

Äthanol und mit Kalilauge (0,25 g KOH in 12,5 ml Wasser) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann erkalten gelassen und die abgeschiedenen Kristalle am Filter mit Wasser gewaschen und, nach Trocknen, aus Äthanol umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Bereitung der Sulfone

Die wäßrige Lösung von 0,005 mol Ferrocenylmethyltrimethylammoniumjodid wurde mit der wäßrigen Lösung von 0,005 mol des betreffenden Sulfinsäure-Natriumsalzes vermischt und 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, am Filter mit Wasser gewaschen und, nach Trocknen, aus Äthanol umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Dipl.-Ing. M. Livař danken wir für die Aufnahme der UV-Spektren und Dipl.-Ing. E. Greiplová, Chemisches Institut, Komenský-Universität, für die Ausführung der Analysen.

LITERATUR

1. Nesmejanov A. N., Perevalova E. G., Silovceva L. S., Tjurin V. D.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* 1962, 1997.
2. Rosenblum M.: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Teil I, S. 42. Wiley, New York 1965.
3. Hickinbottom W. J.: *Reactions of Organic Compounds*, S. 426. Green, London 1948.
4. Knüsli E.: *Gazz. Chim. Ital.* 79, 621 (1949); 80, 522 (1950).
5. Price Ch. C., Stacy G. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 499 (1946).
6. *Org. Syntheses*, Coll. Vol. I, S. 7. Wiley, New York 1948.
7. Lindsay J. K., Hauser Ch. R.: *J. Org. Chem.* 22, 355 (1957).
8. Uher M.: Nichtpublizierte Ergebnisse.

Übersetzt von M. Wichsová.

ÜBER ADAMANTAN UND DESSEN DERIVATE XXI.*

DERIVATE DES 2-METHYLADAMANTANS

S.LANDA und J.HLAVATÝ

*Laboratorium für synthetische Treibstoffe,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

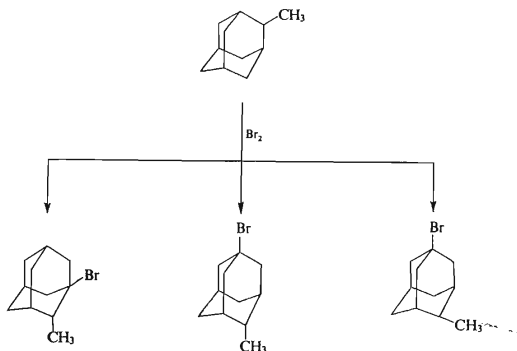
Eingegangen am 22. Oktober 1970

In den vorangegangenen Arbeiten¹⁻⁴ haben wir einige in 2-Stellung substituierte Adamantan-Derivate und -Homologe beschrieben. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Darstellung von aus 2-Methyladamantan erhaltenen Derivaten. Wie wir fanden, treten in Erdöl

* XX. Mitteilung: *Z. Chem.* 11, 110 (1971).

nicht nur Adamantanhomologe mit den Alkylgruppen an den Brückenkohlenstoffatomen auf⁵, sondern auch Homologe mit den Alkylgruppen an den sekundären Kohlenstoffatomen. Adamantanhomologe mit Alkylgruppen an den sekundären Kohlenstoffatomen finden sich aber auch in anderen Rohstoffen. Dies machte die Darstellung von weiteren, an den sekundären Kohlenstoffatomen substituierten Adamantan-Derivaten und -Homologen notwendig, damit diese Verbindungen als Standardpräparate für ihren Nachweis zur Verfügung stehen.

Als geeignete Verbindung zur Bereitung ditopischer Adamantanhomologe mit der Methylgruppe in 2-Stellung erwies sich 1-Brom-2-methyladamantan, dessen Darstellung wir in unserer vorhergehenden Mitteilung⁶ beschrieben haben. Bei der Bromierung entsteht ein Gemisch von 1-Brom-2-methyladamantan und 1-Brom-4-methyladamantan (*a*, axial und *e*, äquatorial), dessen Trennung ebenso schwierig ist wie die Trennung des aus den Bromiden bereiteten Hydroxyderivat-Gemisches⁶.



