

In Fig. 1 sind als Beispiel für die das Reduktionspotential positivierende Wirkung der Gelatine [im Gegensatz zu der negativierenden des stark inhibierenden Triphenylphosphinoxids (TPO) als Zusatzstoff] polarographische Stromspannungskurven von p-CN-Azobenzol wiedergegeben. Während hier die Positivierung des Halbstufenpotentials bei 0,01% Gelatinezusatz gegenüber der zusatzfreien Lösung 40 mV beträgt — bei Azobenzol unter gleichen Bedingungen etwa 70 mV —, sind es bei der noch irreversibleren Reduktion von Azoxybenzol etwa 85 mV²⁾.

Die Anwendung unserer Methode der Untersuchung elektrochemischer Prozesse hinsichtlich ihrer Beeinflussbarkeit durch grenzflächenaktive Zusätze führte bereits zu der Feststellung, daß auch der gehemmte Elektrodenprozeß nicht ein-

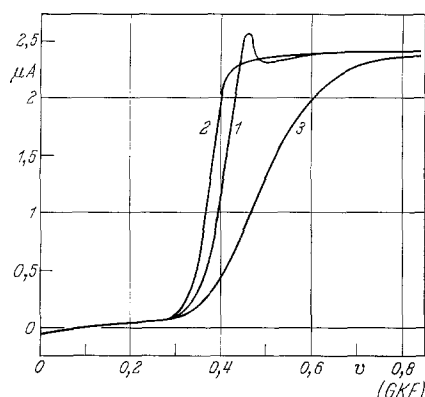


Fig. 1. Polarographische Strom-Spannungskurve von $4 \cdot 10^{-4}$ m p-CN-Azobenzol, 45% CH_3OH (pH=9,15). Kurve 1: ohne Zusatz, Kurve 2: 0,01% Gelatine, Kurve 3: 0,1% TPO

heitlich abläuft²⁾ und daß zumindest zwei Reaktionswege vorliegen, die wir als „Grenzflächenreaktion“ und als „Lösungsreaktion“ bezeichnen können. Die erstere, rascher ablaufende kann durch eine Grenzflächenbelegung durch Inhibitor-molekeln, also durch eine Adsorptionsverdrängung des Depolarisators ausgeschaltet werden, so daß schließlich vorwiegend der langsamere Reaktionsweg über die Lösungsreaktion offen bleibt. Die Beschleunigung des Reduktionsprozesses wird demnach in der Begünstigung der Grenzflächenreaktion bestehen, bei der ein rascher Elektronenübergang auf die protonisierte Molekel erfolgt. Die katalysierende Wirkung der Gelatine ist in einer raschen Protonennachlieferung zu suchen. Wir bringen dies in Zusammenhang mit Leitfähigkeitseffekten in Gelatinefolien, die ebenfalls auf einen Protonenleitungsmechanismus über die Wasserstoffbrücken der Gelatine zurückgeführt werden⁴⁾.

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

G. HOLLECK und L. HOLLECK

Eingegangen am 17. April 1964

¹⁾ HOLLECK, L., u. H. J. EXNER: *Proceed. 1. Internat. Polarogr. Congr. Prag 1951*, Bd. I, S. 85. *Z. Elektrochem.* **56**, 46 (1952). — ²⁾ HOLLECK, L., u. G. HOLLECK: *Z. Naturforsch.* **19b**, 162 (1964). — HOLLECK, G.: *Diplomarbeit Univ. Freiburg i. Br.* 1963. — ³⁾ HOLLECK, L., A. M. SHAMS EL DIN, R. M. SALEH u. G. HOLLECK: *Z. Naturforsch.* **19b**, 161 (1964). — ⁴⁾ NIVEN, C. D.: *Trans. Faraday Soc.* **54**, 441 (1957). — RIEHL, N.: *Kolloid-Z.* **151**, 66 (1957).

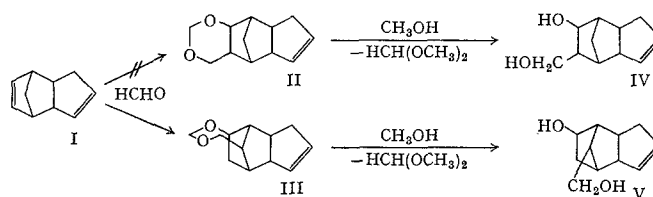
Über die Prins-Reaktion des Dicyclopentadiens

Bei der Umsetzung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit überschüssigem Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren entstehen 1,3-Dioxane¹⁾, die durch Umacetalisierung mit niedrig siedenden Alkoholen in 1,3-Diole umgewandelt werden können²⁾. Der Mechanismus dieser als Prins-Reaktion bezeichneten Umsetzung sagt aus, daß als erster Schritt Angriff eines aus Formaldehyd und einem Proton entstandenen CH_2OH^+ -Ions auf die Doppelbindung des Olefins erfolgt³⁾.

