

# American Chemical Society

Division of Organic Chemistry  
New York, 12.—17. September 1954

F. G. BORDWELL und W. A. HEWETT, Evanston, Ill.: *Die Addition von Thioessigsäure an Olefine.*

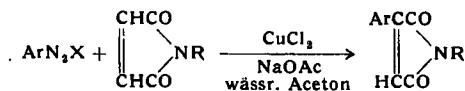
Die Addition von Thioessigsäure gelang unter Lichtkatalyse mit gleichmäßig hoher Ausbeute bei 2-Methylbuten-(1), 1-Methylcyclopenten, 1-Methylhexen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, Penten-(2), 2-Methylpenten-(1), 2-Methylpenten-(2), 4-Methylpenten-(2), 4-Methylpenten-(1), 3-Chlor-2-methylpropen-(1), 2-Chlorpropen, 1-Chlorpenten-(4) und 2-Chlorbuten-(2). Die Hydrolyse des Thiolacetats aus 1-Methylocyclohexen gab eine Mischung von ca. 85% cis- und 15% trans-2-Methyl-cyclohexanthon, die des Thiolacetats aus 1-Methyl-cyclopenten 75% cis- und 25% trans-2-Methyl-cyclopentanthon. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte läßt auf 70% stereoselektive Transaddition der Thioessigsäure an 1-Methylocyclohexen und 30% beliebige Addition schließen, während sich für 1-Methyl-cyclopenten 50% trans-stereoselektive und 50% willkürliche Anlagerung ergeben. Die gebildeten Thiolacetate sind mit guter Ausbeute zu Thiolen hydrolysierbar. Da die „anomale“ Markownikoff-Addition sehr selektiv ist, kann die Reaktion als eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung prim. und sek. offenkettiger wie cyclischer Thiole hoher Reinheit dienen. Die Addition an  $\beta$ -Pinen und Camphen ist anscheinend von keiner Umlagerung begleitet. Alkalische Hydrolyse der Thiolacetate aus Chloralkenen führte zu 3-, 4- und 6-gliedrigen cyclischen Sulfiden. Da Thiolacetate mit guter Ausbeute in die Sulfonylchloride übergeführt werden können, stellt die Reaktion einen geeigneten Weg zur Umwandlung von Olefinen in Alkan-sulfonylchloride dar.

ELMER S. SCHALLENBERG und M. CALVIN, Berkeley, Calif.:  *$\text{A}^{\text{H}}\text{thyltrifluorthioacetal}$  als Acetylierungsmittel.*

Die Verbindung vereinigt in sich den ausgeprägt elektrophilen Charakter der Trifluoracyl-Gruppe mit der ungewöhnlichen Aminophilie des S-Atoms. Die Hydrolysebeständigkeit des Esters steht zu dem äußerst reaktionsfähigen Trifluor-acetanhydrid in auffallendem Gegensatz. Der Thioester acetyliert in wäßriger Lösung das Aminosäure-Anion mit guter Ausbeute, wobei leicht zu reinigende, kristallisierte Verbindungen erhalten werden. Die Anwendbarkeit auf die Peptid-Synthese wurde durch Darstellung von N-Trifluor-acetylglycyl- $\text{D,L}$ -phenylalanin gezeigt. Die Synthese gelingt durch Umsetzung von  $\text{D,L}$ -Phenylalanin mit N-Trifluor-acetylglykoll-thiophenylester in 50 proz. wäßrigem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Die hydrolytische Spaltung der Trifluoracyl-N-Bindung von N-Trifluoracetyl- $\text{L}$ -phenylalanin gab die optisch aktive Aminosäure mit unveränderter Drehung zurück. Umwandlung der Acylaminosäure ins Anilid und anschließende milde Hydrolyse führte zu  $\text{L}$ -Phenylalanylanilid.

