

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 %.

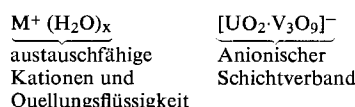
Eingegangen am 1. Februar, ergänzt am 15. Februar 1965 [Z 918]

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-

phisch und analytisch reiner Form [Fp = 338 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = +48,5^\circ$ ($c = 0,48$ in CH_3OH)]. Die Ringgröße ergibt sich aus der leichten Partialhydrolyse mit 0,1 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (5 min, 100 °C) zu Prolin, Diprolin und Triprolin sowie durch Molgewichtsbestimmung (ber. 291; kryoskopisch nach *Rast* im Lactam der Hexahydro-p-aminobenzoesäure gef. 293, massenspektroskopisch 291 [3]).

Dagegen liefert L-Prolyl-L-prolyl-glycin nach beiden Ringschlußmethoden nur das Cyclo-hexapeptid [Trihydrat, Fp = 242 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = -140,0^\circ$ ($c = 0,57$ in H_2O); Ausbeute 21 %]. Sein IR-Spektrum zeigt die Amid-II-Bande bei 1550 cm^{-1} als Indiz für die trans-Amidbindungen des 18-gliedrigen Ringes. Das Partialhydrolysat enthält lineare Hexapeptide, Molgewicht 502 (massenspektroskopisch), ber. 502.

Eingegangen am 11. Februar 1965 [Z 916]

[1] XI. Mitteilung über Cyclische Peptide. — X. Mitteilung: M. Rothe et al., Angew. Chem. 75, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).

[2] M. Rothe et al., Angew. Chem. 71, 6700 (1959).

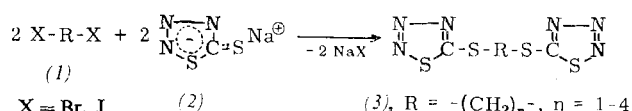
[3] Gemessen von Dr. Rehling, Frankfurt/M.-Höchst.

Bis-[(1.2.3.4-thiatriazol-5-yl)-thio]-Verbindungen mit Brisanzeigenschaften

Von Dr. K. Pilgram und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.,
Schloß Birlinghoven/Siegbereich

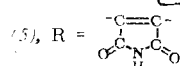
α,ω -Dihalogenalkane (1) reagieren mit dem aus Schwefelkohlenstoff und Natriumazid leicht zugänglichen Natrium-1.2.3.4-thiatriazol-5-thiolat (2) [1] in Aceton/ H_2O (3:1) innerhalb mehrerer Stunden bei ca. 10 °C unter Bildung von



X = Br, J (2)

(3)		
n	Ausb. [%]	Fp [a] [°C]
1	89,0	82 [b], 99
2	28,3	92
3	22,6	85
4	20,9	75

(4), R = $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$



[a] Unter Zersetzung.

[b] Stickstoff entweicht, ohne daß die Probe schmilzt.

α,ω -Bis-[(1.2.3.4-thiatriazol-5-yl)-thio]-alkanen (3). Die Thermolyse von (3) zwischen 50 und 75 °C in inerten Lösungsmitteln liefert neben Stickstoff und Schwefel α,ω -Bis-(thiocyanato)-alkane (6) (IR-Absorption bei $4,6\ \mu$). Die Bildung von Isothiocyanaten wurde nicht beobachtet.



1.4-Bis-(jodmethyl)-cyclohexan (Fp = 76–77 °C) setzt sich mit (2) analog unter Bildung von (4) [2] um [Ausbeute 39,9 %, Fp = 92 °C (Zers.)]. Bereits bei -15 bis -10°C reagiert Dichlormaleinimid mit (2) in wäßrigem Aceton zu (5) [Ausbeute 58 %, Fp = 92 °C (Zers.)]. Die Strukturen von (3), (4) und (5) wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Thermolyse bestätigt. Die Verbindungen (3) und (5) sind bei Raumtemperatur beständig, zersetzen sich jedoch auf Schlag brisant mit lautem, hellem Knall. Bei der Schmelzpunktbestimmung im Büchi-Apparat wird der Zersetzungspunkt oft durch einen hellen Knall angezeigt.

Eingegangen am 16. Februar 1965 [Z 919]

[1] L. F. Audrieth, Chem. Reviews 15, 169 (1934); dort weitere Literaturhinweise.

