinfachend vorausgesetzt wurde, daß man von einem homogenen Material ausgehe, in dem alle Hydroxylgruppen in bezug auf ihre Substituierbarkeit als gleichwertig betrachtet werden dürfen. Entsprechendes gilt für die Verseifung, da man in der Praxis niemals von einem hundertprozentigen Triacetat ausgehen kann. Trotzdem ist anzunehmen, daß die Breite der von uns berechneten Verteilungen in der richtigen Größenordnung liegt. Für sehr enge Verteilungen spricht die Tatsache, daß eine Fraktionierung des Celluloseacetates nach dem Acetylgehalt schwierig ist.

Wir hoffen, daß diese Ausführungen gezeigt haben, wie sich mit Hilfe unserer neuen Berechnungen verschiedenartige Problemstellungen überraschend gleichartig und mathematisch einfach behandeln lassen. Dies zeigt, daß die gründliche Beschäftigung mit einer speziellen Fragestellung zur Schaffung einer gemeinsamen Grundlage für viele Wissenschaften führen kann.

Die Verfasser sprechen ihren besonderen Dank der Ciba AG. Basel und Wehr/Baden sowie Herrn Dr. A. Comfort, Departement of Zoology, University of London, für die liebenswürdige Überlassung zahlreicher Unterlagen, insbesondere auch eines Bandes der Ciba Foundation Colloquia on Ageing aus.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 199]

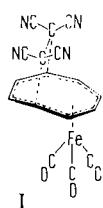
ZUSCHRIFTEN

Neue Reaktionen des Cyclooctatetraen-eisentricarbonyls

Von Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. S. Eichler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

An die beiden reaktionsträgen Doppelbindungen im Cyclooctatetraen-eisentricarbonyl lagert sich Tetracyanäthylen in Benzol (bereits bei Raumtemperatur) zu einem schwerlöslichen, hellgelben 1:1-Addukt (Zers.-P. 176 °C) (I) an [1].



Bestrahlt man Lösungen von $C_8H_8Fe(CO)_3$ in Benzol in Gegenwart überschüssigen Cyclooctatetraens [2], so bildet sich ein gelbes II (F_p 118 °C) neben Spuren von III (F_p 172 °C, Zers.). II und III entstehen auch bei längerer Bestrahlung von $Fe(CO)_5$ im Gemisch mit überschüssigem Cyclooctatetraen [3]. II und III sind als $Fe(CO)_3$ -Komplexe neuartiger C_8H_8 -Dimerer aufzufassen. H^1 -NMR-Spektren machen wahrscheinlich, daß die beiden C_8H_8 -Moleküle über zwei C-C-Bindungen verknüpft sind und daß offenbar eine 1.4-Addition an die beiden freien Doppelbindungen im $C_8H_8Fe(CO)_3$ erfolgte. Das photochemisch addierte Cyclooctatetraen liegt in II vermutlich als Bicyclo(4.2.0)octadien(1.3)- und in III als Cyclooctatrien(1.3.5)-Einheit vor. Bei der Bestrahlung in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ spalten sowohl II als auch III C_6H_6

ab, und es entsteht aus beiden Komplexen ein gelbroter Zweikernkomplex IV der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ (Zers. P. \sim 170 °C).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z 288]

[1] I haben auch A. Davison et al. beschrieben (Chem. and Ind. 1962, 820).

[2] Gefäßen aus Jenaer Glas; Lichtquelle 200 W Hg-Dampflampe.

[3] Bei kurzfristiger Bestrahlung entsteht $C_8H_8Fe(CO)_3$ neben etwas $C_8H_8Fe_2(CO)_6$. M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957.

Darstellung von 5-Aminozuckern und deren Umwandlung in Pyridinderivate

Von Dr. Hans Paulsen

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

5-Aminozucker besitzen wegen der Möglichkeit einer „Oxo-cyclotautomerie“ zu „Piperidinosen“ besonderes Interesse. Das Nitroolefin I lagert leicht Ammoniak an, wobei unter synchroner Acylwanderung ein Gemisch der 5-Acetamido-6-nitro-zucker II und V entsteht, welches an Kieselgel einfach getrennt werden kann. Die Hydrierung von II und V gibt VII und VI, die N-Acylierung von VII und milde Hydrolyse liefert den freien 5.6-Diacetamidozucker VIII, der kristallisiert in der Furanose-Form vorliegt.

Milde Hydrolyse von VII führt unter Abspaltung der Cyclohexyliden-Gruppe primär zum freien Zucker, der stets weiterreagiert unter Spaltung der 5-Acetamido-Gruppe und anschließender spontaner Abspaltung von 3 Mol H_2O und Aromatisierung zum 2-Aminomethyl-5-hydroxypyridin IV. Mit 2n HCl wird VII und VIII direkt in IV umgewandelt. Die Gluco-Verbindung VI ist durch saure Hydrolyse ebenfalls in