CHRISTIAN S. RONDESTVEDT jr. und O. VOGL, Ann Arbor, Mich.: *Die Arylierung von Maleinsäureimid-Derivaten durch Diazoniumsalze.*

Die Arylierung von Maleinimid-Derivaten mittels Diazoniumsalzen verläuft in wäßrigem Aceton und Gegenwart eines Acetatpuffers ( $\text{pH} 4$ ) bei Katalyse durch  $\text{CuCl}_2$  unter Bildung von  $\alpha$ -Arylmaleinimiden mit guten Ausbeuten. Maleinimid, N-Äthylmaleinimid und N-Phenylmaleinimid geben den gleichen Typ von Reaktionsprodukten.  $\alpha$ -Phenylmaleinimid und  $\alpha$ - $\text{p}$ -Anisyl-phenylmaleinimid wurden hydrolysiert und in die Arylmaleinsäure-anhydride übergeführt. Diese Reaktion stellt einen einfachen Weg



zur Darstellung von Arylsäure-anhydriden dar. Diazoniumsalze, die durch elektronenlockernde Gruppen, wie Methoxyl und Methyl substituiert sind und nach der Meerweinschen Reaktion nur geringe Ausbeuten an arylierten Verbindungen geben, reagieren mit Maleinimid sehr gut. In einigen Fällen tritt mit äquimolaren Mengen beider Komponenten Diarylierung zu  $\alpha,\alpha'$ -Diarylmaleinimiden ein. Dieser Reaktionsverlauf kann durch überschüssiges Maleinimid unterdrückt werden.

JOHN H. ROBSON, China Lake (Calif.): *Die Nitrolyse der N,N-Dialkylformamide.*

N,N-Dialkylformamide werden in Trifluoressigsäure-anhydrid mit ausgezeichneter Ausbeute zu den schwierig erhältlichen sek. Nitraminen ohne Bildung von Nebenprodukten nitrolysiert. Aus Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-n-butylformamid,

N-Formylpiperidin und N-Formylmorpholin wurden in 80—91% Ausbeute die entspr. Nitramine ohne Nitrosamin-Bildung erhalten. Die Untersuchung der exothermen Reaktion von absoluter  $\text{HNO}_3$  und Trifluoressigsäure-anhydrid ergab Dehydratisierung der Säure zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Die Leichtigkeit der Nitrolyse in Trifluor-acetanhydrid gegenüber der in Acetanhydrid beruht möglicherweise auf einer erhöhten Aktivität des Nitronium-Ions,  $\text{NO}_2^+$ , in diesem Reaktionsmedium.

W. N. JENSEN, L. R. PEARSON und J. S. BLAIR, Maywood, Ill.: *Infrarotsnachweis der Existenz von Aldehyden in Form kristallisierte Enole.*

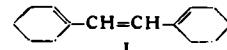
Bislang wurde angenommen, daß Aldehyde, wenn überhaupt, nur spurenweise in der Enol-Form (Vinylalkohol-Konstitution) vorliegen. Diese irrege Annahme resultiert aus dem Umstand, daß bislang Aldehyde nur wenig bei Temperaturen in der Nähe ihres Erstarrungspunktes untersucht worden sind. Zaar isolierte 1931 zwei verschiedene kristallisierte Modifikationen von n-Dodecanal und zeigte, daß beide monomer waren und das gleiche Oxim gaben. Mittels Ultrarotspektrometrie gelang es nunmehr, die Richtigkeit der Zaarschen Befunde zu bestätigen. Ferner konnte nachgewiesen werden, daß n-Decanal und n-Octanal sich gleichartig verhalten.

W. FREDERICK HUBER, Cincinnati, Ohio: *Mono- $\alpha$ -aminoacyl- und Mono- $\alpha$ -dipeptid-glyceride.*

Es wurden neue Verbindungen, 2- $\alpha$ -Aminoacyl-1,3-dilaurine, -dipalmitine und -distearine, die eine Kombination der Bauelemente von Eiweiß und Fett in einer Molekel darstellen, synthetisiert, wie z. B. Glycyl-, Alanyl-,  $\alpha$ -Aminobutyryl-, Valyl- und  $\alpha$ -Aminolauroyl-glycerid. Die Verbindungen wurden durch Hydrierung des Mono- $\alpha$ -azidoacyl-triglyceride in Eisessig in Form der Acetate erhalten. Die Entfernung der Essigsäure gelang durch Waschen mit Wasser, wobei die gemischten Aminosäure-Fettsäureglyceride als freie Basen von fettähnlichem Charakter anfielen. Die  $\alpha$ -Aminoacylester-Gruppe ist feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysiert leicht. Die Hydrochloride sind stabil. Wegen der Instabilität sind reine Di- oder Tri- $\alpha$ -aminoacyl-glyceride nicht durch Hydrierung der entspr. Azidoacyl-glyceride erhältlich. Behandlung eines  $\alpha$ -Aminoacyl-triglycerids mit einem  $\alpha$ -Azidoacyl-chlorid führt zu einem  $\alpha$ -Azidoacyl-aminoacyl-glycerid, das zu einem Mono- $\alpha$ -dipeptid-triglycerid hydrierbar ist. Ebenso wurden verschiedene N-acylierte  $\alpha$ -Aminoacyl-glyceride synthetisiert.

