

äthylester überführen, welcher  $\alpha$ -Konfiguration besitzt und nicht für Ringschlußreaktionen zu Chinuclidinderivaten brauchbar ist. N-Acetyl-pseudopelletierin liefert die Dicyanmethylen-Verbindung in nur 14-proz. Ausbeute, was auf die verringerte Reaktionsfähigkeit am C-3 infolge sterischer Effekte hindeutet.

1.2.6-Trimethyl-4-piperidon wird wie Nortropinon über die entsprechenden Zwischenstufen in 1.2.6-Trimethylpiperidin-4-ylmalonester oder -essigsäureäthylester übergeführt. Das über den entsprechenden Alkohol erhältliche 1.2.6-Trimethylpiperidin-4-yläthylchlorid cyclisiert zum 1.2.6-Trimethyl-chinuclidinium-Salz. [VB 915]

### Neues zur Kochschen Carbonsäuresynthese

K. E. Möller, Mülheim/Ruhr

GDCh-Ortsverband Marl/Kr. Recklinghausen,  
am 3. März 1965

Die Anlagerung von CO und  $\text{CH}_3\text{OH}$  an cyclische Monolefine in Gegenwart von  $\text{H}[\text{BF}_3 \cdot \text{OCH}_3]$  als Katalysator [1] führt im Fall des Cyclooctens, Cyclononens und Cyclodecens nicht zu den zu erwartenden Methylestern der sekundären Cycloalkancarbonsäuren. Es entstehen vielmehr unter Ringverengung die Methylester der tertiären 1-Alkyl-cycloalkancarbonsäuren. Das bei der protonen-katalysierten Reaktion zunächst entstehende sekundäre Cycloalkyl-Kation isomerisiert demnach zu tertiären Alkyl-cycloalkyl-Kationen, bevor es mit CO reagiert. Da die Stabilität tertiärer Carboonium-Ionen im Vergleich zu der sekundärer Carboonium-Ionen größer ist, sollte die von 1-Methylcycloalkenen ausgehende Kochsche Carbonsäuresynthese unter Erhalt des Ringsystems zu tertiären 1-Methyl-cycloalkancarbonsäuren führen. Es wurden daher alle 1-Methylcycloalkene von 1-Methylclobuten bis zum 1-Methylcyclododecen bei einem CO-Druck von 150 atm und 15 °C in Gegenwart von  $\text{H}[\text{BF}_3 \cdot \text{OCH}_3]$  umgesetzt. In allen Fällen entstanden die Methylester der erwarteten 1-Methylcycloalkancarbonsäuren. Nach der nur 10-proz. Ausbeute an 1-Methylcyclonan-carbonsäure-methylester im Isomergemisch zu schließen, besitzt der 9-Ring unter den genannten Bedingungen offensichtlich die geringste Stabilität; es folgen der 8-Ring und der 7-Ring mit 50- bzw. 60-proz. Ausbeute. Alle anderen Methylcycloalkene reagieren ausschließlich oder mindestens zu über 90 % zu den 1-Methyl-cycloalkancarbonsäure-methylestern. [VB 921]

### Zur Chemie amphoterer Oxyde

R. Hoppe, Münster

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg,  
am 17. Dezember 1964 in Tübingen

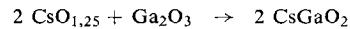
Amphotere Metalloxyde können sowohl mit „sauren“ Nicht-malloxyden [z. B.:  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 = \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ] wie auch mit „basischen“ Metalloxyden [z. B.:  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2 \text{NaTiO}_2$ ] reagieren. Über diejenigen ternären Oxyde der Alkalimetalle, die wie  $\text{NaTiO}_2$  in diese Gruppe von Verbindungen gehören, ist man noch immer unzureichend unterrichtet.

Zahlreiche neue Oxyde wurden dargestellt, die nach ihrer Kristallstruktur Übergänge zwischen den Grenztypen „Mischoxyd“ und „Oxokomplex“ darstellen. Von diesen seien hier besonders erwähnt [\*]:

[1] K. E. Möller, Angew. Chem. 75, 1122 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 148 (1964).

[\*] Mitarbeiter: Dr. E. Vielhaber.

Die bislang unbekannten Oxogallate  $\text{KGaO}_2$ ,  $\text{RbGaO}_2$  und  $\text{CsGaO}_2$ , z. B. nach



bei 400–450 °C in 20–24 h unter trockenem  $\text{N}_2$  dargestellt, sind farblose, gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Pulver.

