

(Abb. 9). Die freie Aktivierungsenergie nimmt leicht zu und errechnet sich für 50 °C mit $\omega_c = 1,84 \cdot 10^3$ Hz bzw. $\tau = 6,13 \cdot 10^{-4}$ sec zu $\Delta F = 14,7$ kcal/mol.

Diese Zunahme von ΔF ist verständlich, da ΔF nach $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ neben der Enthalpie ΔH noch einen Entropiebeitrag

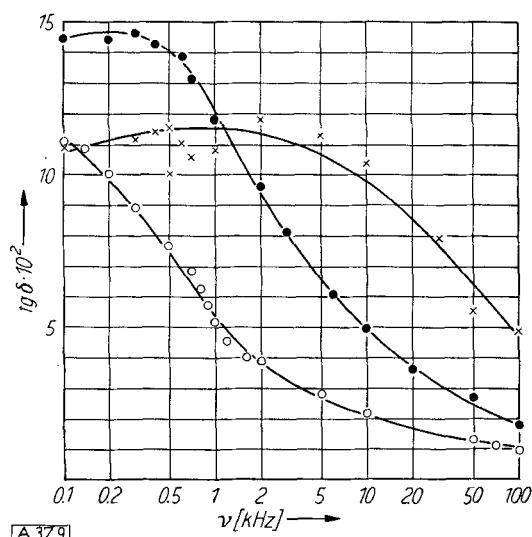


Abb. 9. Frequenzabhängigkeit des $\text{tg } \delta$ von 2-n-Butyl-octanol-(1) nach Adsorption am Linde-Molekularsieb 13 X. Die Diagramme lassen ein Adsorptionsgebiet erkennen, welches mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschoben wird. ○ = 20 °C; ● = 50 °C; x = 80 °C

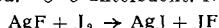
Zuschriften

trans-1-Fluor-2-jod-cyclohexan durch Anlagerung von Jodmonofluorid an Cyclohexen

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT
und Dipl.-Chem. HASSO MEINERT

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Im Zusammenhang mit der Darstellung von Jodmonofluorid^{1,2)} wurde analog zu Umsetzungen von Birkenbach und Mitarb.³⁾ die Reaktion von Silberfluorid mit Jod in Acetonitril in Gegenwart von Cyclohexen bei ca. -8 °C untersucht. Nach



gebildetes JF addiert sich, gemäß seinem polaren Bindungsscharakter, sofort an die olefinische Doppelbindung, wobei in 60 % Ausbeute das trans-1-Fluor-2-jod-cyclohexan entsteht. ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{JF}$: farbloses Öl, $K_{p,11}$ 75–75,5 °C; $K_{p,0,5-1,5}$ 47–50 °C.)

Die Verbindung entsteht auch dann, wenn erst nach dem Umsatz von Silberfluorid mit Jod Cyclohexen der acetonitrilischen Lösung zugefügt wird. Diese, allgemein auf olefinische Doppelbindungen ausdehbare Reaktion kann zur direkten Einführung von Fluor und Jod in die organische Komponente dienen.

Eingegangen am 20. Juni 1960 [Z 925]

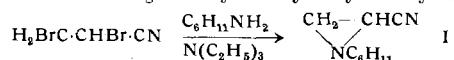
¹⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, Angew. Chem. 71, 126 [1959]. – ²⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, ebenda 72, 109 [1960]. – ³⁾ L. Birkenbach, J. Goubeau u. E. Berninger, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1339 [1932].

Darstellung von Nitrilen N-alkylierter Äthylenimin-carbonsäuren

Von Prof. Dr. T.H. WAGNER-JAUREGG

Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen (Schweiz)

Umsetzung von α,β -Dibrompropionitril mit Cyclohexylamin und Triethylamin in Benzol gibt 1-Cyclohexyl-2-cyan-äthylenimin (I),



das nach Destillation im Hochvakuum und Umkristallisation aus Wasser bei 39 bis 41 °C schmilzt. Die Konstitution im Sinne Formel I erscheint durch das IR-Spektrum gesichert. Die reine Substanz ist recht beständig; Rohprodukte zersetzen sich gelegentlich bei der Hochvakuumdestillation (auch in Gegenwart von Hydrochinon) und geben braune, harzartige Massen.