N. C. BOLGIANO und G. F. WOODS, College Park, Md.: *Chemie des 1,3,5-Hexatriens.*

1,3,5-Hexatrien wurde durch katalytische Dehydratisierung von 2,4-Hexadienol-(1) erhalten, das durch Reduktion von 2,4-Hexadienal mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt worden war. Hexatrien gab bei der Nitrierung Nitrohexatrien. Aus dem Diels-Alder-Addukt von Maleinsäureanhydrid und Hexatrien konnte bequem 1,2,3-Benzoltricarbonsäure dargestellt werden. 1-Phenyl-1,3,5-hexatrien geht beim Überleiten über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das auf 350 °C erhitzt ist, in Phenylcyclohexadien über. Die gleiche Art von



Cyclisierung tritt mit I ein, wobei nach anschließender Dehydrogenierung Phenanthren entsteht. 2,4-Hexadienal und Sorbinsäure werden bei höheren Temperaturen über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ebenfalls unter Bildung von Benzol bzw. Phenol cyclisiert.

F. SONDEHEIMER, O. MANCERA und G. ROSENKRANZ, Mexiko D. F.: *Die Decarboxylierung ungesättigter Steroidsäuren. Synthese von 17-Isotestosteron und 17-Methylisotestosteron.*

Es wurden neue Synthesen für 17-Isotestosteron (I) und 17-Methylisotestosteron (II) entwickelt, deren wichtigste Reaktion in der Decarboxylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Steroidsäuren besteht. Die aus Dehydroisoandrosteron oder  $\Delta^{5,10}$ -Pregnadien-3 $\beta$ -ol-20-on-acetat erhältliche 3 $\beta$ -Oxy- $\Delta^{5,10}$ -ätiadiensäure geht beim Erhitzen in Chinolin, das Kupferchromit enthält, leicht in  $\Delta^{5,10}$ -Androstadien-3 $\beta$ -ol über. Oxydation nach Oppenauer liefert  $\Delta^{4,10}$ -Androstadien-3-on, das mit Perbenzoësäure in das entspr. 16 $\alpha,17\alpha$ -Oxyd übergeht. Bei Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und nachfolgender Oxydation am C<sub>(5)</sub>-Atom mit  $\text{MnO}_2$  wird I erhalten. Decarboxylierung von 3 $\beta$ -Oxy- $\Delta^{5,10}$ -pregnadien-21-säure (aus  $\Delta^5$ -Pregn-3 $\beta$ -ol-20-on) in siedendem Chinolin + Cu-Chromit führt zu

17-Methylen- $\Delta^4$ -androsten-3 $\beta$ -ol (85 %), das zu 17-Methylen- $\Delta^4$ -androsten-3-on oxydiert wird. Die Konstitution des letzteren wurde durch Hydroxylierung mit  $\text{OsO}_4$  und anschließende Spaltung mit Bleitetraacetat zu  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion gesichert. Die Umsetzung des 17-Methylen- $\Delta^4$ -3-ketons mit Perbenzoësäure führt zum entspr. 17 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -Oxyd, das durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion und Oxydation von  $\text{C}_{(s)}$  mit  $\text{MnO}_2$  II gibt.

