

Carbonylverbindungen): n-Alkanale C<sub>2</sub>(13), C<sub>3</sub>(19), C<sub>4</sub>(<1), C<sub>5</sub>(3), C<sub>6</sub>(22), C<sub>9</sub>(3); n-2-Alkenale C<sub>4</sub>(1,5), C<sub>5</sub>(4,5), C<sub>6</sub>(1,5), C<sub>7</sub>(10), C<sub>8</sub>(3), C<sub>9</sub>-11(<1); n-2,4-Alkadienale C<sub>7</sub>(3), C<sub>9</sub>(<1), C<sub>10</sub>(2); Aceton (6); nicht identifiziert (7).

Nach Bengtsson und Bosund<sup>[1]</sup> bestehen die Fettsäuren der Erbsenlipide zu 50 % aus Linolsäure. Linolsäure wurde deshalb bei 15 °C mit der Enzympräparation inkubiert. Die Analyse der flüchtigen Carbonylverbindungen ergab (%): n-Alkanale C<sub>5</sub>(5), C<sub>6</sub>(65), C<sub>9</sub>(11); n-2-Alkenale C<sub>6</sub>(<1), C<sub>7</sub>(9), C<sub>8</sub>(3,5); n-2,4-Alkadienale C<sub>9</sub>(1), C<sub>10</sub>(4).

[\*] Dr. W. Grosch

Institut für Lebensmittelchemie und  
Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] B. Bengtsson u. I. Bosund, J. Food Sci. 31, 474 (1966).

[2] F. B. Whitfield u. J. Shipton, J. Food Sci. 31, 328 (1966).

[3] F. A. Lee u. A. C. Wagenknecht, Food Res. 23, 584 (1958).

## Gaschromatographische Untersuchung von Citronenölen

Von H. Günther [\*]

Es wurden insgesamt 19 Citronenöle des Handels gaschromatographisch untersucht (Fraktometer 116 Perkin-Elmer, Überlingen). Die gefundenen Substanzen sind:  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen,  $\gamma$ -Terpinen, Citronellal,  $\alpha$ -Terpineol, Neral und Geranial (= Citral), Nerylacetat, Geranylacetat und  $\beta$ -Bisabolen. Außerdem sind – teilweise nicht abgetrennt von den oben erwähnten Substanzen – vorhanden: Myrcen, Geraniol, Bergamotol und Caryophyllen. Die Stoffe können durch manuelles Ausmessen der Flächen, wobei Ausschneiden und Wägen einer Photokopie<sup>[1]</sup> genauer sein soll<sup>[2]</sup>, durch Planimetrieren oder durch einen Integrator auch quantitativ erfaßt werden. Es empfiehlt sich allerdings die Anfertigung von Eichkurven für jede einzelne Substanz, da die Detektoranschläge nicht für jeden Stoff gleich sind und zudem oft die erhaltenen Kurven nicht oder nur bis zu einer bestimmten Konzentration linear sind<sup>[3]</sup>. Die Natur der Stoffe sollte durch IR-Spektren sichergestellt werden, da sich die Substanzen teilweise oder vollständig am Metall des Fraktometers zersetzen können. Hierzu muß man die Substanzen auf präparativen Säulen in Mengen von 0,5 bis 1 g gewinnen und dann entweder zwischen zwei KBr-Preßlingen oder zwischen zwei NaCl-Fenstern im IR-Gerät untersuchen. Die allgemein übliche Zumischmethode mit zwei Säulen kann nur als vorläufige Identifizierung angesehen werden.

[\*] Dr. H. Günther

Bundesanstalt für Fleischforschung  
865 Kulmbach; neue Anschrift:  
Staatliche Chemische Untersuchungsanstalt  
89 Augsburg, Annastraße 16

[1] Papier: Agfa Cp 21 × 29,7 oder 29,7 × 42 cm<sup>2</sup>.

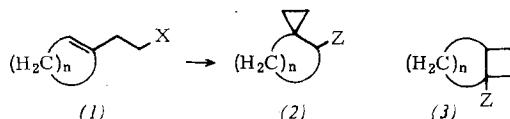
[2] R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase. Bibliographisches Institut, Mannheim 1964, Teil IV, S. 97.

