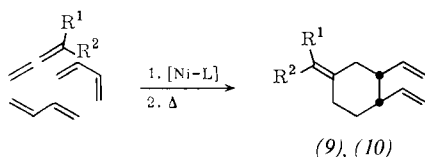


Bei der katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Allen bilden sich, abhängig vom verwendeten Katalysator, neben (1) und (2) Bis(methylen)-Zwölfringe aus je zwei Molekülen Butadien und Allen in 5- bis 13-proz. Ausbeute bezogen auf umgesetztes Allen. Die Stellung der Methylengruppen zueinander wurde u.a. belegt durch Hydrieren ( $\text{PtO}_2/\text{Eisessig}$ ) zu den *cis*- und *trans*-1,3-, 1,4- und 1,2-Dimethylcyclododecanen (wenig), die mit authentischen Proben verglichen wurden<sup>[6,7]</sup>.

Aus 1,1-Dimethylallen<sup>[9]</sup> bzw. Methoxyallen<sup>[10]</sup> und Butadien entstehen an Nickel-Ligand-Katalysatoren die (1) und (2) entsprechenden *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dien-



(9),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;  $\text{Kp} = 95^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1.4946$  (97-proz.)

(10),  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ,

$\text{R}^2$  oder  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{Kp} = 96^\circ\text{C}/8 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1.4953$  (99-proz.)

Derivate, die nach Cope-Umlagerung als sechsgliedrige Ringe (9) bzw. (10) isoliert wurden, in 40-proz. Ausbeute [Ligand = Tris(2-biphenyl)phosphit] bzw. 45-proz. Ausbeute [Ligand = Triphenylphosphan] bezogen auf umgesetztes 1,2-Dien.

Eingegangen am 28. Juni 1971 [Z 463]

- [1] G. Wilke u. P. Heimbach, Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969).
- [2] W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 194 (1969).
- [3] W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner u. F. Thömel, Angew. Chem. 81, 744 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 753 (1969).
- [4] H. Buchholz, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [5] P. Binger, H. Buchholz u. P. Heimbach, unveröffentlicht.
- [6] P. Heimbach, G. Schomburg, H. Selbeck u. G. Wilke, unveröffentlicht.
- [7] P. Heimbach, Aspects of Homog. Catalysis 2 (1971), im Druck.
- [8] K. R. Kopecky, G. S. Hammond u. P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1015 (1962).
- [9] G. F. Hennion, J. J. Sheehan u. D. E. Maloney, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3542 (1950); Ya. I. Ginzburg, J. Gen. Chem. (USSR) 10, 513 (1940); Chem. Abstr. 34, 7843 (1940).
- [10] S. Hoff, L. Brandsma u. J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 916 (1968).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Reaktionen von Adamantanen und deren Derivaten in Schwefelsäure

Von J. L. M. A. Schlatmann<sup>[\*]</sup>

1-Adamantanol kann unter richtig gewählten Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure in Adamantanon umgewandelt werden. Die Schlüsselreaktion ist eine reversible Isomerisierung von 1- in 2-Adamantanol; das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite des 1-Isomeren. Es wurde nachgewiesen, daß diese Isomerisierung intermolekular abläuft. Das im Reaktionsgemisch anwesende 2-Adamantanol geht durch Hydridverschiebung in Adamantanon über; entweder fungiert das Adamantyl-Kation als Hydrid-acceptor, wobei als Nebenprodukt Adamantan entsteht, oder die Schwefelsäure. Adamantan wird durch Schwefelsäure wieder in 1-Adamantanol umgewandelt. Deshalb kann man zur Synthese von Adamantanon auch von Adamantan ausgehen (Ausbeute ca. 50%).

Außer Adamantanon werden in Schwefelsäure auch Adamantandiole aus 1-Adamantanol (oder Adamantan) gebildet. Auch diese entstammen vermutlich Hydridverschiebungsreaktionen, wobei wieder das Adamantyl-Kation oder die Schwefelsäure als Hydridacceptor dienen. In konzentrierter Schwefelsäure sind diese Reaktionen aber unbedeutende Nebenerscheinungen. Alle genannten Reaktionen hängen in unterschiedlicher Weise von der Schwefelsäurekonzentration ab. Dadurch wird es möglich, Bedingungen zu finden, unter denen die Adamantanonsynthese herabgesetzt und die Diolsynthese gefördert wird. In 20-proz. rauchender Schwefelsäure überwiegt die Bildung von 1,4- und 2,6- neben 1,3-Adamantandiol. Nach Oxi-

tion mit Chromsäure können die Komponenten des Reaktionsgemisches getrennt werden und das 5-Hydroxy-2-adamantanon (Ausbeute ca. 50%) und das 2,6-Adamantandion in reinem Zustand isoliert werden.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 25. Mai 1971] [VB 309]

