

Horst-Udo Lenné, Hans-Christian Mez und Wilhelm Schlenk jr.

Rhomboedrische Harnstoff-Einschlußverbindungen

Aus dem Ammoniak-Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die bisher aufgefundenen rhomboedrischen Harnstoff-Einschlußverbindungen werden zusammengestellt. Die Struktur wird besprochen und mit der hexagonalen verglichen. Der charakteristische Unterschied im Molverhältnis bei hexagonalen und rhomboedrischen Addukten wird aus der Struktur begründet. Voraussetzungen werden erörtert, unter denen sich bevorzugt die eine oder die andere Modifikation des Einschlußgitters bildet.

Laves hat im Jahr 1956¹⁾ als erster beobachtet, daß Harnstoff außer dem bekannten hexagonalen Einschlußgitter (Raumgruppe D_6^2 —P 6₁22) auch ein rhomboedrisches Einschlußgitter (Raumgruppe D_{3d}^6 —R $\bar{3}c$) bilden kann. Der Befund wurde am Beispiel des Harnstoffadduktes von Önanthensäure-[3-methyl-butylester] gemacht. Seither haben wir nach weiteren Vertretern dieser „Abart“ der Harnstoff-Einschlußverbindungen Ausschau gehalten. Über einige Ergebnisse ist, vorwiegend aus der Sicht des Kristallographen, schon berichtet worden²⁾. Im folgenden werden weitere Befunde mitgeteilt. Im Vordergrund wird dabei die speziell den Chemiker interessierende Frage stehen, welche Substanzen anstatt hexagonaler rhomboedrische Einschlußverbindungen bilden und was, abgesehen von der Struktur des Grundgitters, die beiden Gruppen unterscheidet.

In Abbild. 1 ist links das hexagonale Grundgitter der Harnstoffaddukte, rechts das rhomboedrische der Thioharnstoffaddukte und in der Mitte das rhomboedrische der Harnstoffaddukte wiedergegeben. Die Kreise stellen die Sauerstoff- bzw. Schwefelatome vor, die Pfeile zeigen die Prismenfläche an, in der die NH_2 -Gruppen der betreffenden Moleküle liegen. Diejenigen Moleküle, deren NH_2 -Gruppen sich vom Inneren des prismatischen Hohlraumes wegwenden, die also dem Innern nur das Sauerstoff- bzw. Schwefelatom zuwenden, sind durch schwarze Kreise hervorgehoben.

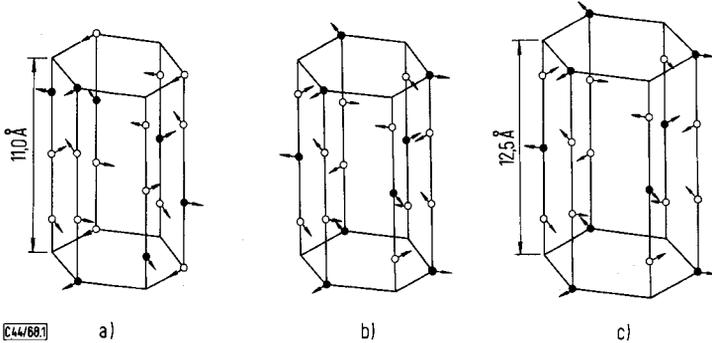
Wie man sieht, sind beim hexagonalen und beim rhomboedrischen Grundgitter die Abstände der Harnstoffmoleküle voneinander die gleichen (Identitätsperiode in Richtung der Längsachse 11.0 Å, Basiskante 4.8 Å, 6 Moleküle in der Elementarzelle). Hinsichtlich der Orientierung der Moleküle, bezogen auf die Mittelachse, gleicht das rhomboedrische Harnstoffgitter dagegen genau dem (etwas größeren) des Thioharnstoffs (Identitätsperiode 12.5 Å, Basiskante 5.37 Å). Die hexagonale

¹⁾ Zitiert nach H.-U. Lenné, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 118, 455 (1963).

²⁾ H.-U. Lenné, l.c.¹⁾, S. 454.

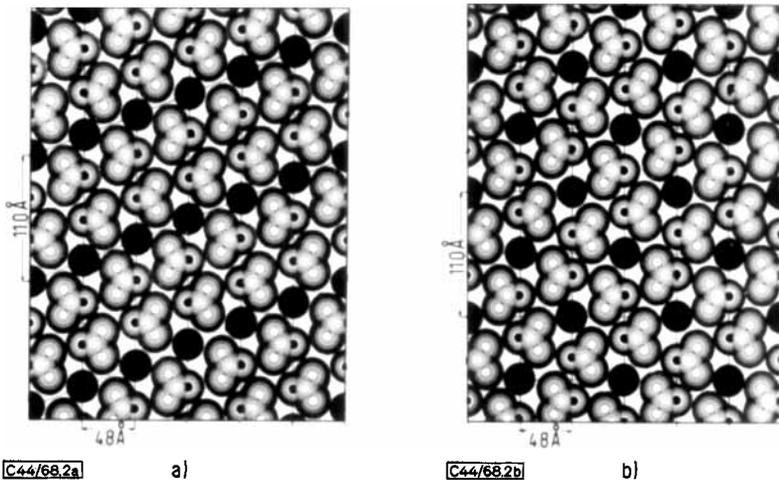
Harnstoffstruktur kann sich durch Umklappen von $\frac{2}{3}$ der Moleküle aus ihren Kanalwänden in benachbarte Wände, d. h. durch Drehung um $\pm 120^\circ$ um die Kanalanten, in die rhomboedrische umwandeln.

