

Interesse sind dabei die Dimensionen im ungestörten oder  $\Theta$ -Zustand [1]. Im  $\Theta$ -Zustand gilt z. B.

$$[\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} M_v^{0.5} = \Phi (\bar{h}_0^2/M)^{1/2} M_v$$

$h_0$  = Fadenendenabstand,  $\Phi$  = allgemeine Konstante

Da  $K_{\Theta}$  nur noch von den Dimensionen im ungestörten Zustand abhängt, läßt sich über diese Gleichung das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes ( $M_v$ ) ermitteln, vorausgesetzt, daß der Einfluß der Konstitution auf die Dimensionen im ungestörten Zustand bekannt ist.

Untersuchungen an Polymeren mit unsubstituierten Heteroketten (Nylon 6.6 und Polyheptamethylenharnstoff) ergaben unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Valenzwinkel, Bindungsabstände und mittleren Äquivalentgewichte der Kettenglieder ( $m_0$ ) praktisch gleiche Rotationsbehinderungen wie beim Polyäthylen im  $\Theta$ -Zustand. Bei mehreren Polymeren mit C-C-Kette ist die Änderung von  $K_{\Theta}$  mit  $m_0$  geringer als berechnet, was auf zunehmende Aufweitung der ungestörten

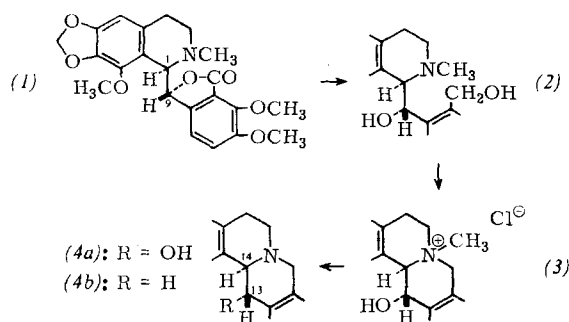
[1] Im  $\Theta$ -Zustand kompensieren sich alle Wechselwirkungseffekte so, daß nicht-ideale Anteile der freien Verdünnungsenthalpien null werden.

Knäuel mit zunehmender Größe der Substituenten hinweist. Unterschiede zwischen Ketten vom Typ  $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$  und  $-\text{CH}_2-\text{CXY}-$  liegen dabei innerhalb der Fehlergrenzen. Die Streuung der Werte um die „mittlere“ Funktion  $K_{\Theta} = f(m_0)$  ist durch den bisher übersehenen Umstand bedingt, daß die  $[\eta]$ -Werte, nach verschiedenen Verfahren bestimmt, sich bis zu 25 % unterscheiden können, vor allem die  $[\eta]$ -Werte für den  $\Theta$ -Zustand. Spezifische Lösungsmittel-Effekte zeigen sich vor allem bei apolaren Polymeren (Polystyrol, Polyisobutylen) in polaren Lösungsmitteln; bei einem gegebenen Polymer können sich die Dimensionen im ungestörten Zustand bis zu 50 % unterscheiden. Solche Lösungsmittel-Effekte sind mindestens zum Teil durch Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gruppen bedingt, wie an Copolymeren von Styrol und Methyl-methacrylat nachgewiesen wurde. Bei polaren Polymeren (Polymethyl-methacrylat, Polyvinylpivalat) sind die Lösungsmittel-Effekte geringer, was im Gegensatz zu den Messungen der Rotationsbehinderungspotentiale bei niedermolekularen Verbindungen steht. Zu diesen Effekten kann die Eigenassoziation der Lösungsmittel und Fällungsmittel beitragen, wodurch sich evtl. der Valenzwinkel bei den Molekülketten stark ändert.

[VB 809]

## RUNDSCHAU

**Die absolute Konfiguration und Stereochemie des Narcotins** (1) klärten A. R. Battersby und H. Spencer auf.  $\alpha$ -Narkotin (1) wurde mit Lithiumalanat zum  $\alpha$ -Diol (2) reduziert, das mit Methansulfonylchlorid in Pyridin das quartäre Tetrahydro-protoberberin (3) ergab. (3) wurde als Chlorid vom Fp = 220 °C isoliert. Durch Pyrolyse entstand daraus die Base (4a), Fp = 161 °C,  $[\alpha]_D = -217^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). (4a) wurde über Palladium-Tierkohle zu (4b) hydriert, Fp = 145 °C,  $[\alpha]_D = -216^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). (4b) gehört zur Gruppe der Tetrahydro-protoberberine, deren absolute Konfiguration bekannt ist [1].

