

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über die orientierte Aufwachsung (Epitaxie) von Polyacrylnitril auf den Spaltflächen von KCl und NaCl

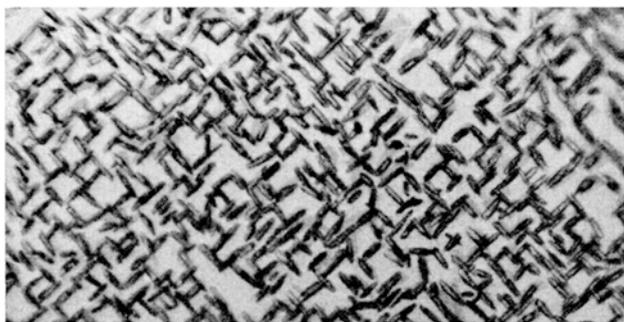
In früheren Mitteilungen wurde über die orientierte Aufwachsung von Polyäthylen auf NaCl¹ und von Nylon 6 (Polyamid der ϵ -Aminocapronsäure) auf KCl² berichtet. Die erstere Aufwachsung wurde auf lichtmikroskopischem Wege gefunden und von FISCHER mit Hilfe des Elektronenmikroskops aufgeklärt³. Der Nachweis der letzteren, deren elektronenmikroskopische Untersuchung vor dem Abschluss steht, gelang nach einem neu entwickelten «Abdruckverfahren», bei dem eine Kristallgitterfläche als Matrize für einen Abdruckfilm aus dem hochmolekularen Stoff wirkt. Die Filmoberfläche wird dann mit geeigneten Gastsustanzen auf Orientierung untersucht.

Während es sich bei Polyäthylen und Nylon 6 um gut kristallisierende hochmolekulare Stoffe handelt, zeigt das Röntgendiagramm von Polyacrylnitril nur zwei diffuse Sichein auf dem Äquator und keine auf dem Meridian. Über die Identitätsperiode längs der Molekülachse ist daher noch nichts bekannt.

Die Prüfung des Polyacrylnitrils auf Orientierungsvormögen an Kristallflächen erschien daher von besonderem Interesse.

Nach dem oben erwähnten Abdruckverfahren gelang es ohne weiteres durch Aufbringen einer Lösung von Polyacrylnitril in Dimethylformamid auf (100) von KCl und NaCl bei 125–135°C einen Film zu erhalten, auf dessen Oberfläche nach dem Ablösen des Trägerkristalls mit Wasser die nadelförmigen Kriställchen von aufgedampftem Pentachlorphenol in orientierter Anordnung erschienen, und zwar vorzugsweise mit der Nadellängsachse parallel den Flächendiagonalen (Fig.); stellenweise wurde auch zusätzlich eine Orientierung parallel den Flächenkanten beobachtet.

Die elektronenmikroskopische Aufklärung dieser Orientierung ist in Angriff genommen.



Orientierte Aufwachsung von Pentachlorphenol auf einem Abdruckfilm aus Polyacrylnitril. Abdruck von (100) NaCl.

J. WILLEMS

Krefeld (Deutschland), Tiergartenstrasse 21, 31. August 1960.

Summary

Oriented overgrowth of pentachlorophenol was obtained on a film of polyacrylonitril produced in contact with (100) of KCl and NaCl.

¹ J. WILLEMS und I. WILLEMS, *Exper.* 13, 465 (1957). – J. WILLEMS, *Disc. Faraday Soc. Discussions* 1958, No. 25, 111.

² J. WILLEMS, *Exper.* 15, 175 (1959).

³ E. W. FISCHER, *Kolloid-Z.* 159, 108 (1958).

Zur Umsetzung von 3 α -Hydroxy-5 β -Steroiden mit Blei(IV)-acetat

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Alkohole gegenüber der Einwirkung von Blei(IV)-acetat¹ wurden in der vorliegenden Arbeit 3 α -Hydroxy-5 β -Steroide mit diesem Reagens umgesetzt. Nach der Behandlung von 3 α -Hydroxy-11-keto-20,20-äthylendioxy-5 β -pregnan (**2**, C₂₃H₃₆O₄)² mit Blei(IV)-acetat in Benzol liess sich aus dem anfallenden Reaktionsgemisch in 71prozentiger Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung C₂₃H₃₄O₄ isolieren, deren Struktur **3** durch Entketalisierung zum bekannten Diketo-äther **4** bewiesen wurde⁴. 3 α -Hydroxy-20,20-äthylendioxy-11,11-5 β -pregnen (**8**, C₂₃H₃₆O₃), hergestellt durch partielle Acetylierung der Dihydroxy-Verbindung **5**⁵ zum Hydroxyacetat **6**, darauffolgende Wasserabspaltung zum ungesättigten Acetat **7** und Verseifung desselben, lieferte unter gleichen Reaktionsbedingungen eine Verbindung C₂₅H₃₈O₅ in 18prozentiger Ausbeute. Die Struktur **9** dieses Produktes folgt aus dessen Überführung mit Lithiumaluminiumhydrid in den Alkohol **10**, der auch aus dem Keto-äther **3** durch Behandlung mit Natriumborhydrid erhältlich ist. Der sterisch einheitliche Verlauf der letztern Reduktion,

¹ G. CAINELLI, M. L. MIHAILOVIĆ, D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. chim. Acta* 42, 1124 (1959). – Vgl. ferner K. HEUSLER, J. KALVODA, CH. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER, A. WETTSTEIN, G. CAINELLI, D. ARIGONI und O. JEGER, *Exper.* 16, 21 (1960). – L. VELLUZ, G. MULLER, R. BARDONESCHI und A. POTTTEVIN, C. R. Acad. Sci. 250, 725 (1960). – A. BOWERS, L. C. IBÁÑEZ, M. ELENA CABEZAS und H. J. RINGOLD, *Chem. & Ind.* 1960, 1299.

² G. ROSENKRANZ, J. PATAKI und C. DJERASSI, *J. org. Chem.* 17, 290 (1952).

³ V. R. MATTOX, R. B. TURNER, W. F. MCGUCKIN, E. J. H. CHU und E. C. KENDALL, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 5818 (1952).

⁴ Nach Abschluss dieser Arbeit haben wir in einer Privatmitteilung von Dr. A. BOWERS (vgl. auch A. BOWERS und E. DENOT, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4956 (1960)) von Umsetzungen von (20R)-3 α ,20-Dihydroxy-11-keto-5 β -pregnan und von (20R)-3 α ,11 β ,20-Trihydroxy-5 β -pregnan mit Blei(IV)-acetat erfahren, die in 5-, bzw. 2,7proz. Ausbeute die Isolierung von (20R)-3 α ,9 α -Oxido-11-keto-20-hydroxy-5 β -pregnan ermöglichten. Im letzteren Fall geht der 3 α ,9 α -Ätherring-Bildung wohl die Oxydation der 11 β -Hydroxy- zur 11-Keto-Gruppe voraus.

⁵ E. P. OLIVETO, T. CLAYTON und E. B. HERSHBERG, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 486 (1953).