Schon bei der Besprechung des rhomboedrischen Thioharnstoffgitters war der Unterschied zum hexagonalen Harnstoffgitter hervorgehoben worden, der in der Art des Kraftfeldes besteht, dem die Gastmoleküle im einen und im anderen Fall ausgesetzt sind³⁾.



Abbild. 1. Hexagonales (a) und rhomboedrisches (b) Grundgitter der Harnstoffaddukte sowie rhomboedrisches (c) Grundgitter der Thioharnstoffaddukte (gleicher Maßstab) (nähere Erläuterung siehe Text)

Deutlicher als in der schematischen Darstellung der Gitter (Abbild. 1) tritt dieser Unterschied zu Tage, wenn man die Moleküle mit ihren ungefähren Wirkungssphären wiedergibt und Raster der Kanalwände zeichnet. In Abbild. 2 sieht man



Abbild. 2. Die Kanalwand des hexagonalen (a) und des rhomboedrischen (b) Grundgitters

³⁾ W. Schlenk jr., Liebigs Ann. Chem. 573, 144 (1951); H.-U. Lenné, Acta crystallogr. [Copenhagen] 7, 1 (1954).

links den hexagonalen, rechts den rhomboedrischen prismatischen Kanal längs einer Kante aufgeschnitten und in der Ebene abgerollt, Innenseite dem Betrachter zugewendet. Die schwarzen Sauerstoffatome der Abbild. 1 sind hier ebenfalls schwarz gezeichnet. Von den Molekülen, deren NH_2 -Gruppen in der betrachteten Kanalwand liegen, die also dem Beschauer ihre Breitseite zukehren, sieht man in der Mitte den Rumpf des Kohlenstoffatoms, rechts oder links davon, Bindungsrichtung parallel zur Basiskante, die Kalotte des Sauerstoffatoms (Mitte schwarz markiert) und, Bindungsrichtung schräg nach oben und unten, die Kalotten der Stickstoffatome, bei den einen Molekülen nach links, bei den anderen nach rechts gerichtet. Die Wasserstoffatome sind weggelassen. Beim hexagonalen Gitter wiederholt sich im Abstand von $c/6$ (1.83 \AA) die Anordnung der die Kanalwand bildenden Moleküle, sie ist lediglich um 60° versetzt. Beim rhomboedrischen Gitter dagegen folgt einer Schicht dreier Moleküle, die das Sauerstoffatom dem Innern des Kanals zuwenden (Basis des Prismas in Abbild. 1b) eine Ringzone von zwei Schichten von Molekülen, deren NH_2 -Gruppen in der Kanalwand liegen. Danach wiederholt sich die Anordnung der Basis, worauf eine dem ersten „Ring“ entsprechende Zone mit NH_2 -Gruppen in der Kanalwand folgt, nur daß diese nach links statt nach rechts zeigen. Im hexagonalen Kanal ist das Kraftfeld also weitgehend homogen, im rhomboedrischen sind zwei voneinander verschiedene Bereiche vorhanden, die sich im Abstand der halben Identitätsperiode des Gitters ($c/2 = 6.25 \text{ \AA}$ beim Thioharnstoff bzw. 5.5 \AA beim Harnstoff) wiederholen.

Aus dieser Periodizität unterschiedlicher Zonen der Kanalwand wurde seinerzeit die Tatsache erklärt, daß es einige Thioharnstoffaddukte mit „erzwungenem“ Molverhältnis 6:1 und 9:1 gibt, bei denen die Normallänge der Gastmoleküle ein anderes (nicht ganzzahliges) Molverhältnis hätte erwarten lassen. Durch Verkürzung (Verdrehung aus der Zickzackebene der Kohlenstoffkette) passen sich diese Moleküle der Periodizität des Gitters an. Unter „Normallänge“ wird hier und im folgenden die Strecke verstanden, die das Molekül im Kanal bei normaler Streckung beansprucht*). Ähnlich wie bei den erwähnten Thioharnstoffaddukten sind die Verhältnisse bei den rhomboedrischen Harnstoffaddukten, nur noch deutlicher ausgeprägt: hier ist das Molverhältnis Wirt : Gast nach den bisherigen Befunden *immer* ganzzahlig, und zwar gleich 3:1 oder einem Vielfachen von 3:1. Hierin kommt zum Ausdruck, daß das Gastmolekül immer eine Strecke im Kanal besetzt, die der Halbperiode des Gitters (5.5 \AA) oder einem ganzzahligen Vielfachen davon (11.0 \AA , 16.5 \AA usw.) gleich ist. Der Halbperiode (der Hälfte der Elementarzelle) sind 3 Wirtsmoleküle zugeordnet. Verständlicherweise kommt es besonders dann zur Ausbildung der rhomboedrischen Einschlußstruktur, wenn die „Normallänge“ des Gastmoleküls ungefähr „paßt“, d. h. ein Vielfaches der Halbperiode, also 5.5; 11.0; 16.5; 22.0; 27.5; 33.0 \AA usw. ist. Das bestätigte sich in vielen Fällen, beispielsweise bei Untersuchung der ω,ω' -Diisopropylalkane. Diejenigen unter ihnen, deren Länge der genannten Anforderung einigermaßen entspricht, liefern rhomboedrische Addukte, die anderen nur hexagonale, wie Tab. 1 zeigt.