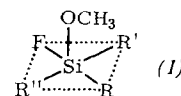


$\beta$ -Narcotin (umgekehrte Konfiguration an C-9) ergab bei der gleichen Behandlung eine Base wie (4a), aber mit umgekehrter Konfiguration an C-13, Fp = 185 °C,  $[\alpha]_D = -298^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). Die IR-Spektren ( $2800 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen, daß beide Basen in der trans-Chinolizidin-Form vorliegen. Aus dem Kernresonanzspektrum und der leichten Umlagerung der „ $\alpha$ -Base“ (4a) in die weniger gespannte „ $\beta$ -Base“ ergibt sich die absolute Konfiguration des in der Natur vorkommenden  $\alpha$ -Narcotins zu 1 R, 9 S. / Tetrahedron Letters 1964, 11 / -W. [Rd 889]

**Den anomalen Verlauf der Reduktion von Cycloalkinen mit Natrium in flüssigem Ammoniak** untersuchten M. Svoboda, J. Sicher und J. Závada am Cyclodecin. Sie fanden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit neben 1–3 % „normales“ trans-Cyclodecen zunehmende Mengen (bis 94 %) „anomal“ cis-Cyclodecen. Außerdem konnten in jeder Phase Spuren Cyclodeca-1.2-dien nachgewiesen werden. Cyclodecin wird durch Natriumamid teilweise in Cyclodeca-1.2-dien um-

gelagert [1], das durch Natrium in flüssigem Ammoniak zu cis-Cyclodecen reduziert wird [2]. Aus der deutlichen Induktionsperiode für die Bildung der cis-Form wird geschlossen, daß sie über eine Allen-Umlagerung entsteht. / Tetrahedron Letters 1964, 15 / -W. [Rd 890]

**Die Racemisierung eines optisch aktiven Fluorsilans** untersuchten L. H. Sommer und P. G. Rodewald. Optisch aktives  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-methyl-fluorsilan ( $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$ ) racemisiert in Pentan- oder tert.-Butanol-Lösung bei Zugabe von Methanol rasch. Die Racemisierung wird nicht durch HF-Spuren verursacht, denn Zugabe von HF verzögert die Reaktion. Auch eine Ionisierung von  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$  unter Bildung von  $\text{F}^-$ -Ionen liegt nicht vor, denn die Racemisierung verläuft in der stark polaren Ameisensäure langsamer als in dem schwach polaren Pentan. Das Methoxyl-Derivat  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$  tritt nicht als Zwischenstufe auf, denn in einem Gemisch von  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$  und  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$  racemisiert nur das erstere. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung bezüglich  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$  und ungefähr vierter Ordnung bezüglich  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Eine Reaktionszwischenstufe, die diesen Beobachtungen gerecht wird, besteht in dem pentakovalenten Anion (1), das durch Addition des (infolge Autoprotolyse im Methanol vorhandenen)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -Ions an  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$  entsteht. Die Wiederabspaltung von  $\text{CH}_3\text{O}^-$  aus (1)

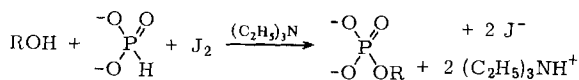


erfolgt sehr viel rascher als die Weiterreaktion zu  $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$  unter Abspaltung von  $\text{F}^-$ , denn die Methoxyl-Verbindung konnte nach Ablauf der zur Racemisierung benötigten Zeit im Reaktionsgemisch nicht gefunden werden. Möglich, aber weniger wahrscheinlich ist auch eine hexakovalente Zwischenstufe. / J. Amer. chem. Soc. 85, 3898 (1963) -Ko. [Rd 851]

**Eine neue Synthese von Monoalkylphosphaten** beschreibt A. J. Kirby. Oxydation von Phosphit-Anion mit Jod im Alkohol als Lösungsmittel gibt quantitativ Monoalkylphosphat. Die reaktionsfähige Zwischenstufe ist vermutlich das Anion  $\text{JPO}_3^{2-}$  oder, weniger wahrscheinlich, monomeres Metaphosphat.

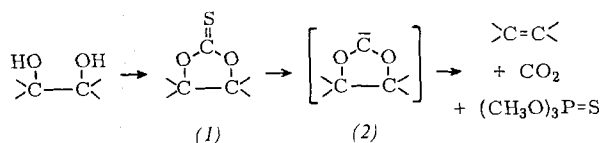
[1] W. R. Moore u. H. R. Ward, J. Amer. chem. Soc. 85, 86 (1963).

