

radzahlige Kohlenwasserstoffe auf, und zwar als Gemisch mehrerer Homologen; bei Koniferen liegt neben Hydroxysäureestern und Alkoholen besonders oft Nonakosan, C₂₉H₆₀, vor [7,8].

Wir betrachten es als höchst unwahrscheinlich, daß *Voltzia*, als Ausnahme unter den Koniferen, einen fast homogenen geradzahligen Kohlenwasserstoff enthält, und folgern, daß ein Umwandlungsprodukt vorliegt. Aus welcher ursprünglich in *Voltzia* vorhandenen Substanz es gebildet wurde, kann man natürlich nicht direkt untersuchen, da diese Pflanze ausgestorben ist. Von den heutigen Koniferen steht sie der Familie der Taxodiaceen nahe [9]. Wir haben deshalb die Wachse von zwei Vertretern dieser Familie untersucht, in der Hoffnung, mögliche Vorläufer für das n-Octakosan identifizieren zu können. Im Wachs von *Cryptomeria japonica* Don. wurde nur 10-Nonakosanol gefunden, ein weit verbreiteter Bestandteil vieler Koniferenwachse. Dieser Alkohol kann kaum als Vorläufer für das Octakosan gelten. Dagegen enthält das Wachs von *Taxodium distichum* Rich. neben 10-Nonakosanol auch 1-Octakosanol. Dieser Alkohol war bis jetzt nur im Wachs einer anderen Konifere, *Gingko biloba* L., gefunden worden [10].

Wir vermuten, daß n-C₂₈H₅₈ im Fossil durch Reduktion des primären Alkohols n-C₂₇H₅₅-CH₂OH gebildet wurde; 10-Nonakosanol ist entweder nie vorhanden gewesen oder wurde auf unbekannte Weise abgebaut.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß nach Hoering Octadecanol durch einfaches Erhitzen mit Sedimentgestein zum Octadecan reduziert wird [11].

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 806]

[*] Prof. Dr. G. Ourisson, Dr. H. Knoche und Dipl.-Chem. P. Albrecht
Institut de Chimie, Université de Strasbourg
Laboratoire associé au C.N.R.S.
1, rue Blaise Pascal, Strasbourg (Frankreich)

[1] II. Mitteilung. — I. Mitteilung: [2]. — Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms D.G.R.S.T. Nr. 64-FR-058 durchgeführt. — Wir danken den Herren *L. Grauvogel* und *J. C. Gall* für die Hilfe beim Sammeln der Fossilien; den Herren Dr. *P. Witz*, Geigy, Basel, und Dr. *G. Teller*, Strasbourg, gebührt unser Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

[2] *H. Knoche u. G. Ourisson*, Angew. Chem. 79, 1107 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1085 (1967).

[3] *W. P. Schimper u. A. Mougeot*: Monographie des plantes fossiles du grès bigarré de la chaîne des Vosges. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1844.

[4] Wir danken der S.N.P.A., Pau (Frankreich), für die Durchführung der Analyse.

[5] Bedingungen: Gaschromatograph Perkin-Elmer 226, 1,5% SE-30 auf Aeropack 30, 80/100 mesh, 1,80 m lang, 3 mm, Programm 6,25 °C/min, 100–290 °C, 30 ml He/min.

[6] Kapillarsäule: 0,5 mm, 60 m, SE-30, 240 °C, 6,2 ml He/min, Retentionszeiten: Benzol, 3,4 min; n-C₂₈H₅₈, 15 min.

[7] *H. Ageta*, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 79, 47 (1959); Chem. Abstr. 53, 100310 (1959).

[8] *K. Stransky, M. Streibl u. V. Herout*, Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 3213 (1967).

[9] *J. C. Gall*, persönliche Mitteilung.

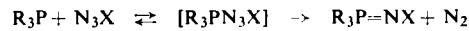
[10] *A. Ageta*, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 79, 58 (1959); Chem. Abstr. 53, 10032c (1959).

[11] *T. C. Hoering u. R. M. M. Mitterer*, Abstr. Annual GSA and Assoc. Soc. Joint Meeting, New Orleans 1967, S. 99.