*) In einigen Fällen wurde diese Strecke direkt gemessen, in anderen durch Interpolation abgeschätzt.

Tab. 1. Modifikation der Einschlußstruktur in Abhängigkeit von der Moleküllänge der Gastschubstanz

Gastschubstanz	Normallänge d. Moleküls (Å)	vom rhomboedrischen Gitter „geforderte“ Moleküllängen (Å)	Struktur der erhaltenen Addukte
2.13-Dimethyl-tetradecan	20.0	16.5	hexagonal
2.14-Dimethyl-pentadecan	21.3		hexagonal u. rhomboedr.
2.15-Dimethyl-hexadecan	22.6	22.0	rhomboedrisch
2.16-Dimethyl-heptadecan	23.9		hexagonal
2.17-Dimethyl-octadecan	25.2		hexagonal
2.18-Dimethyl-nonadecan	26.5		rhomboedrisch
2.19-Dimethyl-eikosan	27.8	27.5	rhomboedrisch

Eine der Gitterperiode angemessene Länge des Gastmoleküls allein reicht aber nicht hin, um die Ausbildung der rhomboedrischen Struktur zu veranlassen. Mit *n*-Paraffinen, unverzweigten Äthern und Estern beispielsweise wurden bisher nur hexagonale Addukte erhalten, auch wenn die Länge „angemessen“ war. Um rhomboedrische Addukte zu bilden, müssen die Moleküle eine (oder mehrere) Stellen größeren Platzbedarfs, gewissermaßen „Knoten“ enthalten, wie seitenständige Methylgruppen oder Halogenatome, oder auch eine endständige Cyclohexylgruppe.

Die periodische Wiederkehr solcher Knoten in den Gastmolekülen regt offenbar die Ausbildung der periodischen Kraftfelder der rhomboedrischen Struktur an. Ausnahmen sind die Addukte der unverzweigten Verbindung Aceton und der cyclischen Verbindung Trioxan. Vielleicht erklärt sich hier die Entstehung der rhomboedrischen Struktur daraus, daß sich diese Moleküle als Ganzes in der halben Gitterperiode (5.5 Å) räumlich gut unterbringen lassen. Beide Addukte sind übrigens äußerst instabil. Kristalle des Acetonadduktes zerfallen augenblicklich, wenn sie aus dem Medium, in dem sie entstanden sind (harnstoffgesättigte Acetonlösung) an die Luft gebracht werden. Für die röntgenographische Untersuchung mußten die Kristalle daher in Lindemann-Glasröhrchen mit Mutterlauge eingeschlossen werden.

Auch wenn Gitterperiode und Länge des Gastmoleküls gut zusammenpassen, bilden sich öfters anstatt oder neben rhomboedrischen hexagonale Addukt-kristalle. Beispiele hierfür enthält Tab. 2. Bisweilen läßt sich bevorzugte Bildung der rhomboedrischen Struktur durch entsprechende Impfung veranlassen.

Äußerlich können hexagonale und rhomboedrische Addukt-kristalle nicht voneinander unterschieden werden, weil sie winkelig sind. Wohl sind manchmal die beiden Modifikationen, wenn sie im gleichen Ansatz nebeneinander gewachsen sind, im Habitus verschieden, die einen z. B. nadelförmig, die anderen plattenförmig oder linsenähnlich, aber die Zuordnung von Habitus und Struktur wechselt, so daß keine Regeln angegeben werden können. Übrigens findet man bei den rhomboedrischen Addukten, aber auch bei den hexagonalen Addukten verzweigter Verbindungen, oftmals Kristalle von höchst bizarrer Form, z. B. lange Stapel von Blättchen, die sichelähnlich gekrümmt sein können, Prismen mit ausgekehrten Kanten, szepter- oder knotenstockähnliche Gebilde, pilzähnliche Verwachsungen von hexagonalen Bereichen (Stiel) und rhomboedrischen Bereichen (Hut).

Außer dem Unterschied im Molverhältnis Wirt : Gast — hier ganzzahliger Quotient, Zähler durch 3 teilbar, dort in der Regel nicht ganzzahliger Quotient — gibt es noch einen stereochemisch interessanten Unterschied zwischen den rhomboedrischen und hexagonalen Addukten. Während die hexagonale Struktur mit ihrem Spiegelbild nicht kongruent ist und daher zur Trennung von Antipoden dienen kann⁴⁾, weist die rhomboedrische Spiegelebenen auf, so daß die Antipoden eines Racemates unterschiedslos eingeschlossen werden. Gerade das Versagen von Versuchen zur Racematrennung ist ein Grund zum Verdacht auf rhomboedrische Struktur und hat uns in mehreren Fällen auf die richtige Spur geführt (z. B. bei den α,ω -Bis-dihydrocitronellyl-mercaptop-alkanen, s. Tab. 2).

In Tab. 2 sind die gegenwärtig bekannten rhomboedrischen Einschlußverbindungen zusammengestellt.