[2] D. Devaprabhakara u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 85, 648 (1963).



Ungeeignet sind solche Alkohole, die leicht von Jod oxydiert werden. Zur Phosphorylierung wird in Buten-1,4-diol und Triäthylamin kristalline phosphorige Säure gelöst, festes Jod zugesetzt, die Mischung nach der exothermen Reaktion in Aceton gegossen und das Monophosphat als Dicyclohexylammonium-4-hydroxybut-2-enylphosphat gefällt; Ausbeute 100 %. Die Methode gibt mit den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen und Diolen gute Ergebnisse. / Chem. and Ind. 1963, 1877 / -Ma. [Rd 859]

**Eine neue stereospezifische Olefinsynthese aus 1,2-Diolen** fanden E. J. Corey und R. A. E. Winter. Ein 1,2-Diol wird, z. B. mit Thiocarbonyldiimidazol in siedendem Toluol oder Xylol (30 min), in das cyclische Thioncarbonat (1) übergeführt. (1) spaltet CO<sub>2</sub> und S ab, wenn es mit entschwefelnden Mitteln wie Trimethyl- und Triäthylphosphit im Überschuß erhitzt



wird (70–80 Std., N<sub>2</sub>, unter Rückfluß). Selbst stark substituierte Olefine sind unschwer zu gewinnen. Die Reaktion verläuft vermutlich über das Carben (2). Beispiele: meso-Hydrobenzoin (Thioncarbonat) → cis-Stilben, 92 % Ausbeute; DL-Hydrobenzoin → trans-Stilben, 87 %; cis-Cyclohexan-1,2-diol → cis-Cyclodecen, 84 %; trans-Cyclohexan-1,2-diol → trans-Cyclodecen, 81 %. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2677 (1963) / -Ma. [Rd 860]

**Eine indirekte Bestimmung Hammettscher σ-Konstanten** ist nach M. Charton möglich: Wenn z. B. in XGY X den Substituenten, G das Grundgerüst -H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-CH=CH- und Y die charakteristische Gruppe COOH bedeuten, so kann man G in G<sub>2</sub>G<sub>1</sub> aufteilen und G<sub>2</sub>, den Phenylrest, zum Substituenten X rechnen. Man erhält zwei Hammett-Gleichungen:

$$Q_X = \rho_{G_2G_1} \cdot \sigma_X + Q_{G_2G_1H}$$

sowie

$$Q_{XG_2} = \rho_{G_1} \cdot \sigma_{XG_2} + Q_{G_1H}$$

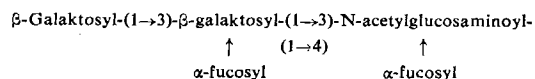
und daraus

$$\sigma_{XG_2} = \frac{\rho_{G_2G_1}}{\rho_{G_1}} \cdot \sigma_X + \frac{Q_{G_2G_1H} - Q_{G_1H}}{\rho_{G_1}} = m\sigma_X + c \quad (1)$$

Kennt man bereits σ-Werte (der Autor zog 67 Substituenten heran!) für Substituentenpaare wie X = CH<sub>3</sub> und XG<sub>2</sub> = H<sub>3</sub>C-NH (weiter z. B. X = OH, NH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>; G<sub>2</sub> = CO, S, O, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), so kann man für Verbindungsklassen mit jeweils gleichem G<sub>2</sub>G<sub>1</sub> m- und c-Mittelwerte berechnen. Es wurden mit (1) für G<sub>2</sub> = O, NH, S und X = F, Cl, Br, J, CN, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SCH<sub>3</sub>, SOCH<sub>3</sub> die σ<sub>para</sub>- und σ<sub>meta</sub>-Konstanten der Substituenten XG<sub>2</sub> berechnet, welche direkt nicht ohne weiteres zugänglich sind. Für G<sub>2</sub> = o-, m- und p-Phenyl sind in (1) alle ρ- und Q-Werte bekannt, so daß m und c unabhängig berechnet werden konnten; die nach beiden Methoden bestimmten m- und c-Werte dieser drei Gruppen stimmen befriedigend überein. / J. org. Chemistry 28, 3121 (1963) / -Jg. [Rd 832]

**Hochaktive Fraktionen, die die determinierenden Gruppen der Blutgruppen-Antigene A, B und H zu enthalten scheinen**, isolierten G. Schiffman, E. A. Kabat und W. Thompson. Sie behandelten die gereinigten Antigene sieben Tage mit 0,2 M