EUGENE P. OLIVETO, CORINNE GEROLD und E. B. HERSHBERG, Bloomfield, N. J.: *Die Bildung von Ketalen aus Steroidketonen mittels Selendioxyd und Methanol.*

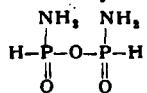
Pregnan-17 $\alpha$ -diol-3,11,20-trion-21-acetat reagiert in Gegenwart von  $\text{SeO}_2$  mit Methanol unter Bildung des 3,3-Dimethoxyketals. Bei der Pyrolyse spaltet das Ketal Methanol unter Bildung von 3-Methoxy- $\Delta^4$ -pregnen-17 $\alpha$ -diol-3,11,20-trion-21-acetat ab, das mit Brom das bekannte 4-Brompregnan-17 $\alpha$ ,21-diol-3,11,20-trion-21-acetat gibt. Pregnan-3,11,20-trion, Pregnan-17 $\alpha$ -ol-3,11,20-trion und Pregnan-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol-3,20-dion liefern bei Einwirkung von  $\text{SeO}_2$  in Methanol ebenfalls die entspr. 3,3-Dimethoxyketale, die in die bekannten 3,11-Diketo-20 $\beta$ -acetoxy-Verbindungen überführbar sind. Cortisonacetat,  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion und Pregnan-3 $\alpha$ -ol-11,20-dion reagieren nicht, d. h. die Reaktion ist auf gesättigte 3-Keto-Derivate beschränkt. Mit einer  $\Delta^4$ -Doppelbindung konjugierte Keto-Gruppen in  $\text{C}_{(11)}$ -,  $\text{C}_{(17)}$ -,  $\text{C}_{(20)}$ - oder  $\text{C}_{(s)}$ -Stellung geben keine Umsetzung.

W. von E. DOERING und A. KENTARO HOFFMANN, New Haven, Conn.: *Die Addition von Dichlorcarben an Olefine.*

Die Bildung von Dichlorcarben (I) als Zwischenstufe bei der alkalischen Hydrolyse des Chloroforms zu  $\text{CO}$  und Formiat-Ion wurde bereits 1862 angenommen. Obgleich kinetische Daten diese Hypothese stark stützen, sind keine Reaktionen von Haloformen mit Basen bekannt, die Produkte geben, deren Konstitution sich eindeutig als aus Dihalocarbenen entstanden erklären lässt. Von den charakteristischen Carben-Reaktionen erschien die Addition von Olefinen unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten als am aussichtsreichsten. Es wurde gefunden, daß die Haloformen, besonders Chloroform, in Gegenwart von Basen mit einer Anzahl Olefine unter Entstehung von Dihalo-cyclopropanen mit ausgezeichneten Ausbeuten reagieren. Chloroform bildet in Gegenwart von K-tert. Butoxylat eine Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , die den Bicyclo-[4,1,0]-heptan-Kern enthält und wahrscheinlich 7,7-Dichlorbicyclo-[4,1,0]-heptan darstellt:  $\text{CHCl}_3 + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{CCl}_3 + \text{BH}$ ,  $\text{CCl}_3 \rightleftharpoons : \text{CCl}_3 + \text{Cl}^-$ .

LEON D. FREEDMAN und G. O. DOAK, Chapel Hill, N. C.: *Eine neue Klasse organischer Phosphor-Verbindungen.*

p-Nitrophenyl-phosphonsäuredichlorid kondensiert sich leicht mit prim. aliphatischen Aminen unter Bildung der erwarteten Phosphonsäure-diamide. Ähnliche Diamide entstehen auch aus sek. Aminen, z. B. Piperidin, Pyrrolidin und Morphin. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen waren jedoch bei Verwendung von 2-Methylpiperidin oder von acyclischen sek. Aminen, wie Diäthylamin und Dipropylamin, die erwarteten Diamide nicht isolierbar. An ihrer Stelle wurden neutrale Verbindungen erhalten, deren N/P-Verhältnis nur 2:1 betrug. Analyse und Molekulargewichte deuten darauf hin, daß diese Verbindungen Derivate des hypothetischen Phosphonamid-anhydrids darstellen. Derivate des letzteren waren bislang unbekannt. Es wird angenommen, daß sie durch Spuren von Wasser, die sich im Reaktionsgemisch und an den Gefäßwänden befinden, gebildet werden. Wäßrig-alkoholische Lösungen der Anhydride sind praktisch neutral.



Werden die Verbindungen in Alkohol gelöst, mit 2 oder mehr Äquivalenten kalter 0,1 n  $\text{NaOH}$  behandelt und die Lösungen mit 0,1 n  $\text{HCl}$  auf  $\text{pH} = 9$  zurücktitriert, so ergibt sich eine Aufnahme von 2 Äquivalenten  $\text{NaOH}$  je Mol Phosphonamid-anhydrid.