Tab. 2. Rhomboedrische Harnstoffaddukte

Nr.	Gastsubstanz	1 „Normal- länge“ d. Gast- moleküls (Å)	2 Länge d. Gast- moleküls im rhom- boedr. Kanal (Å)	3 Länge der Kanal- periode (Å)	4 Anzahl v. Kanal- halb- perioden pro Gast- molekül	5 Molverh. Wirt: Gast	6 Bemerkungen
1	2.14-Dimethyl-pentadecan	~21.3	21.69	10.85	4:1	12:1	
2	2.15-Dimethyl-hexadecan	~22.6	22.0	11.00	4:1	12:1	
3	2.18-Dimethyl-nonadecan	~26.5	27.15	10.86	5:1	15:1	
4	2.19-Dimethyl-eikosan	~27.8	27.41	10.96	5:1	15:1	
5	1-Dihydrocitronellyl-hexadecan	~33.0	32.78	10.95	6:1	18:1	
6	1.4-Bis-dihydrocitronellyl-butan	~27.7	27.34	11.00	5:1	15:1	
7	1.8-Bis-dihydrocitronellyl-octan	32.9	32.89	10.94	6:1	18:1	auch hexagonal
8	Hexadecylcyclohexan	27.17	27.35	10.95	5:1	15:1	auch hexagonal
9	6-Chlor-undecan	16.41	16.42	10.96	3:1	9:1	auch hexagonal
10	Önanthsäure-[3-methyl-butylester]	17.14	16.44	10.95	3:1	9:1	auch hexagonal
11	Capronsäure-[3-methyl-butylester]	15.76	16.31	10.90	3:1	9:1	auch hexagonal
12	Capronsäure-[4-methyl-pentylester]	~17.2					Rhomboedrie nur durch Pulveraufnahmen nachgewiesen
13	Bernsteinsäure-diisohexylester	~21.7					Rhomboedrie nur durch Pulveraufnahmen nachgewiesen
14	Adipinsäure-diisoamylester	~21.7 *)	21.75	10.87	4:1	12:1	auch hexagonal
15	Korksäure-diisobutylester	~21.7 *)	21.85	10.92	4:1	12:1	auch hexagonal
16	Sebacinsäure-diisopropylester	~21.9 *)	21.85	10.92	4:1	12:1	auch hexagonal
17	Pentandithiol-(1.5)-bis-dihydrocitronellyläther	~31.5	32.52	10.86	6:1	18:1	
18	Hexandithiol-(1.6)-bis-dihydrocitronellyläther	~32.8	32.98	10.99	6:1	18:1	
19	Heptandithiol-(1.7)-bis-dihydrocitronellyläther	~34.1	32.90	10.97	6:1	18:1	
20	Nonandithiol-(1.9)-bis-dihydrocitronellyläther	36.67	37.84	10.84	7:1	21:1	auch hexagonal
21	Decandithiol-(1.10)-bis-dihydrocitronellyläther	~38.0	38.28	10.96	7:1	21:1	
22	Undecandithiol-(1.11)-bis-dihydrocitronellyläther	~39.3 *)	38.60	10.97	7:1	21:1	auch hexagonal
23	Heptandithiol-(1.7)-bis-dihydrocitronellyläther	~33.1	32.80	10.95	6:1	18:1	
24	Aceton	~5.5	5.48	10.96	1:1	3:1	Auswertung noch nicht abgeschlossen
25	Trioxan		5.47	10.93	1:1	3:1	

*) Die Normallängen (Moleküllängen im hexagonalen Kanal) wurden noch nicht gemessen.

4) S. hierzu *W. Schlenk jr.*, Chem. Ber. **101**, 2445 (1968), nachstehend.

Die im rhomboedrischen Kanal belegte Strecke (Tab. 2, Spalte 2) weicht in einigen Fällen deutlich von der Normallänge (Spalte 1) des Moleküls ab. Sofern die beanspruchte Strecke kleiner ist als es der Normallänge entspricht (z. B. bei Nr. 2, 10, 19), wird man eine Verkürzung des Moleküls durch Verdrillung anzunehmen haben. Soweit die beanspruchte Strecke länger ist (z. B. bei Nr. 1, 11, 17, 20), wird es sich nicht um eine Dehnung des Moleküls handeln, denn zu einer Streckung der Valenzwinkel reichen die vom Gastgitter ausgehenden Van der Waals'schen Kräfte schwerlich aus, sondern es wird einfach der Abstand zwischen den Enden zweier benachbarter Moleküle um den betreffenden Betrag vergrößert sein.

In Spalte 3 sieht man, daß bei einigen Addukten (z. B. bei Nr. 1, 11, 17, 20) die Identitätsperiode des Gitters gegenüber der Norm erheblich verkürzt ist. Es sind das gerade die Fälle, in denen die Gastmoleküle für das rhomboedrische Gitter „eigentlich zu kurz sind“. Durch eine Schrumpfung paßt sich hier also das Gitter den kurzen Molekülen an.

Der *Direktion der BASF* sei für die Großzügigkeit gedankt, die diese Untersuchung ermöglichte. Den Hauptteil der experimentellen Arbeit haben unsere Mitarbeiter geleistet, die Herren *H. Ecker, H. Esswein, H. Graf, H. Leibig, G. Riewe, H. Schall* und *F. Schmidt*.