SCHEMA 1

Das durch Hydrolyse der bei der Bromierung von 2-Methyladamantan anfallenden Produkte gebildete Methylhydroxyadamantan-Gemisch, in dem 1-Hydroxy-2-methyladamantan vorherrscht, liefert bei der Kochschen Synthese, d.i. durch Behandlung mit Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure, ein Gemisch von Adamantancarbonsäuren, aus dem sich verhältnismäßig leicht reine 2-Methyl-1-adamantancarbonsäure gewinnen läßt. Aus dieser Säure wurde die in Schema 1 aufgeführte Derivatreihe bereitet.

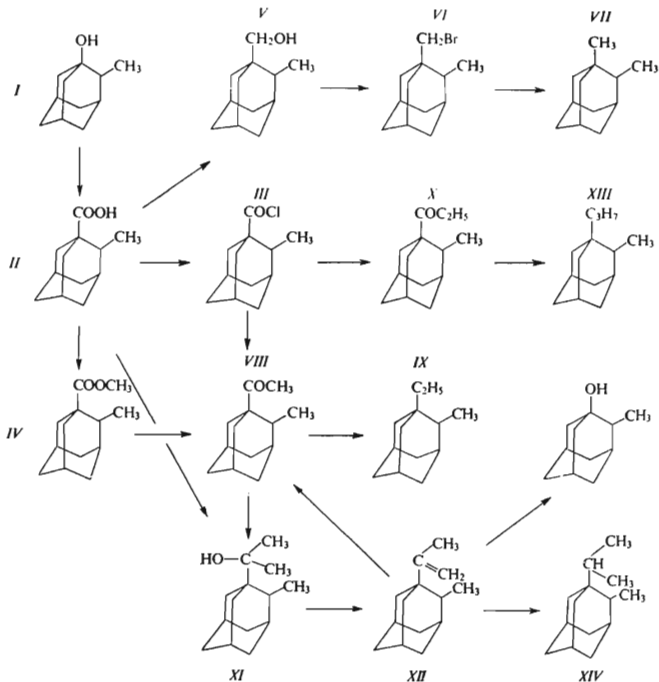
2-Methyladamantyl-1-alkylketone wurden nach mehreren Verfahren bereitet, einmal aus der freien 2-Methyl-1-adamantancarbonsäure und ihrem Ester, zum anderen aus ihrem Chlorid durch Umsetzung mit Alkylolithium oder Dialkylcadmium und schließlich durch Ozonisierung von 2-Methyl-1-isopropenyladamantan.

Die Reaktionen, nach denen die 2-Methyladamantyl-1-alkylketone dargestellt wurden, verlaufen aber nicht glatt. Selbst bei Anwendung des Alkylolithiums oder Grignardreagens in genau molarem Verhältnis entstehen neben den erwünschten Ketonen auch Carbinole. Die Carbinole spalten leicht Wasser ab unter Bildung von Olefinen. Die Trennung des bei der Reaktion gebildeten Stoffgemisches ließ sich durch Elutionschromatographie zwar nicht glatt, aber dennoch bewerkstelligen. In manchen Fällen muß man in Hinblick auf die gleiche Polarität der anwesenden

Komponenten vor Ausführung der Elutionschromatographie die Doppelbindungen durch Hydrierung beseitigen. Die Reduktion der Ketogruppe mit Zinkamalgam und Salzsäure verläuft schwierig und muß mehrmals wiederholt werden.

Die Reaktion von 2-Methyl-1-adamantancarbonsäure mit Alkylolithium erfordert einen großen — bis zehnfachen Alkylolithium-Überschuß, da anderenfalls lediglich ein kleiner Teil der Säure reagiert. Aber selbst bei Anwendung von Alkylolithium in geringem Überschuß wird die Reaktion mit einem weiteren Alkylolithium-Molekül unter Bildung von tert. Carbinolen nicht unterbunden, die sehr leicht Wasser abspalten. Mit Methylmagnesiumjodid reagiert der Methylester der Säure *IV* praktisch nicht; erst bei Anwendung eines zwanzigfachen Überschusses reagiert etwa ein Drittel des eingesetzten Esters.