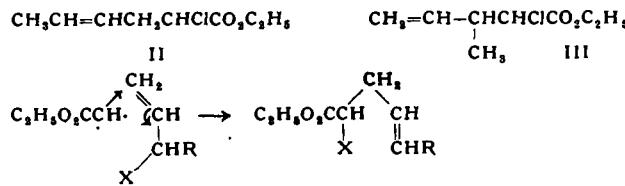
MELVIN J. ASTLE und FRANKLIN P. ABBOTT, Cleveland, Ohio: *Die durch Ionen-Austauschharze katalysierte Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Nitroparaffinen.*

Verschiedene Aldehyde und Ketone wurden bei Raumtemperatur in Gegenwart von Anionenaustauschharzen mit Nitromethan, Nitroäthan und 2-Nitropropan zu Nitroalkoholen kondensiert. Die Kondensation von Nitroaldehyden mit Nitromethan erfordert ein stark basisches Harz vom quaternären Ammoniumhydroxyd-Typ (Amberlite IRA-400). Formaldehyd kondensiert selbst hiermit schlecht. Die Umwandlung der geradkettigen Aldehyde in Nitroalkohole verläuft in 15 h mit 60 bis 70 % Ausbeute. IRA-400

stellt einen guten Katalysator für die Kondensation von Aldehyden mit Nitroäthan dar, jedoch ist ein schwach basisches Harz (Amberlite IR-4B) bei Kondensationen mit n-Butyraldehyd und Iso-butyraldehyd günstiger. Die Kondensation von Aldehyden mit 2-Nitropropan verläuft schwieriger als mit den übrigen Nitroparaffinen, wobei IR-4B IRA-400 überlegen ist. Aceton und Cyclohexanon kondensierten in Gegenwart von IRA-400 ausreichend gut, wenn auch sehr langsam. Schwach basische Ionenaustauscher zeigten unzureichende Wirkung. Die IRA-400-Aktivität nahm infolge Absorption organischer Säuren oder von  $\text{CO}_2$  etwas ab und war durch  $\text{NaOH}$  wieder regenerierbar.

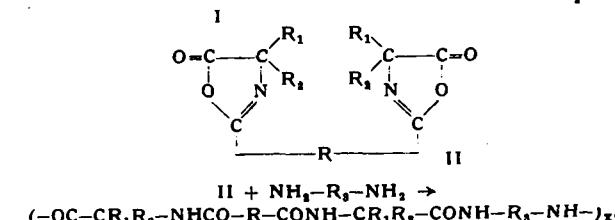
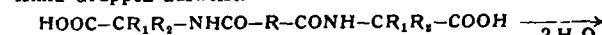
DONALD D. PHILIPS, Ithaca, N. Y.: *Reaktion zwischen Diazoessigester und Allylhalogeniden.*

Die von Dyakonov und Vinogradova kürzlich beschriebene anomale Reaktion zwischen Diazoessigester (I) und Allylbromid,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br} + \text{N}_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wurde bestätigt und auf substituierte Halogenide zur Klärung des Reaktionsmechanismus ausgedehnt. Aus Methyl-vinyl-carbinylchlorid und I wurde eine Mischung von umgelagertem (II) und nicht umgelagertem Produkt (III) in einem Verhältnis von ca. 4:1 erhalten, während Crotylchlorid die beiden Verbindungen im Verhältnis 3,5:2,5 gab. Allylidenchlorid lieferte nur umgelagertes Produkt, während das Allylisomere, 1,3-Dichlorpropen, mit I nur sehr träge reagierte und keine umgelagerten Produkte lieferte. Obwohl der kinetische Beweis noch fehlt, können diese Beobachtungen unter Annahme eines Mechanismus vom  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Typ gedeutet werden, wobei als Nucleophiles Reagenz entweder I oder das hieraus unter N-Verlust sich ergebende Diradikal wirkt.