### Der Mechanismus der Cyanierung tertiärer Amine<sup>[\*\*]</sup>

Von Gabor Fodor (Vortr.) und Shioh-yue Abidi<sup>[\*]</sup>

Wir konnten nachweisen, daß der von Braunsche Bromcyanabbau tertiärer Amine zwei aufeinanderfolgende Stufen umfaßt:

1. Elektrophile Anlagerung einer Cyangruppe am Stickstoff zu einem *N*-Cyan-ammoniumsalz, die schon bei  $-60^\circ\text{C}$  unmeßbar rasch ist und
2. Angriff des Bromid-Ions an einem der am Stickstoff haftenden Kohlenstoff-Atome zu einem Cyanamid und  $\text{RBr}$ , der mit meßbarer Geschwindigkeit zwischen  $-30$  und  $-9^\circ\text{C}$  einsetzt.

Laut NMR-Messungen am *N*-Cyan-*N*-methyl-*trans*-decahydrochinoliniumbromid ist die zweite Stufe eine Reaktion erster Ordnung. Die Reaktion verläuft in  $\text{CDCl}_3$  zehnmal schneller als in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die Aktivierungsenergie des Zerfalls beträgt 18 kcal/mol. Beim Austausch von Bromid

[\*] Prof. Dr. G. Fodor und Dr. Sh. Abidi  
West Virginia University  
Department of Chemistry  
Morgantown, West Virginia 26506 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Grant GP-26558, unterstützt.

[\*] Dr. J. L. M. A. Schlatmann  
N. V. Philips-Duphar  
Weesp (Holland)

gegen schwach (oder nicht) nucleophile Anionen, z.B. Hexachloroantimonat, Methansulfonat, *p*-Toluolsulfonat oder Tetrafluoroborat konnte man stabile quartäre N-Cyan-ammoniumsalze erstmalig isolieren und analysieren und deren chemisches Verhalten studieren.

Neuerdings konnten wir auch das aus Chlorameisensäuremethylester und *N*-Methyl-*trans*-decahydrochinolin entstandene Additionsprodukt bei tiefer Temperatur abfangen und als Fluoroborat stabilisieren.

Um die Stereochemie der erhaltenen *N*-stereoisomeren Produkte zu ermitteln, haben wir diese als Fluoroborate getrennt und studieren a) bei 250 MHz ihren Kern-Overhauser-Effekt, b) ihre <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und c) die Struktur des Hauptproduktes durch Röntgenstrukturanalyse.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 26. Mai 1971, und GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 7. Juni 1971 in Erlangen] [VB 310]

## Probleme der Bestimmung kleinster Elementmengen

Von Günther Tölg<sup>[\*]</sup>

An ausgewählten Beispielen wird gezeigt, wie sich Analysenverfahren für die Bestimmung von Elementmengen im ng- und pg-Bereich optimieren lassen: durch spezielle Aufschluß- und Trenntechniken mit reduzierten Blindwerten und verminderten Verlusten durch Adsorption oder Verflüchtigung sowie durch neue Bestimmungsprinzipien.

Organische Matrices können in einem durch Mikrowellen (2450 MHz) angeregten Sauerstoffplasma aufgeschlossen werden<sup>[1]</sup>; flüchtige Elemente (wie J, As, Se, Cd u. a.) werden dabei an einem Kühlfinger im Aufschlußsystem zurückgehalten; Hg-Mengen <1 ng kondensieren in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage noch zu >90%. In so aufgeschlossenen Gewebe- und Organ-Proben (ca.

[\*] Prof. Dr. G. Tölg  
Max-Planck-Institut für Metallforschung  
7070 Schwäbisch Gmünd, Katharinenstraße 17

1 g) konnten z.B. Be-Gehalte <10<sup>-7</sup>% noch bestimmt werden (gaschromatographisch über Be-Trifluorpentandionat)<sup>[2]</sup>.

ng-Mengen Stickstoff lassen sich in vielen Matrices durch eine modifizierte Kjeldahl-Methode erfassen: Das Ammoniak wird unmittelbar in der Vorlage einer Kreislaufdestillationsapparatur coulometrisch mit biamperometrischer Endpunktanzeige titriert<sup>[3]</sup>.