Beschreibung der Versuche

Synthesen

1-Dihydrocitronellyl-hexadecan, *ω,ω'-Bis-dihydrocitronellyl-alkane* und *Hexadecylcyclohexan* wurden durch „gemischte“ Wurtz-Synthese aus *Dihydrocitronellyljodid* (Herstellung und Eigenschaften s. später) bzw. *Cyclohexyljodid* und den betreffenden *n-Alkyljodiden* bzw. *ω,ω'-Dijod-alkanen* in Äther erhalten. Zur vollständigen Umsetzung der Jodide mußte bei Raumtemp. unter Stickstoff 3 Wochen mit einem großen Überschuß von *Natrium* gerührt werden. Die Reaktionsprodukte wurden in Drehband- oder Füllkörperkolonnen fraktioniert. Die Ausbeuten an den reinen Kohlenwasserstoffen waren verständlicherweise schlecht. Hätten wir die Synthesen zu wiederholen, so gäben wir dem Weg über Ketone bzw. Diketone (Beispiele s. weiter unten) den Vorzug.

(+)(*R*)-*1-Dihydrocitronellyl-hexadecan* ((+)(*R*)-2.6-Dimethyl-tetracosan) geht bei 160°/0.01 Torr über. n_D^{40} 1.4418; α_D : +0.14° (unverdünnt)*).

(+)(*R*)-*1.4-Bis-dihydrocitronellyl-butan* ((+)(6*R*:15*R*)-2.6.15.19-Tetramethyl-eikosan), Sdp.₁₀ 213.5°; n_D^{20} 1.4456; α_D : +0.08° (unverdünnt).

(+)(*R*)-*1.8-Bis-dihydrocitronellyl-octan* ((+)(6*R*:19*R*)-2.6.19.23-Tetramethyl-tetracosan) geht bei 200°/0.5 Torr über; n_D^{20} 1.4495; α_D : +0.12° (unverdünnt).

Hexadecylcyclohexan, Sdp.₁₀ 216.5°; n_D^{40} 1.4510.

Diisoalkane wurden über Diketone hergestellt, wobei man teils von Alkylzinkjodiden und Dicarbonensäurechloriden, teils von Zinkverbindungen der Dijodalkane und Monocarbonensäurechloriden ausging. Jeder der beiden Wege sei an einem Beispiel geschildert⁵⁾.

2.18-Dimethyl-nonadecan: Granuliertes *Zink* (Fa. Noury-Baker N. V., Deventer, Niederlande; 40 mesh, Korndurchmesser 0.2–0.4 mm) wurde in bekannter Weise⁵⁾ in das *Zink-*

* Die Drehung wurde hier und in allen folgenden Fällen, soweit nichts anderes vermerkt ist, bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ gemessen.

⁵⁾ Zur Herstellung von Ketonen mittels zinkorganischer Verbindungen s. Methoden d. organ. Chem. (Houben-Weyl), 3. Aufl., Bd. IV, S. 897, Verlag Georg Thieme, Leipzig 1924. *F. L. Breusch* und *F. Baykut*, Chem. Ber. 86, 684 (1953).

Kupfer-Paar (90% Zink) übergeführt. 99 g (0.5 Mol) *1-Jod-3-methyl-butan*, 65.4 g Zink-Kupfer-Paar, 10 g Essigester (dest.) und 25 g Toluol wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler langsam auf etwa 110° erwärmt; bis zum Abklingen der einsetzenden lebhaften Reaktion nach etwa 5 Min. wurde die Heizung entfernt. Anschließend wurde 2 Stdn. bei 125 bis 128° gerührt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 300 ccm Toluol und ließ 1 Stde. unter Eiskühlung stehen. Die klare Lösung wurde unter Überleiten eines Stickstoffstromes vom Zinkschlamm in einen mit Stickstoff gespülten Kolben dekantiert und tropfenweise mit einem Gemisch von 63 g (0.25 Mol) *Undecandisäuredichlorid* und 100 ccm Toluol versetzt. Dabei stieg die Temperatur rasch an; durch Eiskühlung und Regelung der Zutropfgeschwindigkeit wurde sie auf 50° gehalten, was für die Ausb. entscheidend ist. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch 2 Stdn. bei 50° weitergerührt. Zur abgekühlten Lösung tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 300 ccm Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch 2mal mit Wasser, trocknete mit CaCl_2 und entfernte bei 70° i. Wasserstrahlvak. das Toluol. Das erhaltene Produkt (75 g) wurde bei 0.1 Torr in einer Füllkörperkolonne destilliert. Das *2.18-Dimethyl-nonadecandion-(5.15)* siedete konstant bei 165°, n_D^{20} 1.4398, Ausb. 37 g (45%, bezogen auf das Dicarbonsäurechlorid).

23 g des *Dions* lieferten bei der Reduktion mit LiAlH_4 20.5 g *2.18-Dimethyl-nonadecandiol-(5.15)*. Die Dehydratisierung geschah in einem mit etwa 30 g Al_2O_3 (Akt.-St. III, Korngröße 3 mm) beschickten und auf 330–350° erhitzten senkrechten Quarzrohr von 500 mm Länge und 15 mm Weite. Oben auf dem Rohr befand sich ein Dosierungstrichter nach Thielert mit Mariottischem Druckausgleich (Fa. Normag, Hofheim/Taunus), unten ein 50-ccm-Kolben mit seitlichem Tubus, über den die Apparatur unter Vakuum gehalten wurde (0.2–0.4 Torr). Das geschmolzene und flüssig gehaltene Diol wurde (etwa 0.5 g/Min.) auf den heißen Kontakt getropft. Das im Kölbchen gesammelte *Dien* wurde destilliert (126°/0.1 Torr). Ausb. 9.3 g; n_D^{20} 1.4560; Hydrierjodzahl 176 (ber. 173.5). Hydrierung in Propionsäure über Palladium bei Raumtemp. mit *Wasserstoff* von Atmosphärendruck lieferte praktisch verlustlos das *Paraffin*. Konstanten s. weiter unten.