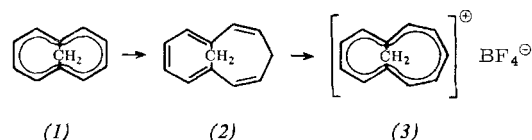
[2] Die Stereochemie der Verbindung wurde nicht untersucht.

Synthese des Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylum-Ions, eines Carboniumions mit 10 π -Elektronen

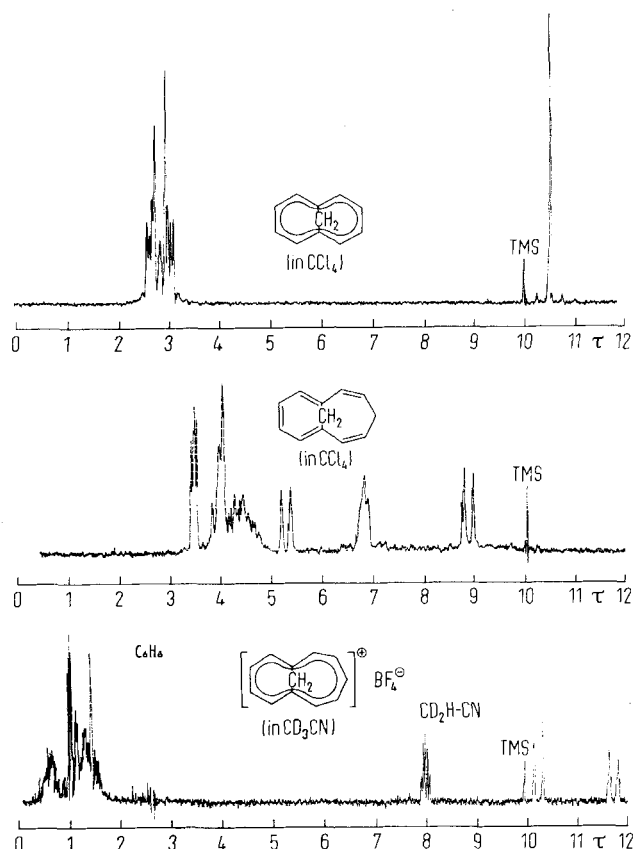
Von Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. Hoffmann
und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Erkenntnis, daß 1.6-Methanocyclodecapentaen (1) [1] ein weitgehend delokalisiertes 10- π -Elektronensystem besitzt, läßt die Existenz des Carboniumions (3) [2] erwarten. Für die Synthese von (3) bietet die Umwandlung von Benzol in das Tropylium-Ion über Norcaradien und Cycloheptatrien das Vorbild.



(1) liefert bei der Umsetzung mit Diazomethan in Gegenwart von CuCl das intensiv gelbe Olefin (2), das möglicherweise im Gemisch mit Doppelbindungsisomeren vorliegt. [(2): Kp = 98 °C/1 Torr, $n_D^{20} = 1,6375$, λ_{max} (in Cyclohexan) = 215 m μ ($\epsilon = 17500$), 250 (13300), 335 (3500)]. Die Umwandlung von (1) in (2) geht aus den NMR-Spektren hervor (siehe Abbildung): Infolge Verlusts der cyclischen Konjugation verschieben sich die Resonanzsignale der Vinylprotonen von 2,3–3,2 nach 3,3–4,7 τ , während die Absorption der Brückenprotonen von 10,5 nach 5,3 und 8,8 τ rückt (ursprünglich Singulett, nunmehr AB-System mit $J = 11\text{ Hz}$). Die verbleibende Signalgruppe im Spektrum von (2) bei 6,2–7,2 τ kommt den CH_2 -Protonen im C_{11} -Perimeter zu.



Setzt man (2) mit Triphenylmethylfluoroborat [3] in Acetonitril um, so entsteht unter Hydridübertragung ein beständiges, aus Eisessig in gelborangen Nadeln kristallisierendes Salz der Formel $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}]^+\text{BF}_4^-$ [4], Fp = 185 °C (Zers.), λ_{max} (in 60-proz. H_2SO_4) = 272 m μ ($\epsilon = 31600$), 302 (51800), 320 (14100), 385 (2300), 423 (4000). Die dieser