1,2-Dimethyladamantan haben wir bereits früher, ebenfalls mittels der Kochschen Synthese, jedoch aus 2-Methyl-2-hydroxyadamantan bereitet⁴, wobei aber ein Gemisch von drei Säuren anfing. In der vorliegenden Arbeit benutzen wir als Ausgangsverbindung reine 2-Methyl-1-adamantancarbonsäure. Die Eigenschaften des gewonnenen 1,2-Dimethyladamantans waren in beiden Fällen identisch.



EXPERIMENTELLER TEIL

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Gaschromatographen Chrom III oder Chrom II der Firma Laboratorní pfi stroje, Prag ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer BS 477 der Firma Tesla, Brno aufgenommen. Alle Verbindungen, deren Elementaranalyse angeführt wird, zeigen in dem mit dem Chromatographen Chrom II oder Chrom III unter Anwendung einer Kapillarsäule mit 55000—65000 theor. Böden (stationäre Phase SE-30) erhaltenen Chromatogramm bloß einen Peak. Alle Molekülmassen wurden mit dem Gerät Mass Spectrometer LKB 9000 massenspektrometrisch bestimmt.

2-Methyl-1-adamantancarbonsäure (II). Zu 462 ml eisgekühlter 96%iger Schwefelsäure wurden 15 ml 99%ige Ameisensäure und anschließend 1 g 1-Hydroxy-2-methyladamantan (*I*) in 86 ml Ameisensäure tropfenweise zugefügt und dann noch 3 Stunden bei 0°C gerührt. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert und der Ätherauszug mit Kalilauge neutralisiert. Die erhaltene alkalische Lösung wurde filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Nach Umkristallisation des anfallenden Produktes aus *n*-Hexan wurden 0,98 g (83%) Säure *II* vom Smp. 133,6—134,4°C erhalten. Für $C_{12}H_{18}O_2$ (194,3) berechnet: 74,19% C, 9,33% H; gefunden: 74,17% C, 9,28% H. Molekülmasse 194. NMR-Spektrum τ : 7,85, 8,07, 8,22, 8,32, 8,47 (insgesamt 14 H); 9,08 (Dublett CH_3) — 1,83 (Singlett COOH).

2-Methyl-1-adamantancarbonsäurechlorid (III). 2,50 g Substanz *II* wurden tropfenweise mit 1,85 ml $SOCl_2$ versetzt, dann 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und schließlich das überschüssige $SOCl_2$ abdestilliert. Ausbeute 2,72 g (91,4%) graue Substanz *III*. Für $C_{12}H_{17}ClO$ (212,7) berechnet: 15,50% Cl; gefunden: 15,55% Cl.

2-Methyl-1-adamantancarbonsäure-methylester (IV). 2,70 g Substanz *III* und 1,03 g CH_3OH wurden 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen CH_3OH wurden 2,68 g Flüssigkeit vom Sdp. 134—135°C/13 Torr erhalten; n_D^{20} 1,4971, Smp. —12,6 bis —13,7°C. Für $C_{13}H_{20}O_2$ (208,3) berechnet: 74,98% C, 9,89% H; gefunden: 74,92% C, 9,78% H. Molekülmasse 208.

1-Hydroxymethyl-2-methyladamantan (V). 0,27 g $LiAlH_4$ wurden in 25 ml abs. Äther verrührt, dann 1,35 g 2-Methyladamantan-1-carbonsäure in 25 ml abs. Äther zugetropft, das Gemisch noch weitere 2 Stunden gerührt und dann mit Wasser verdünnt. Nach Extraktion der wäßrigen Schicht mit Äther und Abdunsten des Äthers fielen 1,36 g Kristalle an, die nach Sublimation bei 135°C/15 Torr den Smp. 130,9—132°C aufwiesen. Für $C_{12}H_{20}O$ (180,3) berechnet: 79,94% C, 11,18% H; gefunden: 79,98% C, 11,13% H. Molekülmasse 180.