2.16-Dimethyl-heptadecan: 110 g (0.42 Mol) *1.7-Dijod-heptan*, 110 g des *Zink-Kupfer-Paares*, ein Körnchen Jod, 20 g Essigester und 35 g Toluol wurden durch Erwärmen auf 115–120° zum Reagieren gebracht, 2 Stdn. auf 125–128° gehalten, mit 500 ccm Toluol verdünnt und zwecks Absitzens des Zinkschlammes 1 Stde. bei 50° gehalten (niedrigere Temperatur brächte in diesem Fall das Gemisch zum Erstarren). Auch das Dekantieren mußte bei 50° geschehen. Unter weiterer Einhaltung dieser Temperatur wurde ein Gemisch von 112 g (0.82 Mol) *Isocaprönsäurechlorid* und 100 ccm Toluol zugetropft und weitere 2 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie im vorhergehenden Versuch. Nach der Destillation (142°/0.1 Torr) wurden 20.6 g reines *2.16-Dimethyl-heptadecandion-(5.13)* erhalten. n_D^{20} 1.4388; Ausb. 17%, bezogen auf das eingesetzte Isocaprönsäurechlorid. Hydrierung, Wasserabspaltung und Hydrierung des Diens (Hydrierjodzahl 192, ber. 190.5) geschahen wie beim vorausgehenden Versuch.

2.13-Dimethyl-tetradecan: Sdp.₇₆₀ 275.5°, n_D^{20} 1.4242

2.14-Dimethyl-pentadecan: Sdp.₇₆₀ 289.5°, n_D^{20} 1.4261

2.15-Dimethyl-hexadecan: Sdp.₇₆₀ 304°, n_D^{20} 1.4285, Schmp. 21.5–23.0°

2.16-Dimethyl-heptadecan: Sdp.₇₆₀ 320.5°, n_D^{20} 1.4311, Schmp. <0°

2.17-Dimethyl-octadecan: Sdp.₁₀ 191°, n_D^{20} 1.4325, Schmp. 31.2–32.3°

2.18-Dimethyl-nonadecan: Sdp.₁₀ 200°, n_D^{20} 1.4339, Schmp. 15.8–16.8°

2.19-Dimethyl-eikosan: Sdp.₁₀ 212°, n_D^{20} 1.4353, Schmp. 39–39.9°

Dimethyl-hexadecan, -octadecan, -nonadecan und -eikosan ließen sich aus Methanol/tert.-Butylalkohol (2 : 1) umkristallisieren. 2.19-Dimethyl-eikosan fiel dabei in dünnen Nadeln an, die drei anderen bildeten große, hauchdünne Blättchen.

Es sei auf das Alternieren der Schmelzpunkte aufmerksam gemacht. Wie bei den Dicarbonsäuren schmelzen auch hier die Homologen mit ungerader Anzahl der Kettenglieder niedriger als die Nachbarhomologen mit geradzahligen Ketten. Bei den n-Paraffinen gibt es dieses Alternieren bekanntlich nicht.

6-Chlor-undecan wurde durch Ketonisierung von Capronsäure über Bimsstein, der mit Cersalz imprägniert war, bei 500°, Hydrierung des erhaltenen *Undecanons* mittels $LiAlH_4$ in Äther und Umsetzung des *Undecanols* mit *Thionylchlorid* in Gegenwart von *Pyridin* gewonnen; Sdp.₁₀ 106°, n_D^{20} 1.4395.

(-)(*R*)-*Dihydrocitronellyljodid*: Das zur Herstellung der Kohlenwasserstoffe (s. oben) und der ω,ω' -Alkandithioläther (s. weiter unten) dienende Jodid wurde folgendermaßen erhalten: Käufliches (+)-*Citronellal* (Fa. Dragoco) wurde unter Stickstoff über eine 1-m-Kolonnen (Glaswendelfüllkörper) destilliert (84°/10 Torr). Die mittleren Fraktionen, deren Destillationstemperatur konstant und deren Brechungsindex und optische Drehung einigermaßen konstant waren, wurden vereinigt, mit Raney-Nickel bei 80° unter 200 at *Wasserstoff* hydriert und über eine 4-m-Füllkörperkolonne (Drahtnetzröllchen) destilliert (Rücklaufverhältnis 1 : 10, Abnahme 4 ccm/Stde.). Nach 16% Vorlauf wurden Brechungsindex und optische Drehung konstant: (+)(*R*)-*Dihydrocitronellol*, Sdp.₁₀ 105.5°, n_D^{20} 1.4350, α_D : + 3.50°, $[\alpha]_D$: + 4.22° (unverdünnt). Überführung in (-)(*R*)-*Dihydrocitronellyljodid* durch Behandeln mit *Jod* und rotem *Phosphor*; Sdp.₁₀ 113.5°, n_D^{20} 1.4849, α_D : - 10.3° (unverdünnt).

