

Die Struktur (1) wurde durch Röntgenanalyse bestätigt [3]. Die Verbindung kristallisiert in violetten Nadeln, $F_p = 234^\circ\text{C}$ (Zers.), λ_{max} (in Methanol) = 241 m μ ($\log \epsilon = 4,38$), 320 m μ (3,95), 480 m μ (4,44). Das Dipolmoment in Benzol bei 25°C beträgt 5,20 D. Es spricht für eine beträchtliche π -Elektronenverschiebung aus dem siebengliedrigen in den fünfgliedrigen Ring und damit für eine stark polare Struktur. Substrahiert man die Dipolmomente der vier Chloratome ($-1,1\text{D}$) [4], so erhält man für 7,8-Benzosesquifulvalen (2) ein Dipolmoment von 4,1 D. Dieses theoretische Dipolmoment ist das größte bisher für Kohlenwasserstoffe ermittelte.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 903]

[1] Tohoku Local Meeting of the Chemical Society of Japan (Morioka), am 24. September 1964.

[2] Y. Kitahara, I. Murata, M. Funamizu u. T. Asano, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1399 (1964).

[3] Y. Ogawa, T. Ashida, Y. Sasada u. M. Kakudo, unveröffentlichte Versuche.

[4] Dieser Wert ergibt sich aus dem Dipolmoment von Cyclopentadien ($\mu_{\text{gef}} = 0,45\text{ D}$) und dessen Tetrachlorderivat ($\mu_{\text{gef}} = 1,55\text{ D}$).

Synthese von Dicyanmethylen- und Äthoxycarbonylcyanmethylen-phenalen

Von Doz. Dr. H. Prinzbach und
Dipl.-Chem. V. Freudenberger

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/BrsG.

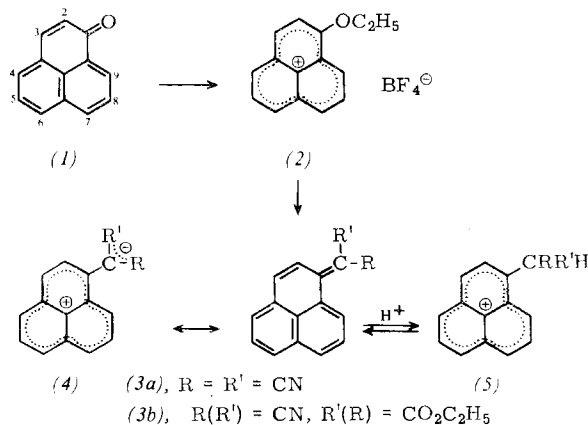
Methylen-phenalen (3), $R = R' = \text{H}$ („Phenafulven“), ist gleich seinen Vinylogen Heptafulven und Triäfulven dadurch ausgezeichnet, daß der dipolaren Grenzstruktur (4) bei der quantenmechanischen Beschreibung des Grundzustandes Gewicht zugemessen wird. Erste stabile Derivate von (3) haben wir auf zwei Wegen synthetisiert:

1. Phenalen-1-on (1) [1] wird in CH_2Cl_2 bei 40°C mit der äquimolaren Menge Triäthylxoniumfluoroborat (2) alkyliert, $F_p = 170\text{--}171^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{max} in $\text{CH}_3\text{CN} = 408\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14400$); NMR in CH_3NO_2 : 8,18 τ [T; CH_3]; 5,0 [Q; CH_2]; 2,30 [H(2); D; J 23 = 9,3 Hz]; 2,1–1,0 [H(3)–H(8); M]; 0,96 [H(9); Q; J 98 = 7,5 Hz]; die UV- und NMR-Spektren entsprechen weitgehend denen des in CF_3COOH protonierten (1). Unter Eliminierung von Äthanol setzt sich (2) mit dem Natriumsalz des Malonsäuredinitrils oder des Cyanessigesters in Tetrahydrofuran bei 20°C zu (3a) bzw. (3b) um.