1-Brommethyl-2-methyladamantan (VI). 1,19 g Substanz *V* wurden mit 1,1 ml $SOBr_2$ versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdunsten des überschüssigen $SOBr_2$ wurde mit *n*-Hexan verdünnt und die Lösung wiederholt über eine Kieselgelsäule filtriert, bis das Produkt farblos war. Nach Abdunsten des Lösungsmittels ergab die Destillation bei 140°C/9 Torr eine Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrte. Ausbeute 1,0 g (62,2%) Substanz vom Smp. 24,7—25,8°C. Für $C_{12}H_{19}Br$ (243,2) berechnet: 59,27% C, 7,87% H, 32,86% Br; gefunden: 59,33% C, 7,86% H, 32,88% Br. Molekülmasse 243.

1,2-Dimethyladamantan (VII). Die Lösung von 0,61 g Substanz *VI* in 4 ml *n*-Hexan wurde mit 4,0 g tert-Butanol und 0,17 g Lithium versetzt und 4 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung des unreaktierten Lithiums mit 5 ml CH_3OH wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und die abgekühlte Lösung mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Trocknen, Abdestillieren des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes bei 85°C/15 Torr wurden 0,38 g (92%) Substanz *VII* vom Smp. 102,6—103,5°C erhalten, der nach ihrer Reinigung an einer Kieselgelsäule in Übereinstimmung mit der Literatur⁴ auf 105,1—106°C anstieg. Für $C_{12}H_{20}$ (164,3)

berechnet: 87,19% C, 12,81% H; gefunden: 87,16% C, 12,89% H. Molekülmasse 164. NMR-Spektrum τ : 8,15, 9,32, 8,50, 8,74 (insgesamt 14 H), 9,12 (Dublett CH_3), 9,28 (Singlett CH_3).

2-Methyladamantyl-1-methylketon (VIII). a) *Durch Reaktion von Methyllithium mit dem Ester VI*. Die Lösung von 4,30 g Substanz *IV* in 35 ml Äther wurde nach Abkühlen auf -35°C mit 35 ml ätherischer Methyllithiumlösung versetzt (vierfacher theoretischer Überschuß) und 35 Minuten gerührt. Die gesamte Operation wurde in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Nach Zersetzen mit Wasser und Abtrennen der Ätherschicht wurde der wäßrige Anteil ausgeäthert, die Ätherlösungen vereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Es wurden 4,36 g einer viskosen Flüssigkeit erhalten. Die der chromatographischen Analyse nach 35,2% unreaktierten Ester *VI*, 29,4% gewünschtes Keton *VIII* und 43,3% Carbinol *XI* enthielt. Die anstatt mit dem Ester *IV* mit der freien Säure *II* ausgeführte Reaktion ergab ein Gemisch von sechs Stoffen mit einem Gehalt von 15,2% des gewünschten Ketons *VIII*.

b) *Durch Reaktion von 2-Methyl-1-adamantancarbonsäurechlorid mit Dimethylcadmium*. Das aus 0,63 g Magnesium und 1,60 ml CH_3J in 25 ml Äther bereitete Methylmagnesiumjodid wurde mit 2,60 g durch Destillation mit SOCl_2 getrocknetem CdCl_2 verrührt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren wurden 20 ml Benzol zugefügt, das wieder abdestilliert wurde. Zur vollständigen Entfernung des Äthers muß man die Destillation mit Benzol mehrmals wiederholen. Bei unvollständiger Entfernung der Ätherreste entsteht ein uneinheitliches Produkt. Zur Benzollösung des Dimethylcadmiums wurden dann sofort 1,10 g Chlorid *III* in 10 ml Benzol tropfenweise zugefügt und das Gemisch 2 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen und Zersetzen mit 100 ml Wasser wurde mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert und die wäßrige Schicht mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Benzols wurden 1,20 g gelbe viskose Flüssigkeit erhalten, die an einer Kieselgelsäule gereinigt wurde. Die Destillation bei $138^\circ\text{C}/8$ Torr ergab 0,72 g (72%) farblose viskose Flüssigkeit, die beim Erkalten zu Kristallen erstarrte; Smp. 123,5–124,7°C, Molekülmasse 192. Für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (192,3) berechnet: 81,19% C, 10,48% H; gefunden: 81,10% C, 10,53% H.