[3] H. Farnow: Gaschromatographie. Dragoco, Holzminden 1965, S. 77; H. Farnow u. F. Porsch: Tips für die Praxis, 23 GC. Perkin-Elmer Bodenseewerk, Überlingen; dort weitere Literatur.

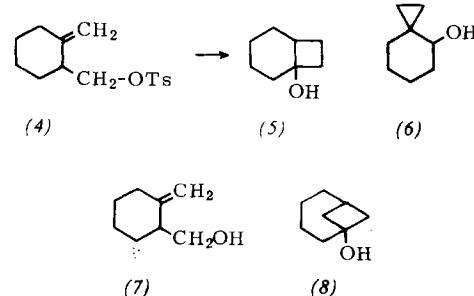
## Umlagerungen cyclischer Homoallylverbindungen

Von M. Hanack (Vortr.), H. Schneider-Bernlöhr,  
H.-J. Schneider und R. Hüttlinger [\*]

Cyclische Homoallylderivate (1) (X = OTs, NH<sub>2</sub>) lagern sich bei Carbeniumionenreaktionen zu den Cyclopropanspiro-(2), Z = OH, OCOR, und kondensierten Cyclobutanverbindungen (3), Z = OH, OCOR, um.



Diese am Cyclohexenyläthylylsystem (1), n = 4 gefundene Isomerisierung wurde jetzt auf größere Ringe übertragen. Cycloheptyn-, Cyclooctenyl- und Cyclononenyl-äthylyverbindungen (1), n = 5–7 bilden ebenfalls Cyclopropanspiro- (2), n = 5–7 und kondensierte Cyclobutanderivate (3), n = 5–7. Die teilweise nur als Kohlenwasserstoffe bekannten Systeme (2) und (3) sind so auch im präparativen Maßstab zugänglich. Systeme, die sowohl die Doppelbindung als auch das C-Atom mit der funktionellen Gruppe außerhalb des Ringes tragen, neigen ebenfalls zu weitgehenden Umlagerungen bei einer



Carbeniumionenreaktion. Beispielsweise ergibt die Hydrolyse von 2-Methylencyclohexylmethyltosylat (4) ein Gemisch der Alkohole (5), (6) und (7) sowie eine weitere Komponente, der die Struktur (8) zugeordnet wird.

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Hanack, Dr. H. Schneider-Bernlöhr,  
Dr. H.-J. Schneider und Dr. R. Hüttlinger  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

## Kinetik der Oxidation einer Silber-Cadmium-Legierung mit 51 Atom-% Cd. Ein Beitrag zum Hedvall-Effekt

Von K. Harde [\*]

Ein Hedvall-Effekt, d.h. die erhöhte Reaktionsfähigkeit eines Festkörpers während einer kristallographischen Umwandlung, ist nicht zu erwarten, wenn die Reaktionspartner durch eine Schicht des Reaktionsproduktes voneinander getrennt sind und nur die Diffusion durch diese Schicht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Ein Hedvall-Effekt ist hingegen denkbar, wenn neben dieser Diffusion auch noch die Gegendiffusion einer anderen Ionsorte durch das Gitter eines der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend ist; dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich von der Struktur dieses Reaktionspartners abhängig.

Realisierbar sind diese Vorstellungen bei der inneren Oxidation einiger Legierungen. Deshalb wurde die Oxidation einer Silber-Cadmium-Legierung mit 51 Atom-% Cd an pulverförmigen Proben in Sauerstoff bei 1 atm Druck zwischen 350 und 450 °C, also unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes der  $\zeta$ - in die  $\beta$ -Phase bei 430 °C, thermogravimetric und an Hand von Mikrophotographien untersucht.

Es ergaben sich zwei Reaktionsmechanismen: ein Bereich, in dem das lineare Zeitgesetz gilt, und ein darauf folgender Bereich der Gültigkeit des parabolischen Zeitgesetzes; in diesem Bereich wird die Oxidationsgeschwindigkeit durch die Diffusion von Sauerstoff durch die innere Oxidationszone und durch die Gegendiffusion des Cadmiums aus dem Innern der Legierung bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante des parabolischen Zeitgesetzes verläuft im gesamten untersuchten Temperaturbereich stetig; die Geschwindigkeitskonstante des linearen Zeitgesetzes hingegen nimmt am Umwandlungspunkt sprunghaft ab. Bei beiden Reaktionen wurde am Umwandlungspunkt keine abnorme Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet; ein Hedvall-Effekt war also nicht nachzuweisen. Die von Hedvall und Rosén<sup>[1]</sup> für eine Legierung der gleichen Zusammensetzung beschriebene erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit in der Nähe des

Umwandlungspunktes bei 430 °C ist lediglich das Ergebnis einer Überlagerung der Reaktion, für die das lineare Zeitgesetz gilt, mit der durch Diffusion bestimmten Reaktion.