NaOH in 1-proz. NaBH<sub>4</sub> bei Raumtemperatur, dialysierten und chromatographierten auf Papier. Die erhaltenen niedermolekularen Fragmente hemmten die Agglutination von normalem Antigen mit dem spezifischen Antikörper etwa 10- bis 100-mal stärker als es mit den aktivsten bisher isolierten Fraktionen (z. B. α-N-Acetylgalaktosaminoyl-(1 → 3)-β-galaktosyl-(1 → 3)-N-acetylglucosamin) möglich war. Jedes Molekül Antigen (Molekulargewicht ≈ 300000) trägt sehr viele dieser determinanten Gruppen. Die hohe Hemmwirkung, die bis zu 100 % gehen kann, läßt vermuten, daß die gesamte determinante Gruppe des Antigens durch die NaOH/NaBH<sub>4</sub>-Behandlung abgetrennt wurde. Durch stufenweisen enzymatischen Abbau gelangten die Autoren zu einer vorläufigen Formel der B-Determinanten:



Die A-Determinante hätte anstelle des endständigen Galaktosylrestes α-N-Acetylglucosaminoyl-(1 → 3)-, während bei der H-Determinanten die Endgruppe ganz fehlt. / Biochemistry 3, 113, 587 (1964) / -Sch. [Rd 931]

**Den Temperatureinfluß auf die Größe von Komplexen** prüften F. D. Peat, P. J. Proll und L. H. Sutcliffe zwischen 295 und 340 °K an Co<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>(HOAc)<sub>4</sub> und Co<sup>II</sup>(OAc)<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Eisessig. Es gilt die experimentelle Beziehung

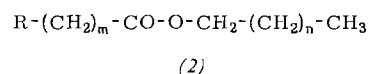
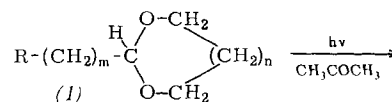
$$\ln K = e^2 z_A z_B / kTDr - D \quad (1)$$

(K = Gleichgewichtskonstante; C = const.; e<sub>zA</sub> und e<sub>zB</sub> = Ladung der Dissoziationspartner; D = makroskopische Dielektrizitätskonstante; r = Radius des Übergangszustands ≈ Summe der Ionenradien der Partner). - K wird optisch bestimmt, so daß Gl. (1) eine lineare Beziehung zwischen T und r liefert. Nimmt man die Komplexe als kugelsymmetrisch und die Acetat-Co-Bindung als nur in der Grundfrequenz ν schwingend an (ν ist eine freie Variable; ν ≈ 200 cm<sup>-1</sup> für A<sub>1g</sub>), so kann man quantenmechanisch eine T-r-Abhängigkeit (2) berechnen, die sich mit der experimentellen (1) ausgezeichnet deckt. (Da r<sub>0</sub> unbekannt ist, kann (2) bis zur möglichst guten Deckung mit (1) verschoben werden).

$$r_T = r_0 + \sqrt{\frac{2}{d_T^2}} \quad (2)$$

(r<sub>0</sub>, r<sub>T</sub> = Radius des Komplexes bei 0 °K bzw. T °K; d<sub>T</sub><sup>2</sup> = [1 + 2e<sup>-2hν/kT</sup> / (1 - 2e<sup>-hν/kT</sup>)] / 2 γ = mittleres Verschiebungsquadrat; γ = 4π<sup>2</sup>ν/h). / J. inorg. nuclear Chem. 25, 1491 (1963) / -Jg. [Rd 881]

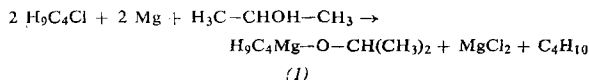
**Cyclische Acetale lagern sich photochemisch in Carbonsäureester um**, wie D. Elad und R. D. Youssefyeah fanden. Man bestrahlt (1) 20 bis 40 Std. mit einer Hg-Lampe und erhält in Aceton/tert. Butanol (2) in ca. 30- bis 50-proz. Ausbeute.