(3a): violettrote Nadeln, $F_p = 236^\circ\text{C}$, IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1577, 1626 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ bei 2208 cm^{-1} ; NMR in $[\text{D}_6]\text{-Dime-thylsulfoxid}$: 2,64 τ [H(2); D; J 23 = 9,0 Hz]; 2,3–1,5 [H(3)–H(8); M]; 0,78 [H(9); Q; J 98 = 7,5 Hz]; λ_{max} in Isooctan = 451 m μ , in Acetonitril = 472 ($\epsilon = 18800$), in Äthanol

= 476 (19000). Wie die NMR- und UV-Spektren zeigen, wird (3a) in Analogie zum 8,8-Dicyanheptafulven [2] und zu den 4,4-Dicyantriafulvenen [3] in CF_3COOH nicht nachweisbar protoniert.

(3b) (als Isomerenmisch, ca. 1:1): dunkelrote Nadeln, $F_p = 135\text{--}137^\circ\text{C}$; IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1570, 1626 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 1695 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ bei 2193 cm^{-1} ; NMR in CDCl_3 : 8,59; 8,53 τ [T; CH_3]; 5,89; 5,65 [Q; CH_2]; 2,9–1,9 [H(2)–H(8); M]; 0,76 [H(9); D; J 98 = 7,5 Hz]; λ_{max} in Isooctan = 463



m μ ; in Acetonitril = 482 ($\epsilon = 11900$); in Äthanol = 492 (11400). Verglichen mit (3a) ist (3b) eine stärkere Base, in CF_3COOH liegt das Gleichgewicht (3) \rightleftharpoons (5) weitgehend auf Seiten der konjugierten Säure (5) [UV-Spektrum].

2. In sehr mäßigen Ausbeuten sind (3a) und (3b) auch durch direkte Kondensation von (1) mit Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigester in Essigsäureanhydrid bei 100°C zugänglich. Die aus den NMR-Daten abgeschätzte Verteilung der π -Elektronendichte in (3a) und (3b) weist auf eine Polarisierung der Molekeln im Sinne von (4) hin.

Eingegangen am 14. Januar [Z 909]

[1] G. Lock u. G. Gergely, Chem. Ber. 77, 461 (1944).

[2] K. Hafner, H. W. Riedel u. H. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 (1963); H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg, 1962.

[3] E. D. Bergmann u. I. Agranat, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964); A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 86, 3587 (1964).

Thermische Spaltung von Cycloalkylestern zu Cycloalkanonen

Von Ing. Hansdieter Hofmann [*]

Forschungslaboratorien der H. J. Zimmer AG.,
Frankfurt/Main

Cycloalkylester werden bei $330\text{--}450^\circ\text{C}$ an dehydrierend wirkenden Katalysatoren in guter Ausbeute zu den entsprechenden Cycloalkanonen gespalten. Als Nebenprodukte entstehen Cycloalkanole und Cycloalkene. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird überwiegend vom Acylrest bestimmt und nimmt in folgender Reihe ab:

Formyl \gg Acetyl $>$ Propionyl $>$ Butyryl, Valeryl

Cycloalkylester	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Umsatz [%]	Cycloalkanon (Ausb. [%])	Cycloalkan (Ausb. [%])
Cyclopentylacetat	400	76,1	Cyclopentanon (65,5)	Cyclopenten (1a)
Cyclohexylformiat	400	99,7	Cyclohexanon (77,4)	Cyclohexen (0,8)
Cyclohexylacetat	400	82,6	Cyclohexanon (50,3)	Cyclohexen (20,8)
Cyclohexylvaleriat	420	76,6	Cyclohexanon (42,9)	Cyclohexen (50,7)
Cycloheptylacetat	410	94,6	Cycloheptanon (49,2)	Cyclohepten (33)
Cyclododecylformiat	420	97,2	Cyclododecanon (71,6)	Cyclododecen (1a)
Cyclohexylformiat [b]	400	100	Cyclohexanon (Spuren)	Cyclohexen (97,3)
Cyclohexylformiat [c]	410	5		Cyclohexen (2,5)

[a] Ausbeute nicht bestimmt.

