

werden. Eine Korrelation der Schwingungsfrequenzen mit den Tl-F-Abständen durch die Badgerregel^[3] ist leicht möglich, da ν_1 , ν_2 und ν_3 je einer eigenen Rasse angehören. Diese Korrelation liefert eine weitere Bestätigung für die Raumgruppe Fmm und erlaubt eine angeneherte Bestimmung der Punktlage des F-Atoms (die röntgenographisch nur schwer möglich ist). Man erhält folgendes Ergebnis:

Fmm, Tl: 0; 0; 0; F: 0; 0; 0.46;

Das Tl hat in dieser Anordnung die KZ 5+1; diese Struktur zeigt einige Ähnlichkeit mit der des SnO, des isoelektronischen roten PbO und der der BiO⁺-Verbindungen.

Eine relativ scharfe Bande im IR-Spektrum bei 474.5 cm⁻¹, der kein Analogon in der Ramanstreuung entspricht, ist sehr wahrscheinlich dem monomeren TlF zuzuordnen, das demnach zu etwa 5–10 % im Gitter enthalten ist.

[*] Dr. A. Ruoff

Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] J. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 92, 30 (1935).

[2] N. W. Alcock, Acta crystallogr. 25 A, S 101 (1969).

[3] D. R. Herschbach u. V. W. Laurie, J. chem. Physics 35, 458 (1961).

Alkalicyclisierung langketiger Triencarbonsäuren

Von A. N. Sagredos (Vortr.), J. D. von Mikusch und V. Wolf^[*]

Der Cyclisierung von 9-cis, 12-cis, 15-cis-Octadecatriensäure (Linolensäure), die bereits unter den Bedingungen der Alkali-Isomerisierung bei 180 °C nachzuweisen ist, geht eine Konjugierung des Triensystems voraus. Dementsprechend verläuft die Cyclisierung beim Holzöl, das zu 80 % aus den Glyceriden der Eläostearinsäure (9-cis, 11-trans, 13-trans-Octadecatriensäure) besteht, wesentlich schneller als beim Leinöl. Da aber Linolensäure, die im Leinöl zu etwa 54 % enthalten ist, zu einer Mischung von Konjudienen und Konjutrienen isomerisiert, überraschte die Beobachtung, daß Leinöl ein einheitlicheres Cyclisierungsprodukt als das Holzöl bildet.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurden nun außer den genannten Ölen auch die 9-trans, 12-trans, 15-trans-Octadecatriensäure (Linolenelaidinsäure) und die 9-trans, 11-trans, 13-trans-Octadecatriensäure (β -Eläostearinsäure) mit 6.5-proz. KOH-Glykol-Lösung 25 min bei 180 °C partiell cyclisiert und die Zusammensetzung der entstehenden isomeren Cyclohexadien-Verbindungen — speziell im Hinblick auf die Seitenkettenlängen — nach vorangehender Aromatisierung bestimmt.

Dabei entstand aus dem cis,cis,cis-Tri en (Linolensäure) primär die Verbindung (1), n = 3, m = 8, während die drei Triene mit zentraler trans-Doppelbindung zu Mischungen von (1) mit n = 2, 3 und 4 (aus Linolenelaidinsäure) sowie n = 3, 4 und 5 (aus den anderen Trienen) cyclisierten.



Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, daß primär eine ionische Isomerisierung (Allylverschiebungen und cis-trans-Umlagerungen) der Triencarbonsäuren zu konjugierten Isomeren eintritt. Die cyclisierungsfähigen Konjutriene mit einer zentralen cis-Doppelbindung cyclisieren dann über einen Mehrzentrenmechanismus zu den Cyclohexadienverbindungen.

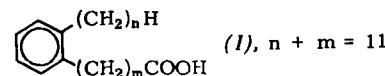
[*] Dr. A. N. Sagredos, Dr. J. D. von Mikusch und Prof. Dr. V. Wolf
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Aromatisierung von

C₁₈-Alkylcyclohexadien-carbonsäuren

Von A. N. Sagredos, H. Scharmann (Vortr.) und V. Wolf^[*]

C₁₈-Triencarbonsäuren bilden in Gegenwart von Alkali nach einer ionischen Isomerisierung Alkylcyclohexadien-carbonsäuren. Für diese Cyclisierungsreaktion wird ein Mehrzentrenmechanismus angenommen. In einer Sekundärreaktion werden aromatische Carbonsäuren (1) gebildet.



Durch spektroskopische Untersuchungen konnte das Vorkommen sämtlicher Isomeren mit n = 0–11 nachgewiesen werden. Im massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten dieser Isomerreihe treten charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit von n und m auf. Als Nebenprodukte dieser Aromatisierung wurden homologe ω -Phenylalkancarbonsäuren, Alkancarbonsäuren, Alkylbenzole und Alkane nachgewiesen. Die Verteilung der auftretenden homologen Verbindungen ist eindeutig von der Position der Doppelbindungen in der Ausgangs-Triencarbonsäure abhängig. Für die Bildung der aromatischen Carbonsäuren werden eine Radikalreaktion und eine basenkatalysierte Disproportionierung der primär gebildeten Alkylcyclohexadien-carbonsäuren diskutiert.

[*] Dr. A. N. Sagredos, Dr. H. Scharmann und Prof. Dr. V. Wolf
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Oxidative Addition organischer Anionen an Olefine — Oxidative Dimerisierung von Olefinen

Von H. Schäfer^[*]

Organische Anionen lassen sich an der Platinanode oxidativ an nicht aktivierte Doppelbindungen addieren^[1].

Bisher konnten wir folgende Anionen (R[⊖]) an Olefine wie Styrol, Vinyläthyläther, Butadien, Cycloocten oder Cyclohexen addieren: Natriumsalze von 1,3-Dicarbonylverbindungen, von aliphatischen Nitroverbindungen und von Nitrilen; weiterhin Grignardverbindungen und Natriumazid.

Die Elektrolyseprodukte lassen sich zwanglos erklären, wenn man für die radikalischen Primäraddukte (1) folgende Stabilisierungsmöglichkeiten annimmt: a) Abstraktion von