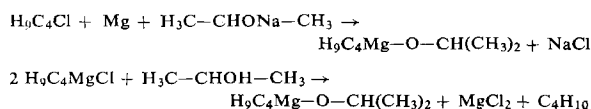
$$n = 0, 1; m = 1, 2, 4, 6, 8; R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$$

Primär wird das tertiäre Wasserstoffatom in (1) radikalisch abgespalten, wobei offenbar photoaktiviertes Aceton eine wichtige Rolle spielt. Nach Spaltung einer CH<sub>2</sub>-O-Bindung wird auf das entstandene organische Radikal wieder ein Wasserstoffatom übertragen. / Tetrahedron Letters 1963, 2189 / -Jg. [Rd 831]

**Die Herstellung von n-Butylmagnesiumisopropoxyd (1) und Alkoxyd-Analogen von Grignard-Reagentien** beschreiben D. Bryce-Smith und B. J. Wakefield. 3 g-Atom Mg-Pulver werden in siedendem Methylcyclohexan mit 1 Mol 1-Chlorbutan und 1 Mol Isopropanol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird 2 Std. mit 1 Mol 1-Chlorbutan auf 100°C erhitzt.

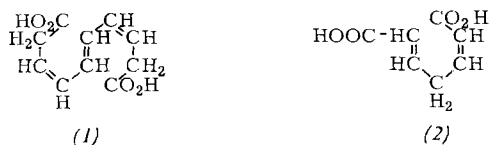


Nach Filtration und Abdestillation bis 150°C/1 Torr hinterbleibt (1) als fast nichtflüchtiges Öl. (1) ist in Methylcyclohexan, Benzol und Äther gut löslich, reagiert mit Michlers Keton, gibt mit CO<sub>2</sub> n-Valeriansäure, mit Benzoylchlorid vorwiegend Isopropylbenzoat und wenig Valerophenon. Wie (1) können auch Alkylmagnesium-tert.butoxyde und n-Alkyl-Derivate hergestellt werden. Lösungen von (1) wurden ferner wie folgt gewonnen:



Proc. chem. Soc. (London) 1963, 376 / -Ma. [Rd 869]

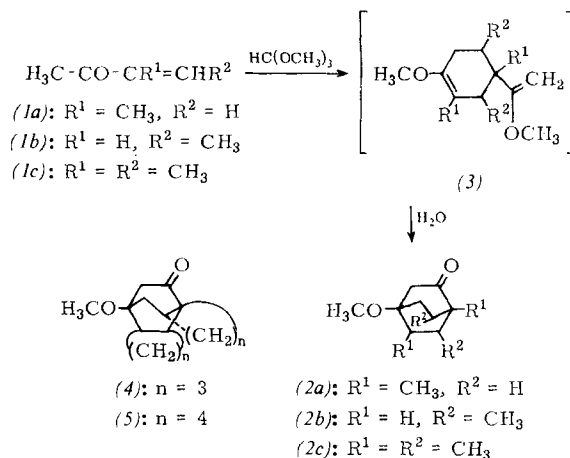
**Eine neue Cyclisierungsreaktion von 2.5- und 3.5-Diencarbon-säuren zu Phenolen** teilen G. P. Chiusoli und G. Agnès mit. So entstehen Arylacetate aus ω-Alkylhexadiensäuren beim Kochen mit basischen Katalysatoren, wie Na- oder K-Acetat in Acetanhydrid/Essigsäure. Beispiele: Hepta-2.5- oder -3.5-diensäure → o-Kresol, 65 % Ausbeute; 6-Phenylhexa-2.5- oder -3.5-diensäure → 2-Hydroxybiphenyl, 70 %. Säure (1) erleidet doppelte Cyclisierung zu 1.5-Dihydroxynaphthalin,



69 %. In Gegenwart einer endständigen COOH-Gruppe, wie in der Pentadiencarbonsäure (2), tritt auch mit sauren Katalysatoren Cyclisierung ein; (2) → Acetylsalicylsäure, 61 % (basisch) und 87 % (sauer). / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 310 / -Ma. [Rd 870]

