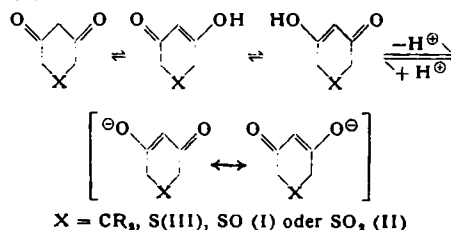


EDWARD A. FEHNEL und ALBERT P. PAUL, Swarthmore, Pa.: Die Monosulfinyl- und Monosulfonyl-Analoga des Phloroglucins.

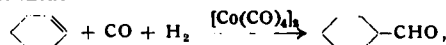
Zur Untersuchung der Wirkung eines Ersatzes der potentiellen Carbonyl-Gruppe einer phenolischen Verbindung durch eine Sulfinyl- oder Sulfonyl-Gruppe wurden Tetrahydro-thiapyrandion-(3,5)-1-oxyl (I) und Tetrahydro-thiapyrandion-(3,5)-1,1-dioxyd (II) synthetisiert. Obgleich Cyclohexantrion-(1,3,5) nur 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 β -Diketone denen der 6-gliedrigen alicyclischen β -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 elektronenziehenden 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 Molekeln nicht wirksam wird.

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

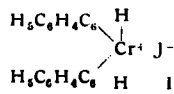
Natta und Ercoli untersuchten die Kinetik der Hydroformylierung des Cyclohexens



und fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung hinsichtlich der Olefin-Konzentration und unabhängig vom Gesamtdruck äquimolarer Mengen CO und 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 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 H_2 :CO Verhältnis ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Gesamtdruck unabhängig. Bei konstantem CO-Druck nimmt sie mit steigendem H_2 -Druck zu und mit zunehmendem CO-Druck bei konstantem 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 °C ($\text{k} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$): Penten-(1) 72, Hexen-(1) 70, Hepten-(1) 67, Okten-(1) 61, Hexadecen-(1) 57, Cyclopenten 22, Hexen-(2) 20, Dihydropyran 12, Cyclookten 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.

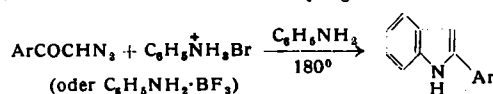
HAROLD H. ZEISS und MINORU TSUTSUI, New Haven, Conn.: Tetraphenylchromjodid.

Das Jodid hat die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{JCr}$, Fp 178 °C, (Molgewichtsbestimmung in m-Dinitrobenzol), ist paramagnetisch (1,52 B. M., 1 freies Elektron) und wird in Äther durch LiAlH_4 unter Bildung von 2 Äquivalenten Diphenylarsen rasch zersetzt. In analoger Weise spaltet Diphenylquecksilber bei LiAlH_4 -Einwirkung Benzol ab. Hydridreduktionen anderer Polypheylchrom-Verbindungen gelangen ebenfalls. Die Konstitution des Jodids kann durch die Formel I und Ferrocen-ähnliche Schreibweisen wiedergegeben werden.



C.E. BLADES, MURRAY HILL, N.J. und A. L. WILDS, Madison, Wis.: Die Darstellung von Indolen aus Diazoketonen.

Bei ein- bis fünfständigem Erhitzen äquimolarer Mengen Diazoketon und Anilinhydrobromid oder BF_3 in Anilin auf 180 °C entsteht in 60–85proz. Ausbeute das 2-substituierte Indol. Diese Synthese stellt eine Parallele zu derjenigen nach Bischler aus

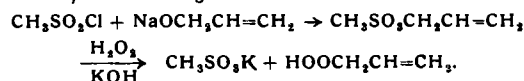


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4, 1\text{-C}_{10}\text{H}_7, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$

Bromketonen und Anilin dar. Mit N-Äthylanilin und p-Phenylbenzoyldiazomethan wurden 64 % 1-Äthyl-3-p-biphenylylindol gegenüber nur 4 % 1-Äthyl-2-p-biphenylylindol 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 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$) 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 Anilinketone 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 H_2O_2 auf eine methanolische Lösung von Methansulfonsäureallylester in Gegenwart von KOH dargestellt. Es bildet eine destillierbare Flüssigkeit, die nur durch schwer entfernbare Wasser Spuren verunreinigt ist. Die Herstellung des Allylesters gelingt durch Umsetzung von Methan-sulfonylchlorid 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: Magnetochemische 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 NO_2 zu dem diamagnetischen N_2O_4 , oder – bei –183 °C – des O_2 zu O_4 eintritt.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf im Vakuum entgaste Aktivkohle erfolgt z. T. Chemisorption und z. T. physikalische Sorption von paramagnetischen O_2 -Molekeln. Das Ausmaß beider Vorgänge unter variierten 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 C_6Br 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 bis –80 °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 C_6Cl . 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 erniedrigen. [VB 668]