c) *Durch Ozonisierung von 1-Isopropenyl-2-methyladamantan (XII)*. 1,90 g Substanz *XII* wurden in 15 ml n-Hexan gelöst, mit annähernd 4%igem Ozon 30 Minuten lang bei -17°C ozonisiert und die Lösung dann in ein 90°C heißes Gemisch aus 15 g Ag_2O und 70 ml 10%igem NaOH getropft. Nach Abkühlen auf 50°C wurden 43 ml 65%ige Salpetersäure zugesetzt. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde auf 15°C abgekühlt und mit n-Hexan extrahiert, der Extrakt mit Na_2SO_4 getrocknet und n-Hexan abdestilliert. Die Destillation der verbliebenen viskosen Flüssigkeit (1,85 g) bei $125-130^\circ\text{C}/11$ Torr ergab einen Kristallbrei (1,60 g), der der chromatographischen Analyse nach aus drei Stoffen besteht. Dieses Gemisch ließ sich an Kieselgel glatt trennen, wodurch Verbindung *X* in reinem Zustand erhalten wurde. Das unveränderte Olefin *XII* wurde mit n-Hexan und Keton *VIII* mit Benzol eluiert (40 bzw. 29%). Die Reinheit des Ketons wurde durch den Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des nach Verfahren *b*) erhaltenen Ketons überprüft. Der dritte Stoff wurde aus der Kieselgelsäule mit Äther eluiert. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb im Kolben ein kristalliner gelblicher Stoff, der aus n-Hexan umkristallisiert wurde. Die Analyse dieses Stoffes ergab, daß es sich um 1-Hydroxy-2-methyladamantan handelt; Smp. 206,3–207,4°C, Misch-Smp. 205,9–207,2°C, Molekülmasse 166. Sein Massenspektrum ist mit dem von authentischem 1-Hydroxy-2-methyladamantan identisch; auch das IR-Spektrum stimmt mit dem des Standards überein. Für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166,2) berechnet: 79,40% C, 10,91% H; gefunden: 79,10% C, 10,85% H.

1-Äthyl-2-methyladamantan (IX) wurde durch Reduktion des Ketons *VIII* mit Zinkamalgame und Salzsäure bereit. 1,15 g Keton *VIII* und 25 g Zinkamalgame wurden mit 30 ml chlorwasserstoffsättigtem Äthanol übergossen. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wurden 20 ml konz. HCl zugefügt und 2 Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt, dann weitere 20 ml chlor-

wasserstoffgesättigtes Äthanol und 20 ml konz. HCl zugefügt, weitere 3 Stunden zum Sieden erhitzt und mit der dreifachen Wassermenge verdünnt. Tags darauf wurde mit *n*-Hexan extrahiert, der Extrakt getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei 1,15 g gelbbraune Flüssigkeit anfielen, die noch 21% unverändertes Keton VIII enthielt. Nach weiterer zweimal gleichermaßen ausgeführten Reduktion enthielt das Produkt der gaschromatographischen Analyse nach noch immer über 12% Keton VIII und 1,1% 1-Vinyl-2-methyladamantan. Nach Hydrierung an PtO₂ bei Raumtemperatur wurde das Gemisch an einer Kieselgelsäule getrennt. Die Destillation des Eluats bei 120°C/8 Torr ergab 0,65 g Flüssigkeit vom Sdp. 259,5°C/745 Torr; n_D^{20} 1,5023, Smp. — 38 bis — 39,0°C. Für C₁₃H₂₂ (178,3) berechnet: 87,56% C, 12,44% H; gefunden: 87,60% C, 12,41% H. Molekülmasse 178. NMR-Spekt: um τ : 8,93, 8,76, 8,43, 8,13 (insgesamt 14 H); 9,19 (Triplett CH₃CH₂); 9,07 (Dublett).