- [\*] Dr. K. Hardel  
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34  
[1] J. A. Hedvall u. U. Rosén, Z. anorg. allg. Chem. 229, 413 (1936).

### Über Curiumoxide<sup>1\*\*</sup>

Von H. O. Haug<sup>1\*</sup>

Beim thermischen Abbau von Curiumdioxid (s. Abb. 1) entstand bei 650 °C in Sauerstoff eine Phase  $\text{CmO}_{1.71}$ . Die starken Linien der Röntgenpulveraufnahmen waren für das Fluoritgitter charakteristisch, zusätzliche schwache Linien zeigten eine große Ähnlichkeit mit den Linien der rhomboedrischen Oxide  $\text{PrO}_{1.71}$  und  $\text{TbO}_{1.71}$ . Bei steigender Temperatur (in Luft) verlor das  $\text{CmO}_{1.7}$  Sauerstoff („ $\text{CmO}_{1.7-x}$ -Phase“), die Gitterkonstanten wurden größer. Oberhalb 800 °C erschienen auf den Pulveraufnahmen zwei Phasen:  $\text{CmO}_{1.7-x}$  und monoklines  $\text{Cm}_2\text{O}_3$  (B-Form). Von der Phase  $\text{CmO}_{1.7-x}$  konnten dabei nur die starken, für das Fluoritgitter charakteristischen Linien beobachtet werden. Je höher die Proben erhitzt wurden, desto mehr monoklines  $\text{Cm}_2\text{O}_3$  bildete sich, bis bei 1100–1200 °C nur noch geringste Mengen  $\text{CmO}_{1.7-x}$  vorlagen. Die Gitterkonstanten der monoklinen  $\text{Cm}_2\text{O}_3$ -Phase blieben zwischen 800 und 1200 °C konstant.

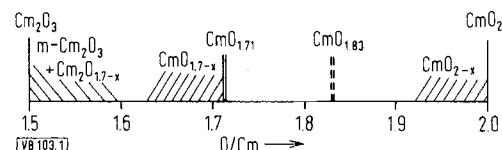


Abb. 1. Phasen zwischen  $\text{Cm}_2\text{O}_3$  und  $\text{CmO}_2$ .

- [\*] Dr. H. O. Haug  
Gesellschaft für Kernforschung  
75 Karlsruhe

[\*\*] Die Arbeit wurde am Argonne National Laboratory unter Aufsicht der U.S. Atomic Energy Commission ausgeführt.

### Die Cycli-Alkylierung mit 1,4-Dihalogenverbindungen – eine bequeme Methode zur Darstellung von polycyclischen Hydroaromaten

Von D. Hausigk<sup>1\*</sup>

Teilhydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Tetralin, symm. Octahydrophenanthren oder symm. Octahydroanthracen, reagieren mit 1,4-Dichlorbutan und katalytischen Mengen Aluminiumchlorid unter Bildung eines vergrößerten Moleküls. So erhält man aus Tetralin über die Zwischenstufen der Octahydroverbindungen des Phenanthrens und Anthracens Dodecahydrotriphenylen. Auch andere partiell hydrierte Kohlenwasserstoffe, die nur noch einen aromatischen Ring mit substituierbaren Wasserstoffatomen enthalten, wie etwa Hydrinden, Decahydropyren und Hexahydrofluoren, reagieren mit 1,4-Dichlorbutan unter Anlagerung weiterer Ringsysteme. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst – ausgenommen Benzol – verläuft diese Reaktion sehr uneinheitlich.

Manche alkylsubstituierte Benzole – außer methylsubstituierten – ergeben unter dem spaltenden Einfluß des Aluminiumchlorids mit 1,4-Dichlorbutan als Hauptprodukt ebenfalls Dodecahydrotriphenylen.