CHARLES S. CLEAVER und BURT C. PRATT, Wilmington, Del.: *Synthese von Polyamiden aus 2,2'-Bis-[5(4H)-oxazolonen].*

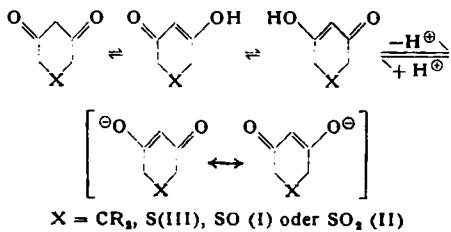
Durch Ringschluß von N,N'-Diacyl-bis-( $\alpha$ -aminosäuren) (I) mit Acetanhydrid wurden in guter Ausbeute 2,2'-Bis-[5(4H)-oxazolone] (II), eine wenig untersuchte Klasse von Azlactonen, dargestellt. Die Vorstufen sind durch Schotten-Baumann-Kondensation von Diaoychloriden mit  $\alpha$ -Aminosäuren erhältlich. Bei der Kondensation der Bisoxazolone mit Diaminen entstanden hochmolekulare Polymere. Sie enthalten ein neuartiges, sich wiederholendes Bauelement, das aus  $\alpha$ -Aminosäure-Resten zwischen den Dicarbonsäure- und Diamin-Komponenten besteht und eine regelmäßige Anordnung von „Kopf-Schwanz“- und „Schwanz-Schwanz“-Amid-Gruppen aufweist.



WALTER J. GENSLER und GERALD L. MCLEOD, Boston, Mass.: *Umlagerung von Tetrahydro-furfurylalkohol in Dihydropyran.*

Es wurden Untersuchungen über den Verbleib des exocyclischen Methyl-C-Atoms von Tetrahydrofurfurylalkohol bei dessen thermischer Umwandlung in Dihydropyran an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 350 °C vorgenommen.  $^{14}\text{C}\text{OOH}$ -markierte Furancarbonsäure wurde in 2 Stufen zu Tetrahydrofurfurylalkohol reduziert und dieser in markiertes Dihydropyran (I) umgewandelt. Zur Darstellung von Abbauprodukten, die sich von der Dihydropyran-2-Stellung und der Dihydropyran-3,4,5,6-Stellung ableiten, wurde I durch Ozonolyse gespalten. I-Oxydation gab Glutarsäure, die beim Abbau nach der Schmidtschen Reaktion Abbauprodukte lieferte, die sich von den Dihydropyran-2,6- und -3,4,5-Stellungen ableiteten. Die Untersuchung der Abbauprodukte zeigte, daß die gesamte ursprünglich im externen C-Atom von Tetrahydrofurfurylalkohol enthaltene Aktivität in der 2- und 6-Stellung des Dihydropyrans erscheint.

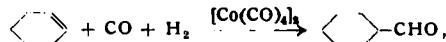
Zur Untersuchung der Wirkung eines Ersatzes der potentiellen Carbonyl-Gruppe einer phenolischen Verbindung durch eine Sulfinyl- oder Sulfonyl-Gruppe wurden Tetrahydro-thiapyrandion-(3,5)-1-oxyd (I) und Tetrahydro-thiapyrandion-(3,5)-1,1-dioxyd (II) synthetisiert. Obgleich Cyclohexantrion-(1,3,5) nur in seiner Trienol-Form (Phloroglucin) bekannt ist, zeigen die Verbindungen I und II, die als die Monosulfinyl- und Monosulfonyl-Analoga des hypothetischen Triketons betrachtet werden können, keinerlei Umwandlung in die aromatische Form. Die Untersuchung der Titrationskurven, Aziditätskonstanten und UV-Spektren von I, II und dem entspr. Sulfid, Tetrahydro-thiapyrandion-(3,5) (III), ergab, daß Konstitution und Eigenschaften dieser heterocyclischen  $\beta$ -Diketone denen der 6-gliedrigen alicyclischen  $\beta$ -Diketone ähnlich sind, d. h. sie sind relativ stark saure Mono-enole. In verd. alkoholischen Lösungen liegt anscheinend nachstehendes Gleichgewicht vor:



Die Säurestärke nimmt in der Reihenfolge der relativen Stärke der elektronenanziehenden Kräfte der Gruppe X zu:  $\text{CR}_3 < \text{S} < \text{SO} < \text{SO}_2$ . Eine weitere Dissoziation des Monoenolat-Anions ist auch in Gegenwart überschüssigen Na-Äthylats nicht zu beobachten. Die Versuche sprechen dafür, daß die der Sulfinyl- und Sulfonyl-Gruppe eigene Fähigkeit zur Konjugation in den genannten Molekülen nicht wirksam wird.