Wir übertrugen diese Reaktion auf Dicyclopentadien (I), das eine sehr reaktionsfähige Doppelbindung im Bicycloheptenring enthält⁴⁾. Die Umsetzung wurde unter Normaldruck mit wäßrigem Formaldehyd bei 80° C in Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt und lieferte neben harzartigen Produkten in bis zu 15%iger Ausbeute (bezogen auf Dicyclopentadien) ein zyklisches Formal, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (II bzw. III),

das bei 139 bis 141° C/12 mm destilliert und in der Vorlage zu farblosen Nadeln vom Fp. 40 bis 41° C erstarrt. Die Substanz wurde durch Kochen in schwefelsaurer methanolischer Lösung unter laufendem Abdestillieren eines Gemisches aus Methylal und überschüssigem Methanol umacetalisiert. Es entstand in 85%iger Ausbeute ein zweizweiter Alkohol, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (IV bzw. V), der aus Wasser oder Chloroform in farblosen Nadeln vom Fp. 130° C kristallisiert.

Da Dicyclopentadien bei elektrophilen Additionsreaktionen im allgemeinen unter Endo-exo-Umlagerung reagiert⁵⁾, ist dem Formal vermutlich nicht die Struktur eines 1,3-Dioxans (II), sondern die des Dioxepans (III) zuzuschreiben⁶⁾. Entsprechend muß für den Alkohol die Konstitution eines 1,4-Diols (V) gelten:



Forschungsabteilung Allgemeine Organica der Chemischen Werke Albert AG, Wiesbaden-Biebrich

ROLF ZIMMERMANN und F. REINERS

Eingegangen am 18. April 1964

^{*}) In den Formeln bleibt aus Gründen der Übersichtlichkeit die mögliche Isomerie in bezug auf die Doppelbindung des Fünf-ringes unberücksichtigt. — Eine experimentelle Unterscheidungsmöglichkeit zwischen (II) und (III) wird zur Zeit bearbeitet. Über ihre Ergebnisse wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

¹⁾ ARUNDALE, E., u. L. A. MIKESKA: *Chem. Rev.* **51**, 508 (1952). ²⁾ US-Pat. 2421862 (10. 7. 1947), Standard Oil Development Co., Erf.: ARUNDALE, E., u. L. A. MIKESKA: *Chem. Abstr.* **41**, 5894 (1947). ³⁾ BAKER, J. W.: *J. Chem. Soc. (London)* **1944**, 296; — *Nature (London)* **161**, 171 (1948). — PRICE, C. C.: *Mechanism of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds*, S. 45. New York: Interscience Publ. 1946. — ⁴⁾ WILSON, P. J., u. J. H. WELLS: *Chem. Rev.* **34**, 1 (1944). — BRUSON, H. A., u. T. W. RIENER: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 723 (1945). — ⁵⁾ BARTLETT, P. D., u. A. SCHNEIDER: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 6 (1946). — CRISTOL, S. J., W. K. SEIFERT, D. W. JOHNSON u. J. B. JURALE: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3918 (1962).

Synthesen von 1 α -Formyl-5 α -androstanen-(3)

Bei der Ketalisierung des 1-Methyl-17 β -acetoxy- Δ^1 -5 α -androstenon-(3) entsteht das 1-Methylen-3,3-äthylendioxy-17 β -acetoxy-5 α -androstan (I)¹⁾. Die Epoxydierung von I mit Benzoeperäure in Äthylenchlorid führt zu zwei isomeren 1,1a-Oxido-Verbindungen II. [Isomeres II A: F. 215 bis 217°, (α)_D²⁵ + 22,3° (CHCl_3 c = 1,01) Ausbeute: 50% d. Th.; Isomeres II B: F. 175,5 bis 176,5°, (α)_D²⁵ + 65,6° (CHCl_3 c = 0,79) Ausbeute: 15% d. Th.]

Die Anwendung der bekannten Rückseitenangriff-Regel²⁾ für die Reaktion und damit eine Zuordnung der Isomeren scheint uns nach der Modellbetrachtung nicht gerechtfertigt. Durch das leichte Abknicken der 1-Methylengruppe aus der Molekelebene mindert sich der sterische Einfluß der angulären 19-Methylgruppe, und die $\Delta^{1'}$ -Doppelbindung wird auch von der Vorderseite zugänglich (Bild).

Unter drastischen Bedingungen (35% Natron-lauge in Äthanol, 3 Tage Rückfluß) lassen sich die Epoxyde II zur 1 α -Hydroxy-1 β -hydroxymethyl-Verbindung IIIa (F. 202,5 bis 204,5°, Ausbeute: 80% d. Th.) hydrolysieren. Die Zuordnung der 1-Substituenten wurde auf Grund der Acetylierung von IIIa (Pyridin/Acetanhydrid, 16 Std bei Raumtemperatur) vorgenommen. Unter diesen Bedingungen entsteht das Diacetat IIIb (F. 141,5 bis 144°, Ausbeute: 70% d. Th.), ohne daß die tertiäre axiale 1 α -Hydroxygruppe angegriffen wird.

Zur gleichen Konfiguration in 1-Stellung gelangt man über eine cis-Addition von Osmiumtetroxyd an I zu IV und nach Hydrolyse zu IIIc (F. 190 bis 192°, Ausbeute: 95% d. Th.).