2-Methyladamantyl-1-äthylketon (X). a) Durch Reaktion von Äthyllithium mit Säure II. In orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß bei Anwendung eines fünffachen Äthyllithium-Überschusses gegenüber Säure II über 60% der Säure reagieren und das Verhältnis des gebildeten Ketons X zum Carbinol XI 77 : 22 beträgt; bei zehnmolarem Äthyllithium-Überschuß reagieren über 95% der Säure II, aber das Verhältnis des Ketons X zum Carbinol XI beträgt 70 : 30. Aus 1,0 g (5,15 mmol) Säure II und 51,5 mmol Äthyllithium wurden in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Ketons VIII 1,28 g eines Gemisches bereitet, das aus 70% Substanz X und 30% 1-(1-Äthyl-1-hydroxypropyl)-2-methyladamantan XI bestand. Carbinol XI dehydratisiert sich leicht zum Olefin, das die gleiche Polarität wie das Keton aufweist, weshalb die chromatographische Trennung schwierig ist.

b) Durch Reaktion von Diäthylcadmium mit Verbindung III. Nach dem gleichen Verfahren wie bei der Darstellung der Substanz VIII wurden aus 2,20 g Verbindung III und Diäthylcadmium 2,70 g einer gelben Flüssigkeit erhalten, die nach Destillation den Sdp. 145,1–146,0°C/8 Torr aufweist; n_D^{20} 1,5022, Smp. — 18,3 bis — 19,3°C. Für C₁₄H₂₂O (206,3) berechnet: 81,50% C, 10,74% H; gefunden: 81,52% C, 10,64% H. Molekülmasse 206. Ausbeute 85%.

1-Propyl-2-methyladamantan (XIII) wurde durch Reduktion von Verbindung X unter den gleichen Bedingungen wie bei der Verbindung VIII bereitet. Aus 1,07 g Verbindung X wurden nach sechsmal wiederholter Reduktion mit Zinkamalgam und anschließender Hydrierung der als Nebenprodukt gebildeten Verbindung XII an PtO₂ bei Raumtemperatur 0,95 g Substanz XIII erhalten. Sdp. 271°C/745 Torr, n_D^{20} 1,4963, Smp. — 68,2 bis — 69,7°C. Für C₁₄H₂₄ (129,3) berechnet: 87,42% C, 12,58% H; gefunden: 87,50% C, 12,53% H. Molekülmasse 192. NMR-Spektrum τ : 8,15, 8,36, 8,47, 8,74 (insgesamt 14 H); 9,17 (Triplett CH₃CH₂); 9,07 (Dublett CH₃).

1-(1-Hydroxyisopropyl)-2-methyladamantan (XI). a) Aus 1,73 g Li (0,250 mol) und 7,9 ml (0,125 mol) CH₃J bei — 20°C bereitetes Methyllithium wurde auf — 40°C abgekühlt und tropfenweise mit 2,60 g (0,0125 mol) Substanz IV in 30 ml Äther versetzt. Nach einstündigem Rühren und Stehenlassen über Nacht wurde mit Wasser zersetzt und die wäßrige Schicht ausgeäthert. Der nach Abdunsten des Äthers aus den vereinigten und getrockneten Ätheranteilen anfallende Rückstand (2,74 g) erstarrte sofort. Mittels gaschromatographischer Analyse wurde ein Gehalt von 33,5% Verbindung VIII und 66% Verbindung XI festgestellt. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan Ausbeute 1,56 g (60%) Verbindung XI vom Smp. 67,0–67,6°C. Für C₁₄H₂₄O (208,2) berechnet: 80,70% C, 11,61% H; gefunden: 80,40% C, 11,62% H. Molekülmasse 208. b) Zu dem aus 0,5 g und 2,72 g CH₃J in 10 ml Äther bereiteten Grignardreagens wurden 0,2 g Substanz IV in 5 ml Äther unter Rühren zugegeben. Nach Ablauf der Reaktion wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt und dann mit 5%iger Schwefelsäure zersetzt. Nach Ausäthern, Trocknen des Auszugs und Abdunsten des Äthers fielen 0,22 g ölige Substanz an, die dem Chromatogramm nach aus 66% Substanz IV bestand.