HAROLD GREENFIELD, SOL METLIN und IRVING WENDER, Bruceton, Pa.: Eine kinetische Untersuchung der Hydroformylierung von Olefinen.

Natta und Ercoli untersuchten die Kinetik der Hydroformylierung des Cyclohexens

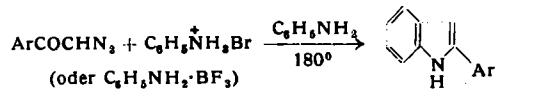


und fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung hinsichtlich der Olefin-Konzentration und unabhängig vom Gesamtdruck äquimolarer Mengen CO und  $\text{H}_2$  ist. Die Arbeit wurde auf eine Untersuchung der Hydroformylierungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Olefinkonstitution, der Art des Reaktionsmediums und dem Druck von CO und  $\text{H}_2$  ausgedehnt. Die unten angegebenen Werte zeigen die Wirkung der Olefinkonstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei sterische Faktoren von primärer Bedeutung sind. Die Reaktion wird anscheinend nicht durch Säure katalysiert, obgleich Kobaltcarbonylwasserstoff, eine starke Säure, wahrscheinlich zugegen ist, und die Reaktion durch Basen gehemmt wird. Für ein besonderes  $\text{H}_2:\text{CO}$  Verhältnis ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Gesamteinindruck unabhängig. Bei konstantem CO-Druck nimmt sie mit steigendem  $\text{H}_2$ -Druck zu und mit zunehmendem CO-Druck bei konstantem  $\text{H}_2$ -Druck ab. Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der eine aus dem Olefin und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gebildete Zwischenstufe vorsieht. Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung bei  $110^\circ\text{C}$  ( $\text{k} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ ): Penten-(1) 72, Hexen-(1) 70, Hepten-(1) 67, Octen-(1) 61, Hexadecen-(1) 57, Cyclopenten 22, Hexen-(2) 20, Dihydropyran 12, Cycloocten 11, 2-Methylpenten-(1) 8,6, Cyclohexen 5,8, 2-Methylpenten-(2) 4,9, 2,4,4-Trimethylpenten-(1) 4,8, 2,4,4-Trimethylpenten-(2) 2,3, Camphen 2,3, 2,3-Dimethylbuten-(2) 1,4.

HAROLD H. ZEISS und MINORU TSUTSUI, New Haven, Conn.: Tetraphenylchromjodid.

Das Jodid hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{JCr}$ , Fp  $178^\circ\text{C}$ , (Molgewichtsbestimmung in m-Dinitrobenzol), ist paramagnetisch (1,52 B. M., 1 freies Elektron) und wird in Äther durch  $\text{LiAlH}_4$  unter Bildung von 2 Äquivalenten Diphenylrasch zersetzt. In analoger Weise spaltet Diphenylquecksilber bei  $\text{LiAlH}_4$ -Einwirkung Benzol ab. Hydridreduktion anderer Polyphenylchrom-Verbindungen gelangen ebenfalls. Die Konstitution des Jodids kann durch die Formel I und Ferrocen-ähnliche Schreibweisen wiedergegeben werden.

Bei ein- bis fünfständigem Erhitzen äquimolarer Mengen Diazoketon und Anilinhydrobromid oder  $\text{BF}_3$  in Anilin auf  $180^\circ\text{C}$  entsteht in 60–85 proz. Ausbeute das 2-substituierte Indol. Diese Synthese stellt eine Parallele zu derjenigen nach Bischler aus

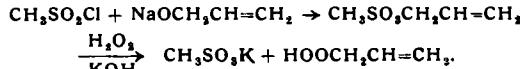


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{p}-\text{ClC}_6\text{H}_4, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{p}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{p}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4, 1-\text{C}_{10}\text{H}_7, 2-\text{C}_{10}\text{H}_7$