[b] Katalysator: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[c] Katalysator: Glas-Raschigringe.

Mit Wasserstoff als „Kreisgas“ ist die Ausbeute an Cycloalkanon um 8–20 % höher. Als Katalysator wurde Zinkoxyd mit 6,7 % CaO , 4,5 % Al_2O_3 und 1,6 % Cr_2O_3 verwendet.

[*] Unter Mitarbeit von G. Forberger, St. Janacek u. F. Langohr.

Auch Cyclohexylester enthaltende Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemische, wie sie z. B. bei der Luftoxydation von Cyclohexanon anfallen, können nach diesem Verfahren zu Cyclohexanon dehydriert werden. Ein Gemisch aus 64,3 % Cyclohexanol, 28,3 % Cyclohexanon und 2,7 % Cyclohexylester (berechnet als Cyclohexylacetat) wurde bei 370 °C umgesetzt. Der Umsatz an Cyclohexanol und Cyclohexylester betrug 80,3 %. Die Cyclohexanon-Ausbeute, bezogen auf das durchgesetzte Gemisch, lag bei 97,8 Mol-%. Außerdem entstanden 0,36 Mol-% Cyclohexen. Der Restgehalt an Cyclohexylester (berechnet als Cyclohexylacetat) betrug 0,3 %.

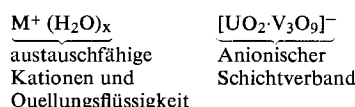
Eingegangen am 1. Februar, ergänzt am 15. Februar 1965 [Z 918]

Uvanit, ein Uranylvanadat mit Schichtstruktur und innerkristallinem Quellungsvermögen

Von Prof. Dr. Armin Weiss und Dipl.-Chem. K. J. Hilke

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Uvanit [1] ist ein seltenes, erdiges Mineral, dessen Strukturformel als



zu schreiben ist. Ob ein Teil des Wassers an das Trimetavanadat-Ion gebunden ist, konnte noch nicht sicher entschieden werden. Bei der in der Literatur [2] angegebenen Formel wurden die austauschfähigen Kationen als Verunreinigung vernachlässigt. Der anionische Schichtverband ist trigonal gebaut, mit einer Basiskante von 6,87 Å. Alkalische wässrige Lösungen zerstören ihn. Die Elementarzelle enthält nur eine Formeleinheit.

Die Kationen M^+ lassen sich gegen beliebige andere Kationen, auch primäre oder quartäre Alkylammonium-Ionen, austauschen. Die Menge beträgt ca. 177 mval pro 100 g des bei 110 °C getrockneten Minerals. Der Gehalt an Quellungs-

Trennung des 2-Hydroxypyridin-N-oxyd-Silicium-Komplexes in optische Antipoden — ein Beweis für die oktaedrische Koordination am Silicium

Von Dr. D. R. Harvey und Prof. Dr. Armin Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Es gelang, die oktaedrische Koordination des Sauerstoffs um das Siliciumatom im Komplex mit 2-Hydroxypyridin-N-oxyd (HPNO) [1] durch die teilweise Aufspaltung in optische Antipoden zu beweisen. Die Spaltung gelang mit (–)-Dinatrium-dibenzoyl-L-tartrat (Na_2BT). Das (–)- $[\text{Si}(\text{PNO})_3]\text{HBT}$ erwies sich als schwerer löslich als sein Diastereoisomeres und schied sich bevorzugt aus der wässrigen Lösung aus. Die gesättigte wässrige Lösung des schwerlöslichen Diastereomeren ergab eine negative Drehung, die bei der Zersetzung des Komplexes auf einen konstanten, schwach negativen Wert absank, der dem Gehalt an (–)-Monohydrogen-dibenzoyl-L-tartrat-Anionen entsprach. Das Filtrat der Fällungsreaktion zeigte eine hohe positive Drehung, die bei pH = 1,8 bis 1,9 und 25 °C nach einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von ca. 70 min abklingt.