1-Isopropenyl-2-methyladamantan (XII). Diese Verbindung wurde durch Dehydratisieren

der Substanz *XI* mit Essigsäureanhydrid bereitet. Aus 1,50 g Substanz *XI* und 15 ml Essigsäureanhydrid wurden nach dreistündigem Kochen, Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit Hexan, Trocknen des Auszugs, Abdestillieren des Hexans und Destillation des Rückstandes 1,30 g (94,8%) Substanz *XII* vom Sdp. 262°C/749 Torr erhalten; n_D^{20} 1,5150, Smp. -9,6 bis -10,6°C. Für $C_{14}H_{22}$ (190,3) berechnet: 88,35% C, 11,65% H; gefunden: 88,24% C, 11,78% H. Molekülmasse 190.

1-Isopropyl-2-methyladamantan (*XIV*). 1,2 g Substanz *XII* wurden in ätherischer Lösung in Gegenwart von 0,06 g PtO_2 bei Raumtemperatur hydriert. Die erhaltene Substanz siedete bei 263°C/753 Torr; Smp. -66,5 bis -65,0°C, n_D^{20} 1,5051. Für $C_{14}H_{24}$ (192,3) berechnet: 87,42% C, 12,58% H; gefunden: 87,64% C, 12,42% H. Molekülmasse 192. NMR-Spektrum τ :

8,14, 8,33, 8,54, 8,75 (insgesamt 14 H); 9,28 (Dublett $C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}$); 9,04 (Dublett CH_3).

Wir danken Dipl.-Ing. J. Mitera für die Aufnahme der Massenspektren und die Bestimmung der Molekülmassen. Dipl.-Ing. J. Matoušková und Frau M. Kašparová danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn T. Lehký für die Ausführung der Elementaranalysen.

LITERATUR

1. Landa S., Vais J., Burkhard J.: diese Zeitschrift 32, 570 (1967).
2. Landa S., Burkhard J., Vais J.: Z. Chem. 7, 388 (1967).
3. Vais J., Burkhard J., Landa S.: Z. Chem. 8, 303 (1968).
4. Burkhard J., Vais J., Landa S.: Z. Chem. 9, 29 (1969).
5. Landa S., Hála S., Vais J.: Bisher nicht publiziert.
6. Landa S., Hlavatý J.: Z. Chem. 11, 110 (1971).

Übersetzt von M. Wichsová.

FORMATION OF IMMOBILIZED PROTEIN FILMS ON PVC MEMBRANE FILTERS

T.I. PŘISTOUPIL and M. KRAMLOVÁ

Institute of Haematology and Blood Transfusion, Prague 2

Received September 18th, 1970

PVC membrane filters were shown recently^{1,2} as suitable carriers for the formation of homogeneous protein layers spread and immobilized during a simple chromatographic development at pH 7.2. The areas covered by the protein films were linearly proportional to the amount of the given protein similarly as had been observed on nitrocellulose membranes especially at acid pH values^{3,4}. With the PVC membranes a nearly linear relationship was also found⁵ between the areas and the logarithms of molecular weight of equal amounts of standard proteins spread at pH 7.2. In the present work we investigated the behaviour of standard proteins at different pH values on PVC membranes of different mean pore size.