Verwendet man als Alkylierungsmittel 1,2-Bis(brommethyl)cyclohexan, so erhält man mit den teilhydrierten Aromaten die um jeweils zwei miteinander kondensierte Ringe vergrößerten Hydroaromaten; z. B. mit Octahydrophenanthren das

Hexadecahydrodibenzo[*a,c*]anthracen. Die bei dieser Reaktion neu entstandenen Ringe sind *trans*-ständig miteinander verbunden.

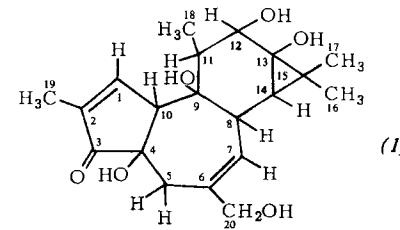
Alle durch Cycli-Alkylierung erhaltenen polycyclischen Hydroaromaten lassen sich glatt zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren, die auf diese Weise leicht und mit guten Ausbeuten darstellbar sind.

- [\*] Dr. D. Hausigk  
Bergbau-Forschung GmbH  
43 Essen-Kray, Frillendorfer Straße 351

### Über die Verätherung des Phorbols

Von G. Kreibich (Vortr.) und E. Hecker<sup>1\*</sup>

Phorbol (1) ist ein tetracyclisches polyfunktionelles Diterpen<sup>[1]</sup>. Seine Diester mit je einer kurz- und einer langketten Fettsäure zeigen stark entzündliche und tumorrealisierende Eigenschaften. Das hitze-, säure- und alkali-empfindliche Phorbol reduziert Fehlingsche Lösung und Tollens-Reagens<sup>[1–4]</sup>.



Die Hydroxygruppen an C-20 und C-13 lassen sich in ätherischer Lösung mit Diazomethan unter Aluminium-isopropylat-Katalyse<sup>[5]</sup> veräthern. Mit Diazoäthan gelingt es unter den gleichen Bedingungen, auch die sek. Hydroxygruppe an C-12 zu äthylieren. Überraschenderweise kann die tert. Hydroxygruppe an C-4 mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid<sup>[6]</sup> methyliert werden, wenn die Hydroxygruppen an C-12, C-13 und C-20 durch Acetatreste geschützt sind. Verwendet man für diese Reaktion Essigester als Lösungsmittel, so wird bei geschützter Cyclopropan-Hydroxygruppe nur die prim. Hydroxygruppe veräthert. Bei freier Hydroxygruppe an C-13 wird der Cyclopropanring dehydrierend gesprengt.

Für die durch Kernresonanzspektrometrie gesicherten Partialstrukturen (2) und (3) wurde zunächst auf Grund des Befunds, daß Phorbol und seine Ester positive Fehling- und Tollens-Reaktionen zeigen, eine Verknüpfung zu einem sek. Acyloin angenommen<sup>[4,7]</sup>. Mit Ätherderivaten des Phorbols kann jedoch gezeigt werden, daß die am Cyclopropanring stehende freie Hydroxygruppe allein für die reduzierenden Eigenschaften verantwortlich ist. – Unabhängig von uns<sup>[8]</sup> ist kürzlich die analoge Reaktion an einfachen, tertiären

- [\*] Dipl.-Chem. G. Kreibich und Prof. Dr. E. Hecker  
Deutsches Krebsforschungszentrum,  
Biochemisches Institut  
69 Heidelberg, Berliner Straße 23

- [1] E. Hecker et al., Tetrahedron Letters 1967, 3165; Naturwissenschaften 54, 282 (1967).  
[2] E. Hecker et al., Z. Naturforsch. 21b, 1204 (1966).  
[3] B. Flaschenträger, Zanger-Festschrift, Zürich 1934, S. 657.  
[4] T. Kauffmann u. H. Neumann, Chem. Ber. 92, 1715 (1959).  
[5] A. Popelak u. G. Lettenbauer, Arch. Pharmaz. 295, 427 (1962).  
[6] R. Kuhn, H. Trischmann u. I. Löw, Angew. Chem. 67, 32 (1955).  
[7] E. Hecker et al., Tetrahedron Letters 1965, 1837.  
[8] S. Schaafsma, H. Steinberg u. Th. J. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 73 (1966).