(-)(*R*)-*Dihydrothiocitronellol*: In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr, das später gegen einen Tropftrichter ausgetauscht wurde, sättigte man eine Lösung von 132 g (2 Mol) *Kaliumhydroxid* in 60 ccm Wasser und 420 ccm Äthanol unter Rühren und Kühlung mit *Schwefelwasserstoff*. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. tropfte man innerhalb einer Stde. 268 g (1 Mol) (-)(*R*)-*Dihydrocitronellyljodid* zu, rührte anschließend noch 3 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. unter Rückfluß, versetzte mit Wasser und trennte die organische Schicht ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurde unter Stickstoff über eine Füllkörperkolonne destilliert (95°/10 Torr). Ausb. 110 g; n_D^{20} 1.4563, α_D : - 4.45° (unverdünnt).

$C_{10}H_{22}S$ (174.4) Ber. C 68.9 H 12.7 S 18.4 Gef. C 69.0 H 12.8 S 18.0

(-)(*R*)-*Undecandithiol-(1.11)-bis-dihydrocitronellyläther*: In ein Gemisch von 4 g (0.1 Mol) *Natriumhydroxid*, 10 ccm Wasser, 20 ccm Äthanol und 16 g (0.092 Mol) (-)(*R*)-*Dihydrothiocitronellol* wurden unter Eiskühlung 11.87 g (0.046 Mol) *1.11-Dijod-undecan* eingetragen. Die Temperatur stieg nicht über 10°. Anschließend wurde 2 Stdn. bei Raumtemp. und 4 Stdn. auf dem Dampfbad gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Äther verdünnt, gewaschen, getrocknet und von Äther befreit. 24 g Rohprodukt. Destillation (200°/0.1 Torr) erbrachte 11 g reinen *Dithioläther*. Konstanten s. unten.

$C_{31}H_{64}S_2$ (501.0) Ber. C 74.4 H 12.8 S 12.8 Gef. C 74.3 H 12.8 S 12.8

Die Homologen wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt (Tab. 3).

(+)(*R*)-*Heptandiol-(1.7)-bis-dihydrocitronellyläther*: In eine Lösung von 4.6 g (0.2 g-Atom) *Natrium* in 79 g (0.5 Mol) (+)(*R*)-*Dihydrocitronellol* wurden 24 g (0.068 Mol) *1.7-Dijodheptan* eingetragen. Nach 6stdg. Rühren auf einem Dampfbad verdünnte man mit Wasser, säuerte mit Schwefelsäure an, trennte die organische Phase ab, verdünnte mit Äther, wusch und trocknete. Nach Abtreiben des Äthers wurde in einer Kurzweg-Destillationsapparatur

Tab. 3. Homologe Dithiol-bis-dihydrocitronellyläther

-bis-dihydrocitronellyläther	Sdp./Torr	n_D^{20}	t	α_D^t
(-)(R)-Pentandithiol-(1.5)-	225°/0.9	1.4822	22°	-8.60°
(-)(R)-Hexandithiol-(1.6)-	210°/0.2	1.4820	22°	-8.45°
(-)(R)-Heptandithiol-(1.7)-	220°/0.4	1.4820	22°	-8.00°
(-)(R)-Octandithiol-(1.8)-	220°/0.4	1.4816	22°	-7.75°
(-)(R)-Nonandithiol-(1.9)-	218°/0.4	1.4810	22°	-6.8°
(-)(R)-Decandithiol-(1.10)-	243°/0.4	1.4797	22°	-6.8°
(-)(R)-Undecandithiol-(1.11)-	238°/0.2	1.4802	22°	-6.73°
(-)(R)-Dodecandithiol-(1.12)-	212°/0.05	1.4795	22°	-5.86°*)
(-)(R)-Tridecandithiol-(1.13)-	216°/0.1	1.4800	22°	-6.50°
(-)(R)-Tetradecandithiol-(1.14)-	240°/0.1	1.4684	40°	-1.55°*)
(-)(R)-Pentadecandithiol-(1.15)-	248°/0.1	1.4669	40°	-0.55°*)

*) Vermutlich teilweise racemisiert.

nach *Uttinger*⁶⁾ zunächst getoppt ($9 \cdot 10^{-5}$ Torr; Rinnentemperatur 74–116°), dann destilliert ($8 \cdot 10^{-5}$ Torr, Rinnentemperatur 108–152°). n_D^{20} 1.4470; α_D^{20} : +2.5° (unverdünnt).

$C_{27}H_{56}O_2$ (412.7) Ber. C 78.57 H 13.68 Gef. C 78.6 H 13.6

Die *Mono-* und *Dicarbonsäureester* wurden in bekannter Weise durch Erhitzen der *Säuren* und *Alkohole* in benzolischer Lösung in Gegenwart von etwas *Schwefelsäure* unter azeotropem Abtreiben des Wassers gewonnen. Sie enthielten, im Dünnschicht- oder Gaschromatogramm erkennbar, auch nach sorgfältigem Destillieren fast immer kleine Mengen von Alkohol und/oder Säure. Da die Säuren selber zur Bildung von Harnstoffaddukten fähig sind, also durch ihre Miteinlagerung die Identitätsperiode der Ester in den Addukten fälschen könnten, mußte für ihre restlose Entfernung gesorgt werden. Sie gelingt leicht durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform. Die Säuren werden dabei vom Kieselgel zurückgehalten.