Die Kristallstruktur von  $\text{KGaO}_2$  wurde an Einkristallen mit Hilfe von Fourier-Methoden aufgeklärt.  $\text{KGaO}_2$  kristallisiert pseudokubisch, orthorhombisch mit  $a = 5,515 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,076 \text{ \AA}$  und  $c = 15,818 \text{ \AA}$  mit  $Z = 16$  Formeleinheiten pro Elementarzelle [ $d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 3,87$  und  $d_{\text{pyk}} = 3,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] in der Raumgruppe  $D_{2h}^{15}$ -Pbca. Alle Teilchen besetzen die Punktlage 8(c) mit folgenden vorläufigen Parameterwerten:

	$x =$	$y =$	$z =$	$-B =$
$\text{Ga}_1$	0,260	0,008	0,189	0,59
$\text{Ga}_2$	0,279	0,264	0,065	0,68
$\text{K}_1$	0,749	0,014	0,062	1,71
$\text{K}_2$	0,796	0,264	0,186	1,12
$\text{O}_1$	0,578	0,298	0,014	2,46
$\text{O}_2$	0,170	0,404	0,100	0,46
$\text{O}_3$	0,286	0,173	0,155	1,75
$\text{O}_4$	0,905	0,479	0,224	2,77

Von 976 möglichen Reflexen (0kl) bis (4kl) wurden 663 beobachtet;  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung;  $I_0$  photometrisch bestimmt aus „integrierten“ Weissenberg-Aufnahmen,  $R = 0,15_3$  und  $R' = 0,25$ .

$\text{KGaO}_2$  ist die erste Verbindung der  $\text{KFeO}_2$ -Strukturfamilie mit sicher belegter Struktur. Nach Pulveraufnahmen gehören zu ihr die kubischen oder pseudokubischen Verbindungen  $\text{KFeO}_2$  ( $a = 7,958 \text{ \AA}$ ) [1],  $\text{RbFeO}_2$  ( $a = 8,10 \text{ \AA}$ ) [2],  $\text{CsFeO}_2$  ( $a = 8,32 \text{ \AA}$ ) [2],  $\text{KAlO}_2$  ( $a = 7,79 \text{ \AA}$ ) [3],  $\text{RbAlO}_2$  ( $a = 7,73 \text{ \AA}$ ) [4],  $\text{CsAlO}_2$  ( $a = 8,10 \text{ \AA}$ ) [4],  $\text{RbGaO}_2$  (rhombisch,  $a = 6,64 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,37 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,19 \text{ \AA}$ , isotyp mit  $\text{KGaO}_2$ ) [4],  $\text{CsGaO}_2$  (rhombisch,  $a = 5,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,68 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,50 \text{ \AA}$ , vielleicht isotyp mit  $\text{KGaO}_2$ , möglicherweise auch kubisch mit  $a = 16,50 \text{ \AA}$ ) [4] sowie nach Einkristalluntersuchungen das kubische  $\text{CsScO}_2$  ( $a = 17,45 \text{ \AA}$ ) [4].

Es liegt hier, wie nach Pulveraufnahmen bereits vermutet, eine „aufgefüllte Gerüststruktur“ vom  $\beta$ -Cristobalit-Typ vor. Abstände beim  $\text{KGaO}_2$ :  $\text{Ga-O} = 1,68\text{--}1,95 \text{ \AA}$  ( $4\times$ );  $\text{K-O} = 2,53\text{--}3,52 \text{ \AA}$  ( $8\times$ ).

$\text{NaGaO}_2$  [5] tritt in zwei Modifikationen auf; die Tieftemperaturform ( $\alpha$ ) gehört nach Einkristalluntersuchungen zum  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ -Typ, ist also eine Ordnungsvariante des Wurtzit-Typs. In der rhombischen Elementarzelle mit  $a = 5,301 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,519 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,201 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe  $C_{2v}^0$ -P2<sub>1</sub>nb, sind vier Formeleinheiten vorhanden, alle Teilchen besetzen die Punktlage 4(a), mit den Parameterwerten:

	$x =$	$y =$	$z =$	$-B =$
Na	0,240	0,410	0,126	2,70
Ga	0,746	0,061	0,123	1,05
O <sub>1</sub>	(0,81)	0,395	0,173	1,70
O <sub>2</sub>	0,418	0,060	0,102	1,60

38 von 49 möglichen Reflexen (0kl) mit  $R = 0,12$  und  $R' = 0,14$ , sowie 26 von 28 möglichen Reflexen (h0l) mit  $R = 0,10_7$  und  $R' = 0,10_7$  wurden beobachtet,  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung; „integrierte“ Weissenberg-Aufnahmen, photometrisch bestimmte  $I_0$ . Abstände:  $\text{Ga-O} = 1,75\text{--}1,98 \text{ \AA}$  ( $4\times$ );  $\text{Na-O} = 2,16\text{--}2,43 \text{ \AA}$  ( $4\times$ ). Die Verfeinerung ist im Gange [ $x(O_1)$  noch unsicher];  $\beta$ - $\text{NaGaO}_2$ , aus  $\alpha$ - $\text{NaGaO}_2$  durch Erhitzen darstellbar, kristallisiert nach Pulveraufnahmen analog dem  $\text{KGaO}_2$ . [VB 914]

[1] S. Hilpert u. A. Lindner, Z. physik. Chem. B 22, 395 (1933).

[2] C.-J. Brendel, G. Wehrmeyer u. W. Klemm, unveröffentlicht; vgl. G. Wehrmeyer, Dissertation, Universität Münster, 1959.

[3] L.T. Brownmiller, Amer. J. Sci. 29, 260 (1935); T. F. W. Barth, J. chem. Physics 3, 323 (1935).

[4] Eigene Untersuchungen.

[5] Zuerst dargestellt von B. N. Iwanow-Emin u. J. I. Rabowik, J. allg. Chem. (russ.) 17, 1061 (1947).