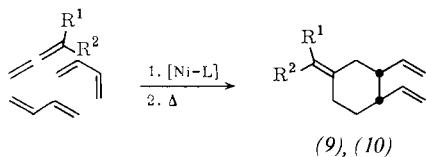


Bei der katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Allen bilden sich, abhängig vom verwendeten Katalysator, neben (1) und (2) Bis(methylen)-Zwölfringe aus je zwei Molekülen Butadien und Allen in 5- bis 13-proz. Ausbeute bezogen auf umgesetztes Allen. Die Stellung der Methylengruppen zueinander wurde u.a. belegt durch Hydrieren (PtO_2 /Eisessig) zu den *cis*- und *trans*-1,3-, 1,4- und 1,2-Dimethylcyclododecanen (wenig), die mit authentischen Proben verglichen wurden^[6, 7].

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



(9), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $K_p = 95^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4946$ (97-proz.)
 (10), R^1 oder $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$,
 R^2 oder $\text{R}^1 = \text{H}$; $K_p = 96^\circ\text{C}/8 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4953$ (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^[*]

1-Adamantanol kann unter richtig gewählten Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure in Adamantanone 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 Adamantanone über; entweder fungiert das Adamantyl-Kation als Hydridacceptor, wobei als Nebenprodukt Adamantan entsteht, oder die Schwefelsäure. Adamantan wird durch Schwefelsäure wieder in 1-Adamantanol umgewandelt. Deshalb kann man zur Synthese von Adamantanone auch von Adamantan ausgehen (Ausbeute ca. 50%).

Außer Adamantanone 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 Oxida-

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

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

Der Mechanismus der Cyanierung tertiärer Amine^[**]

Von Gabor Fodor (Vortr.) und Shio-yue Abidi^[*]

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°C unmeßbar rasch ist und
2. Angriff des Bromid-Ions an einem der am Stickstoff haftenden Kohlenstoff-Atome zu einem Cyanamid und RBr , der mit meßbarer Geschwindigkeit zwischen -30 und -9°C einsetzt.

Laut NMR-Messungen am *N*-Cyan-*N*-methyl-*trans*-decahydrochinoliniumbromid ist die zweite Stufe eine Reaktion erster Ordnung. Die Reaktion verläuft in CDCl_3 zehnmal schneller als in CD_3CN . 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 Chlorameisensäure-methylester und *N*-Methyl-*trans*-dehydrochinolin 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 ^{13}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^[1]

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 verminderter Verlusten durch Adsorption oder Verflüchtigung sowie durch neue Bestimmungsprinzipien.

Organische Matrices können in einem durch Mikrowellen (2450 MHz) angeregten Sauerstoffplasma aufgeschlossen werden^[1]; 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 $<10^{-7}\%$ noch bestimmt werden (gaschromatographisch über Be-Trifluoropentandi- onat)^[2].

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 biampometrischer Endpunktanzeige titriert^[3].

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^[4]. Der Aluminium-Dünnfilm bewährt sich auch bei der Trennung organischer Substanzen (z. B. Metaboliten von Insektiziden, Farbstoffen u. a.) im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-10} g.

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

Ähnlich lassen sich Se-Mengen <1 ng direkt gaschromatographisch erfassen^[6]: SeO_2 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 Elektroneneinsfangdetektor noch in Mengen $>10^{-12}$ 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.

RUNDSCHEAUF

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_1 -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-Q β -RNA aufgezeigt. [Über die Sequenzanalyse an Ribonucleinsäure. Chimia 25, 181–187 (1971); 22 Zitate, 13 Abb.]

[Rd 391 -M]