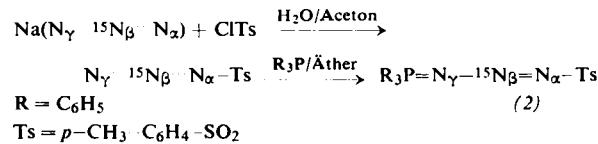
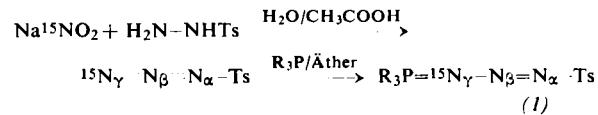
Nachweis der N_γN_β-Abspaltung aus Staudinger-Addukten R₃P=N_γ-N_β=N_α-X durch ¹⁵N-Isotopenmarkierung [**]

Von *H. Bock* und *M. Schnöller* [*]

Die 1919 von Staudinger und Meyer [1] entdeckte Reaktion 2. Ordnung [2,3] zwischen Phosphinderivaten und organischen Aziden

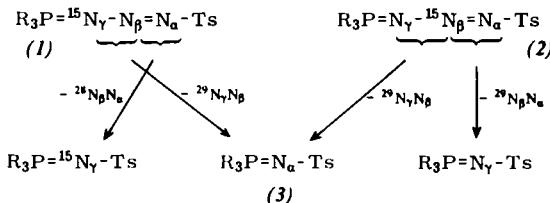


durchläuft im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das „Staudinger-Addukt“ [R₃PN₃X], das sich z.B. bei der Umsetzung von Triphenylphosphin und p-Toluolsulfonsäureazid in Diäthyläther bei 0 °C quantitativ als zitronengelbe Substanz mit einem Zersetzungspunkt von 101 °C fassen läßt [4]. Synthesen im Mikromäßstab [5] lieferten – ausgehend von ¹⁵N-Natriumnitrit bzw. ¹⁵N_β-Natriumazid, das aus ¹⁵N-Ammoniumchlorid dargestellt wurde – 69 % der ¹⁵N_γ-Verbindung (1) bzw. 52 % der ¹⁵N_β-Verbindung (2).



Die lineare Struktur der Staudinger-Addukte (1) und (2) läßt sich anhand ihrer IR-Spektren belegen, in denen zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ deutliche ¹⁵N-Isotopenverschiebungen nur für die P=N-Valenzschwingung ($\nu_{P-N} = 1230$ cm⁻¹, $\Delta^{15}N_\gamma = -17$ cm⁻¹, $\Delta^{15}N_\beta = -18$ cm⁻¹) und die N=N-Valenzschwingung ($\nu_{N-N} = 980$ cm⁻¹, $\Delta^{15}N_\gamma = -12$ cm⁻¹, $\Delta^{15}N_\beta = -2$ cm⁻¹) gefunden werden [6].

Die thermische Zersetzung der Staudinger-Addukte verläuft in Benzol bei 60 °C zu 91 % unter N₂-Entwicklung. Zwischen N_γN_β- (N_γN_α-) und N_βN_α-Abspaltung kann anhand des massenspektroskopisch ermittelten Isotopenmusters (Tabelle) entschieden werden.



In der Tabelle sind die für ²⁹N_γN_β-Eliminierung unter Berücksichtigung des natürlichen ¹⁵N-Gehaltes (0,37 %) und der ¹⁵N-Anteile in den Ausgangsprodukten Na¹⁵NO₂ (96,7 %) und ¹⁵NH₄Cl (95,4 %) berechneten Isotopenmuster mit den massenspektroskopisch gefundenen verglichen.

	²⁸ N ₂	²⁹ N ₂	³⁰ N ₂
(1) ber.	3,3	96,3	0,4
	8,1	91,6	0,3
(2) ber.	4,6	95,0	0,4
	5,4	94,2	0,4

Die ²⁹N_γN_β-Eliminierung wird weiterhin dadurch bestätigt, daß aus beiden Staudinger-Addukten jeweils unmarkiertes P,P-Triphenyl-¹⁴N-toluolsulfonyl-phosphinimin (3) ($\nu_{P=N} = 1230$ cm⁻¹) entsteht.

Die ²⁹N_γN_β-Abspaltung bei der thermischen Zersetzung von (1) und (2) in Benzol bei 60 °C stützt den von Leffler und Temple [3] postulierten Vierring-Übergangszustand (4).