2-Hydroxypyridin-N-oxyd erinnert somit an Acetylaceton, das ebenfalls einen kationischen Komplex mit einer oktaedrischen Koordination um das Siliciumatom liefert [2]. Während jedoch HPNO den Komplex mit Kieselsäure sogar in wässriger Lösung bildet, reagiert Acetylaceton im wässrigen Milieu nicht.

Wie Acetylaceton bildet HPNO auch mit anderen Elementen Komplexe, z. B. $\text{Al}(\text{PNO})_3$, $\text{Fe}(\text{PNO})_3$ oder $[\text{Sn}(\text{PNO})_3]_2\text{SnCl}_6$ (vgl. auch [3, 4]).

Eingegangen am 17. Februar 1965 [Z 920]

[1] A. Weiss u. D. R. Harvey, Angew. Chem. 76, 818 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 698 (1964).

[2] S. K. Dhar, V. Doron u. S. Kirschner, J. Amer. chem. Soc. 81, 6372 (1959).

[3] G. T. Newbold u. F. S. Spring, J. chem. Soc. (London) 1948, 1864; E. Shaw, J. Amer. chem. Soc. 71, 67 (1949).

[4] A. Albert, C. W. Rees u. A. J. H. Tomlinson, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 819 (1956).

M^+	H_2O	Schichtabstand [Å] unter				n-Alkylamin mit gleicher C-Zahl wie Kation
		Äthylen-glykol	Nitro-äthan	n-Octanol	n-Decanol	
Li^+	14,8	11,1	keine Quellung			mit beliebigen n-Alkylaminen uneinheitliche Abstände. Bei Gegenwart von H_2O partieller Ionenaustausch.
Na^+	13,3	9,6				
Mg^{2+}	15,0	12,6				
UO_2^{2+}	15,1	13,6				
$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+$	nicht sicher zu messen	22,2	23,8	26,8	32,3	28,6
$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3^+$		24,1	25,0	28,4	33,8	33,1
$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$		26,0	26,6	30,2	35,6	40,0
$\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3^+$		27,3	28,1	32,0	37,4	45,7
$\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+$	messen	32,2	30,3	34,1	40,0	54,0
$\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$		30,3	31,0	35,1	41,8	—

wasser und damit auch die Schichtabstände werden vom Wasserdampf-Partialdruck und von der Art der austauschfähig gebundenen Kationen beeinflusst. Mit Alkylammonium-Ionen tritt eine Quellung auch mit vielen polaren organischen Lösungsmitteln auf (Tabelle). Die Basiskantenlänge bleibt unverändert.

Die Röntgendiagramme liefern nur hk-Banden, die zu größeren Beugungswinkeln hin ausgeschwänzt sind (Kreuzgitterinterferenzen), und (001)-Interferenzen.

Eingegangen am 21. Januar 1965 [Z 901]

[1] Das untersuchte Präparat wurde uns freundlicherweise vom US National Museum, Washington, Smithsonian Institute, zur Verfügung gestellt. Es ist dort unter der Katalog-Nr. 102765 registriert.

[2] F. L. Hess u. W. T. Schaller, Washington Acad. Sci. J. 4, 576 (1914).

Synthese von Cyclo-tri-L-prolyl, einem Cyclo-tripeptid mit neungliedrigem Ring [1]

Von Priv.-Doz. Dr. M. Rothe und Dipl. Chem. K.-D. Steffen, mitbearbeitet von Dr. Ilse Rothe

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Die Synthese von Cyclo-tripeptiden ist bisher nicht gelungen, da lineare Tripeptide beim Ringschluß unter Dimerisierung in Cyclo-hexapeptide mit spannungsfreiem, 18-gliedrigem Ring übergehen.

Wir erhielten bei der Cyclisierung von Tri-L-prolin [Halbhydrat, $\text{Fp} = 125\text{--}130^\circ\text{C}$ (Zers.)] nach der p-Nitrophenylester- oder Phosphit-Methode [2] bei gleichzeitiger Anwendung des Verdünnungsprinzips mit 88 % Ausbeute das gut kristallisierte, sublimierbare Cyclo-tri-L-prolyl in dünn-schichtchromatogra-