

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^{1,2)}

Von H. O. Haug^{1,2)}

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 Cm_2O_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 Cm_2O_3 bildete sich, bis bei 1100–1200 °C nur noch geringste Mengen $\text{CmO}_{1,7-x}$ vorlagen. Die Gitterkonstanten der monoklinen Cm_2O_3 -Phase blieben zwischen 800 und 1200 °C konstant.

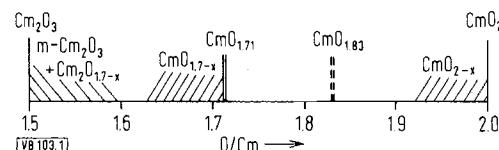


Abb. 1. Phasen zwischen Cm_2O_3 und CmO_2 .

- [*] 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. Hausigk¹⁾

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.

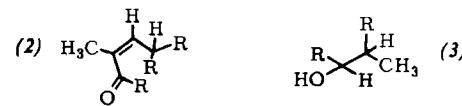
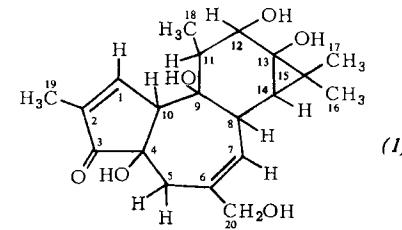
Alle durch Cycli-Alkylierung erhaltenen polycyclischen Hydroaromaten lassen sich glatt zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren, die auf diese Weise leicht und mit guten Ausbeuten darstellbar sind.

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

Über die Verätherung des Phorbols

Von G. Kreibich (Vortr.) und E. Hecker^{1,2)}

Phorbol (1) ist ein tetracyclisches polyfunktionelles Diterpen^[1]. 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^[1–4].



Die Hydroxygruppen an C-20 und C-13 lassen sich in ätherischer Lösung mit Diazomethan unter Aluminium-isopropylat-Katalyse^[5] 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^[6] 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 dehydriert 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^[4,7]. 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^[8] 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).