Capronsäure-[3-methyl-butylester]: Sdp.₁₀ 97.5°, n_D^{20} 1.4191

Önanthsäure-[3-methyl-butylester]: Sdp.₁₀ 112°, n_D^{20} 1.4236

Capronsäure-[4-methyl-pentylester]: Sdp.₁₀ 112.5°, n_D^{20} 1.4235

Sebacinsäure-diisopropylester: Sdp.₁₀ 178°, n_D^{20} 1.4332

Korksäure-diisobutylester: Sdp.₁₀ 183°, n_D^{20} 1.4355

Adipinsäure-diisoamylester: Sdp.₁₀ 182°, n_D^{20} 1.4380

Bernsteinsäure-diisohexylester: Sdp.₁₀ 181.5°, n_D^{20} 1.4369

Die *rhomboedrischen Addukte* werden genau so hergestellt wie die hexagonalen⁷⁾. Für die Gewinnung gut ausgebildeter Kristalle von Addukten höhermolekularer Verbindungen, gleichviel ob es sich um die rhomboedrische oder hexagonale Modifikation handelt, ist methanolische Harnstofflösung ungeeignet. Man muß in solchen Fällen ein lipophileres Lösungsmittel wählen. Bewährt haben sich Gemische von Methanol und tert.-Butylalkohol.

100 ccm Methanol/tert.-Butylalkohol (1 : 0.5 v/v) lösen bei 20° 7.1 g Harnstoff

100 ccm Methanol/tert.-Butylalkohol (1 : 1 v/v) lösen bei 20° 4.2 g Harnstoff

100 ccm Methanol/tert.-Butylalkohol (1 : 3 v/v) lösen bei 20° 2.3 g Harnstoff

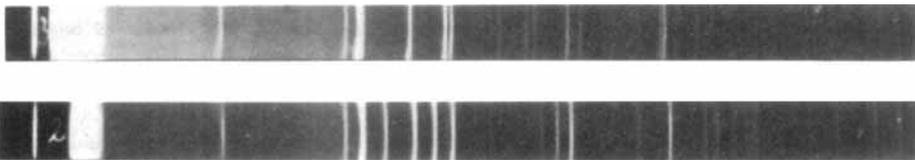
⁶⁾ G. E. Uttinger, *Chemie-Ing.-Techn.* **26**, 129 (1954).

⁷⁾ S. z. B. *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band I/1, S. 399, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

Messungen

Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroskop-Heiztisch nach *Kofler*⁸⁾ oder im Schmelzpunktröhrchen mit dem von *Tottoli* angegebenen Gerät⁹⁾ bestimmt, Siedepunkte mit Hilfe des von *Böhme* und *Böhm*¹⁰⁾ beschriebenen Mikrogerätes, das zwecks Verwendung bei vermindertem Druck etwas abgeändert war. Das in einem Stück aus Quarz hergestellte Kölbchen war oben mit einer Schliffhaube, an der das Thermometer hing, und seitlich mit einem Stutzen versehen, der sich an ein System mit genau kontrolliertem und geregelterm Druck anschließen ließ. Substanzbedarf 0.05–0.07 ccm. Im Druckbereich von 760 bis 10 Torr waren die Werte auf $\pm 0.5^\circ$ reproduzierbar. Die abgelesenen Werte wurden mit Hilfe einer Eichkurve korrigiert, die unter Verwendung reiner Paraffine erhalten worden war, deren „wahre“ Siedepunkte aus der Literatur bekannt sind¹¹⁾. Bei niedrigem Druck, z. B. 1 Torr, waren keine befriedigenden Ergebnisse zu erhalten. Deshalb wurde für die sehr hoch siedenden Substanzen auf Siedepunktbestimmung verzichtet und nur der bei der Destillation abgelesene Wert als ungefähre Anhaltspunkt mitgeteilt.

Röntgenographische Untersuchung: Durch Pulveraufnahmen mit einer Guinier-Seeman-Bohlin-Kamera (D 114.7 mm; CuK_α -Strahlung) wurde festgestellt, ob die Addukte rhomboedrisch oder hexagonal kristallisiert waren oder ob eine Mischung von beiden vorlag. Beispiele derartiger Röntgendiagramme sind in Abbild. 3 wiedergegeben.



C44/68.3

Abbild. 3. Pulveraufnahmen
oben: Harnstoff + Capronsäure-[3-methyl-butylester], rhomboedrisch
unten: Harnstoff + 1.6-Bis-dihydrocitrinellyl-hexan, hexagonal

Es ist zweckmäßig, das Pulverisieren schonend vorzunehmen und nicht zu weit zu treiben, da durch Vergrößerung der Oberfläche, vielleicht auch durch den Druck des Pistills, der Zerfall der Addukte begünstigt werden kann. Auch mit der Möglichkeit, daß durch Druck ein Modifikationswechsel des Gitters hervorgerufen werden könnte, muß gerechnet werden.

Zur röntgenographischen Ermittlung der Kanalperiode und der von den Gastmolekülen beanspruchten Kanalstrecken wurden die Schichtlinienabstände in Drehkristallaufnahmen ausgemessen. Bezüglich Einzelheiten und Abbildungen von solchen Drehkristallaufnahmen sei auf frühere Mitteilungen verwiesen¹²⁾.

⁸⁾ *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermomikromethoden, S. 4 ff, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954.

⁹⁾ Hersteller Fa. W. Büchi, Flawil, Schweiz.

¹⁰⁾ *H. Böhme* und *R. H. Böhm*, Mikrochim. Acta [Wien] 1959, 770.

¹¹⁾ Physical Properties of Chemical Compounds, II, Washington 1959 (Number 22 of the Advances in Chemistry Series edited by ACS Applied Publications).

¹²⁾ *H.-U. Lenné*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchemie 118, 440 und 459 (1963).