Zahlreiche Kationen können in Mengen <1 ng dünn-schichtchromatographisch – z.B. in Form ihrer Dithizonate – auf einer ca. 2 µ dicken, durch anodische Oxidation erzeugten Aluminiumoxidschicht getrennt werden<sup>[4]</sup>. Der Aluminium-Dünnschicht bewährt sich auch bei der Trennung organischer Substanzen (z.B. Metaboliten von Insektiziden, Farbstoffen u. a.) im Bereich von 10<sup>-9</sup> bis 10<sup>-10</sup> g.

Zur indirekten gaschromatographischen Bestimmung von Ni, Zn und anderen Metallen in Mengen von 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-10</sup> g werden ihre Chelatkomplexe mit polychlorierten Xanthogenaten gebildet, diese dünn-schichtchromatographisch getrennt und mit Hexan vom Adsorbens extrahiert<sup>[5]</sup>. Auf der Säule zerfallen die Xanthogenate dann thermisch; die stöchiometrisch anfallenden Mengen polychlorierten Alkohols werden mit einem Elektroneneinfangdetektor bestimmt.

Ähnlich lassen sich Se-Mengen <1 ng direkt gaschromatographisch erfassen<sup>[6]</sup>: SeO<sub>2</sub> bildet mit polychlorierten Diolen [z.B. 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-bis(methanol) (Endodiol)] flüchtige Selenigsäureester (Selenodan), die mit einem Elektroneneinfangdetektor noch in Mengen >10<sup>-12</sup> g nachgewiesen werden können.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 24. Mai 1971 in Freiburg] [VB 308]

[1] G. Kaiser, P. Tschöpel u. G. Tölg, Z. Anal. Chem. 253, 177 (1971).

[2] G. Kaiser, P. Tschöpel u. G. Tölg, noch unveröffentlicht.

[3] W. Werner, R. Kleinteich u. G. Tölg, noch unveröffentlicht.

[4] W. Lautenschläger, S. Pahlke u. G. Tölg, noch unveröffentlicht.

[5] I. Schuphan, K. Balischmiter u. G. Tölg, Z. Anal. Chem. 255, 116 (1971).

[6] I. Schuphan, Dissertation, Universität Mainz 1970.

## RUNDSCHAU

**Meßmethoden für Photolumineszenz-Quantenausbeuten** stellen J. N. Demas und G. A. Crosby kritisch wertend zusammen. Die einschlägige Literatur ist bis Anfang 1969 erfaßt, wobei allerdings Lumineszenz-Quantenausbeuten fester Stoffe ausgeklammert wurden. Einem Abschnitt über Absolutmethoden folgen Hinweise auf publizierte Standard-Quantenausbeuten sowie ausführlichere Angaben über die Eichung von Lichtquellen, Monochromatoren und Strahlungsempfängern, ferner Angaben über Korrekturen, die bei den meisten Meßmethoden berücksichtigt werden müssen. Den Schluß bilden Empfehlungen zur Publikation von Meßergebnissen. [The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. J. Phys. Chem. 75, 991–1024 (1971); 147 Zitate, 3 Abb.]

[Rd 385 –H]

**Methoden der Sequenzanalyse von Ribonucleinsäuren** werden in einer Übersicht von M. A. Billeter besprochen. Eine solche Sequenzanalyse beruht auf der Möglichkeit der enzymatischen Spaltung der Nucleotidkette an definierten Stellen durch spezifische Ribonucleasen (T<sub>1</sub>-Ribonuclease, Pankreas-Ribonuclease) und der Trennung der gebildeten Oligonucleotide durch DEAE-Chromatographie bei abnehmendem pH-Wert sowie durch die „fingerprint“-Technik von Sanger. Die isolierten Oligonucleotide werden alkalisch oder enzymatisch abgebaut. Ein neuer Weg der Sequenzanalyse großer Ribonucleinsäure-Moleküle wird am Beispiel der Bakteriophagen-Qβ-RNA aufgezeigt. [Über die Sequenzanalyse an Ribonucleinsäure. Chimia 25, 181–187 (1971); 22 Zitate, 13 Abb.]

[Rd 391 –M]