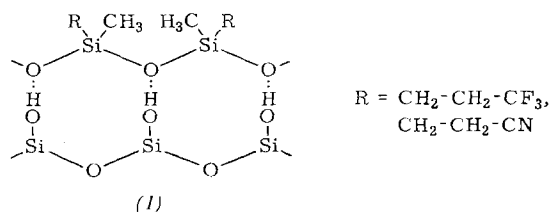
**Eine Methode zur titrimetrischen Al-Bestimmung** entwickelten K. E. Burke und C. M. Davis. Aluminium (bis ca. 5 %) in Spezialstählen, Monel-Metall, Mn-Bronzen, Ni- und Cu-Legierungen kann in mg-Mengen als 1.2-Cyclohexylen-dinitrilo-tetraessigsäure-Chelat nachgewiesen werden (mittlerer absoluter Fehler: 0,02 %). Diese Methode ist allen gravimetrischen, potentiometrischen und anderen titrimetrischen Methoden (über Fluorid- oder Äthylendiamin-tetraessigsäure-Komplexe) überlegen, vor allem im Zeitaufwand. Nach Lösen der Metallprobe in oxydierenden Säuren kann man Fe, Ni, Cr und andere Metalle an einer Hg-Tropfenelektrode elektrolytisch abscheiden; mit HClO<sub>4</sub> werden MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und Seltene-Erd-Oxyde abgetrennt. Die besonders störenden Mn-, Ti- und Zr-Ionen werden (gleichzeitig mit As, Au, Fe, Ga, Hg, In, Mo, Nb, Os, Sc, Sn, Th und W) aus HCl-haliger wäßriger Lösung mit einer Tri-n-octylphosphinoxid/Cyclohexan-Lösung extrahiert. Die salzsaure wäßrige Lösung wird nach Zugabe eines 1.2-Cyclohexylen-dinitrilo-tetraessigsäure-Überschusses mit Hexamethylentetramin auf pH = 5,5 bis 6 gepuffert und mit etwas Xylenol-Orange als Indikator versetzt; mit einer Zinksalz-Standardlösung wird der 1.2-Cyclohexylen-dinitrilo-tetraessigsäure-Überschuß zurücktitriert. / Analytic. Chem. 36, 172 (1964) / -Jg. [Rd 882]

**Eine einfache Synthese des Bicyclo[2.2.2]octan-Systems** fanden K. Morita und Z. Suzuki. Einige Methyl-vinyl-ketone bilden das System mit Orthoameisensäuremethylester in säurekatalysierter Reaktion. Beim siebenstündigen Erhitzen von 3-Methyl-3-buten-2-on (1a) mit Orthoameisensäuremethylester (Katalysator Orthophosphorsäure) hinterbleibt



ein Rückstand, der nach Hydrolyse 4-Methoxy-1.5-dimethyl-bicyclo[2.2.2]octan-2-on (2a) in 72 %<sup>1</sup> Ausbeute liefert (Kp = 114–116°C/12 Torr). Analog entstehen (2b), Kp = 94 bis 95°C/5 Torr, und (2c), Kp = 113–116°C/3 Torr. Intermediär bildet sich die Verbindung (3). IR- und NMR-Spektren dienten zum Beweis der Strukturen. (2a)–(2c) waren stereochemisch einheitlich, während von (4) und (5) je zwei Stereoisomere gefunden wurden. / Tetrahedron Letters 1964, 263 / -Kr. [Rd 886]

**Die Trenneigenschaften gaschromatographisch wirksamer Flüssigphasen in Abhängigkeit von der Temperatur** untersuchten Chiadao Chen und D. Gacke. Besitzt die auf Silicaten wie Diatomiten und Celiten haftende aktive Flüssigphase sperrige polare Seitengruppen (z. B. 1.1.1-Trifluorpropyl-methylsiloxan-, Dimethylsiloxan-, Neopentylglykoladipat- und 1-Cyanäthyl-methylsiloxan-Polymere), so sind diese bei normalen Arbeitstemperaturen (bis ca. 140°C), aus sterischen Gründen und der H-Brücken wegen, gemäß (1) orientiert. Erhitzt man kurz auf etwas über 200°C, so scheinen H-Brücken aufzubrechen und Seitengruppen nach innen gedreht zu werden. Dies äußert sich – wenn man die aktive Flüssigphase rasch



auf normale Arbeitstemperatur abkühlt – in einer Verkürzung der Retentionszeiten für polare Substanzen (z. B. trans-Methylnonitrat) und einer Änderung der Retentionszeit-Verhältnisse. Die Retentionszeit-Verhältnisse von n-Paraffinen (z. B. Octadecan) ändern sich dagegen nicht. Nach einigen Stunden bei normaler Betriebstemperatur werden die Retentionszeiten wieder die gleichen wie bei der thermisch nicht vorbehandelten Säule, d. h. die Flüssigphase geht wieder in den höheren Ordnungszustand (1) über (kovalente Bindungen scheinen beim Erhitzen also nicht aufzubrechen). Die oben aufgezählten Flüssigphasen wurden zur Trennung von Fettsäuren und Steroiden eingesetzt. / Analytic. Chem. 36, 72 (1964) / -Jg. [Rd 885]