Bromketonen und Anilin dar. Mit N-Äthylanilin und p-Phenylbenzoyldiazomethan wurden 64 % 1-Äthyl-3-p-biphenylindol gegenüber nur 4 % 1-Äthyl-2-p-biphenylindol erhalten. Ähnliche Ergebnisse resultierten in der N-Methyl-Reihe. Mit Diazoäthylketonen und Anilin verlief die Reaktion komplizierter, und die Umsetzungsprodukte waren schwerer isolierbar. In vier Fällen wurden die erwarteten 2-Aryl-3-methylindole ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{p}-\text{ClC}_6\text{H}_4, \text{p}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$ ) in 32–55 % Ausbeute erhalten. Die erste Reaktionsstufe besteht vermutlich in der Bildung des Anilinketonsalzes durch Alkylierung des Anilinsalzes mittels des Diazoketons. Während die Isolierung dieser Anilinoketone nicht gelang, waren die entspr. Umsetzungsprodukte mit Picolinsalzen leicht erhältlich. 1-Phenacyl-4-picoliniumbromid gab beim Erhitzen mit Anilin 2-Phenylindol (68 %).

HARRY S. MOSHER und STANLEY DYKSTRA, Stanford, Calif.: Allylhydroperoxyd.

Allylhydroperoxyd, das als Zwischenstufe bei der Luftoxydation des Propens angenommen wird, wurde durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf eine methanolische Lösung von Methansulfonsäure-allylester in Gegenwart von KOH dargestellt. Es bildet eine destillierbare Flüssigkeit, die nur durch schwer entfernbare Wasserspuren verunreinigt ist. Die Herstellung des Allylesters gelingt durch Umsetzung von Methansulfonylchlorid mit Na-Allylat in Allylalkohol/Äther-Lösung.



Die Zugänglichkeit des bifunktionellen Hydroperoxyds ermöglicht seine Untersuchung als peroxydischen Polymerisationskatalysator. Sein Verhalten und seine Eigenschaften sind für die Untersuchung des Mechanismus der Luftoxydation von Propylen und anderen Olefinen von Interesse.

[VB 660]

### GDCh-Ortsverband Berlin

am 14. März 1955

R. JUZA, Kiel: Magnetoochemische Untersuchung von Sorptionsvorgängen an Kohle.

Es wurden 3 Versuchsreihen besprochen:

Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität kann man feststellen, in welchem Ausmaß an der Oberfläche einer Aktivkohle eine Assoziation des paramagnetischen  $\text{NO}_2$  zu dem diamagnetischen  $\text{N}_2\text{O}_4$ , oder – bei  $-183^\circ\text{C}$  – des  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_4$  eintritt.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf im Vakuum entgaste Aktivkohle erfolgt z. T. Chemisorption und z. T. physikalische Sorption von paramagnetischen  $\text{O}_2$ -Molekülen. Das Ausmaß beider Vorgänge unter varierten Bedingungen wurde angegeben.

Ausführlicher wurde die Änderung der diamagnetischen Suszeptibilität des Graphits bei der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod besprochen. Frühere Untersuchungen hatten den Zusammenhang zwischen Erniedrigung der Suszeptibilität des Graphits und Bromeinlagerung bei der Bildung von Bromgraphit  $\text{C}_8\text{Br}$  erwiesen. Es wird nun gezeigt, daß die Suszeptibilität von Aktivkohle bei der Sorption von Chlor und Jod ebenfalls erniedrigt wird. Ferner lagert Graphit, der mit geringen Mengen Brom beladen ist, erhebliche Mengen Chlor und Jod ein. Die Einlagerung von Jod in reinen Graphit ist bisher nicht gelungen. Hingegen lassen die Suszeptibilitätswerte auf eine Einlagerung von Chlor in den Graphit schließen, wenn man das Chlor bei  $-20^\circ\text{C}$  bis  $-80^\circ\text{C}$  einwirken läßt. Bei höheren Temperaturen wird Chlor nicht eingelagert bzw. – nach Einlagerung bei tiefen Temperaturen (s. o.) – zum großen Teil wieder abgegeben. Die Zusammensetzung des Chlorgraphits ist sehr wahrscheinlich wie die des Bromgraphits, also  $\text{C}_8\text{Cl}$ . Die Versuche mit Aktivkohle und mit Graphit lassen darauf schließen, daß gleiche Atomkonzentrationen von Chlor, Brom oder Jod die Suszeptibilität der Kohle in gleicher Weise erniedrigten.

[VB 668]