

6. Die Wirksamkeit von Hydriertkatalysatoren bei verschiedenen Temperaturen kann man prüfen, indem man in einem Reaktionsrohr am Katalysator hydriert, die Produkte gaschromatographisch trennt und ihre Radioaktivität nach Crackung zu Methan [4] bestimmt.

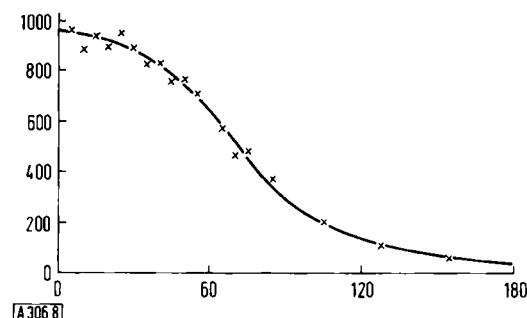


Abb. 8. Verlauf der Assimilation von $^{14}\text{CO}_2$ (Anfangskonzentration 0,913 $\mu\text{C}/\text{ml CO}_2$) durch eine Rebe im geschlossenen Raum. Das Gasgemisch im Reaktionsraum bestand anfänglich aus 13,7 l Luft und 20 ml CO_2 .

Ordinate: Im Reaktionsraum noch vorhandenes $^{14}\text{CO}_2$ [Imp./min·ml]. Abszisse: Zeit [min].

Zusammenfassung

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß man mit Wasserstoff als Träger- und Zählgas unter Beimischung von Methan oder mit Helium/Methan gut reproduzierbare Ergebnisse erhält, wenn die gaschromatographisch getrennten Stoffe in Methan oder CO_2 übergeführt werden. Durch Steigerung der Empfindlichkeit und Genauigkeit der Strahlungsmessung in der Gasphase konnte der Aufwand an markiertem Material vermindert werden. Abgesehen von der damit verbundenen, teilweise erheblichen Kostenersparnis wird auch die Strahlungsbelastung bei biologischen Versuchen geringer. Die vollständige Zersetzung der Analysensubstanz kann durch Strömungsteilung und Messung der Radioaktivität im Neubenschluß vermieden werden.

Herrn Prof. Husfeld danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, die mit Unterstützung des Bundesministeriums für Atomkernenergie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt wurden.

Eingegangen am 11. März 1963 [A 306]

ZUSCHRIFTEN

Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[3.3.2.0^{4.6}]deca-2.7.9-trien (Bullvalen)

Von Dr. Gerhard Schröder

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

W. v. E. Doering und W. R. Roth [1] postulierten und diskutierten kürzlich Tricyclo[3.3.2.0^{4.6}]deca-2.7.9-trien (1), auch Bullvalen genannt. (1) soll optimale Möglichkeiten für schnelle und reversible Valenzisomerisierung zeigen. In der Terminologie von Doering und Roth ist (1) das Molekül mit der idealen fluktuiierenden Struktur.

Bei Untersuchungen über das Verhalten von Cyclooctatetraen im basischen Medium [2] wurden zwei dimere Cyclooctatetraene isoliert, die schon W. O. Jones [3] beschrieben hatte. Die beiden Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ vom $F_p = 53$ und 76°C haben die Strukturen (2) bzw. (3).

(3) nimmt beim Hydrieren 5 Mol Wasserstoff auf und bildet $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ [4], $F_p = 52\text{--}54^\circ\text{C}$. Das UV-Spektrum (3) zeigt ein Maximum bei $282 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2300$) und eine Schulter bei $232 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4600$). Seine Diels-Alder-Addukte (Maleinsäureanhydrid, Fumarsäurediäthylester, Acetylendicarbonsäureester) absorbieren im UV-Spektrum bei $\lambda = 232 \text{ m}\mu$ (Schulter, $\epsilon = 3000\text{--}6000$). Das Acetylendicarbonsäureesteraddukt zerfällt bei ca. 160°C in Phthalsäuredimethylester und $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$

(4) [4], $F_p = 22^\circ\text{C}$. (4) absorbiert im UV-Spektrum wiederum bei $\lambda = 232 \text{ m}\mu$ (Schulter, $\epsilon = 2300$). Hydrierung über Palladium ergibt $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ [4].

Bestrahlt man nun (3) in Äther mit UV-Licht, so entstehen $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (1) [4] (75 %; $F_p = 96^\circ\text{C}$) und Benzol. Über Palladium wird (1) zu $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ [4], $F_p = 180^\circ\text{C}$, hydriert. Durch Umsatz mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -75°C und anschließende Zersetzung mit Methanol entsteht $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ [4], $F_p = 45^\circ\text{C}$. Das NMR-Spektrum macht als Struktur ein Bicyclo[3.3.2]-3.7.9-trien wahrscheinlich. Im UV-Spektrum absorbiert (1) bei $\lambda = 238 \text{ m}\mu$ (Schulter, $\epsilon = 1700$). Das IR-Spektrum ist relativ bandenarm. Der oxydative Abbau mit Ozon bei -75°C in Methanol/Äther und anschließende Reduktion mit NaBH_4 und Veresterung mit Essigsäureanhydrid [5] führen zu $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ [4], $F_p = 58^\circ\text{C}$. IR- und NMR-Spektrum stehen mit der Struktur eines cis-1.2.3-Tris(acetoxymethyl)cyclopropan in Einklang. Die NMR-Spektren von (1), (3), (4) und (5) [6] sind temperaturabhängig. (1) zeigt – als auffallendste Eigenschaft – bei 100°C nur ein scharfes Protonenresonanzsignal bei $\tau = 5,8$. Beim Abkühlen verbreitert sich diese Bande. Schon bei -25°C zeigen sich zwei Bänder, eine zentriert um $\tau = 4,3$ mit der relativen Oberfläche 6, die andere zentriert um $\tau = 7,9$ mit der relativen Oberfläche 4. Weiteres Abkühlen auf -85°C verändert das Spektrum nicht. (1) bildet mit Dichlorcarben ($\text{CHCl}_3/(\text{CH}_3)_3\text{COK}$) ein Monoaddukt $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (5) [4], $F_p = 101^\circ\text{C}$.

(1) zerfällt erst oberhalb 400°C über ein noch nicht identifiziertes Zwischenprodukt in Naphthalin.

Nach vorläufigen Ergebnissen lagert sich (2) bei ca. 100°C in (3) unter gleichzeitiger Bildung von Cyclooctatetraen um.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [Z 537]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Angew. Chem. 75, 27 (1963); Tetrahedron 19, 715 (1963).

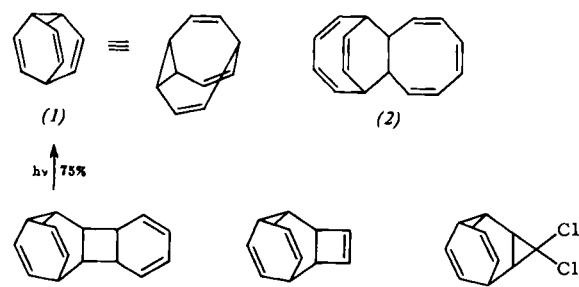
[2] G. Schröder, Angew. Chem. 75, 91 (1963).

[3] W. O. Jones, Chem. and Ind. 1955, 16.

[4] Alle neuen Substanzen erbrachten gute Analysenwerte.

[5] Methode: A. J. Hubert, J. chem. Soc. (London), im Druck.

[6] Über alle temperaturabhängigen NMR-Spektren soll gesondert berichtet werden.



(1) ist Bullvalen, (3), (4) und (5) sind Derivate des Homotropilidens [1].