Die Nitrile der N-Methyl-, N-Isopropyl-, N-Cyclohexyl- und N-Benzyl-äthylenimin-carbonsäure wurden kürzlich als flüssige

ΔS enthält. Wird ΔS negativ, muß mit steigender Temperatur ΔF zunehmen. Andererseits verringert sich dabei die mit der Adsorptionswärme gleichzusetzende Enthalpie ΔH . Aus der Temperaturabhängigkeit von ω_c bzw. τ kann der Entropiebeitrag ΔS ermittelt und daraus auf Änderungen der Freiheitsgrade des Moleküls bei der Käfigadsorption geschlossen werden.

Von Bedeutung ist hier ein Vergleich der ΔF -Werte anderer Einschlußverbindungen. So untersuchten Meakins²²⁾ und Dryden²³⁾ mit Hilfe dielektrischer Messungen die thermodynamischen Verhältnisse von Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Hydrochinons. Die freie Aktivierungsenergie beträgt hier nur etwa 2 bis 3 kcal/mol und ist so klein, daß sie mit der gelöster polarer Moleküle vergleichbar wird. Die geringe thermische Stabilität dieser Verbindungstypen, die zum Beispiel im Falle des Systems Methanol-Hydrochinon bereits bei Raumtemperatur zum Abdifundieren des Methanols führt, bei den Molekularsieben jedoch erst eine Spaltung bei Temperaturen über 300 °C erreichen läßt, steht in Einklang mit den thermodynamischen Folgerungen aus den dielektrischen Messungen.

Für die Untersuchungen wurden ein NF-Dekameter, Type DK 05, und ein Multidekameter, Type DK 06 (beide von WTW Weilheim/Obb.) verwendet. Herrn cand. phys. F. Blum danke ich für seine Mitarbeit.

Eingegangen am 13. Januar 1960 [A 37]

²²⁾ R. J. Meakins, Trans. Faraday Soc. 51, 953 [1955].

²³⁾ J. S. Dryden, ebenda 49, 1333 [1953].

Substanzen beschrieben¹⁾, desgleichen das mit letzterer Verbindung isomere α -N-Benzylimino-propionitril^{2).}

Eingegangen am 1. Juni 1960 [Z 926]

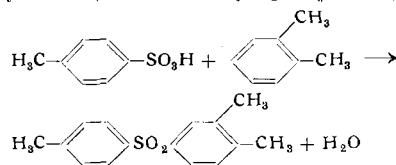
¹⁾ V. K. Antonov, J. allg. Chem. UdSSR 29, 1133 [1959]; 30, 151 [1960]. – ²⁾ K.-H. Gundermann u. H. J. Rose, Angew. Chem. 72, 110 [1960].

Transsulfonierung bei der Bildung aromatischer Sulfone

Von Dr. H. DREWS, S. MEYERSON, S. B.,
und Dr. E. K. FIELDS

Research and Development Department, Standard Oil Company
(Indiana) Whiting, Indiana, U.S.A.

p-Toluolsulfosäure und o-Xylo sollten nach H. Meyer¹⁾ zu p-Tolyl-o-xylylsulfon (3,4,4'-Trimethyldiphenylsulfon) reagieren.



Es bildet sich jedoch ein Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus 1 % Di-p-tolylsulfon, 65 % Di-o-xylylsulfon und nur 34 % p-Tolyl-o-xylylsulfon besteht. Ebenso wurde aus p-Xylosulfosäure und Toluol unter gleichen Bedingungen ein Produkt gewonnen, das 6,9 % Di-p-xylylsulfon, 28,8 % Di-p-tolylsulfon, 11,2 % o-Tolyl-p-tolylsulfon, 7,8 % p-Xylyl-o-tolylsulfon und nur 45,2 % des zu erwartenen p-Xylyl-p-tolylsulfons enthält. Das nicht verbrauchte Toluol wurde teilweise zurückgewonnen und darin eine beträchtliche Menge p-Xylo nachgewiesen. Die nicht umgesetzte p-Xylosulfosäure erwies sich als ein Gemisch aus p-Xylosulfosäure und p-Toluolsulfosäure. Pro Mol p-Xylosulfosäure hatte sich etwa $1/4$ Mol zu p-Toluolsulfosäure umgesetzt.

Da diesem Vorgang offenbar eine allgemeinere Bedeutung kommt als bisher angenommen, haben wir ihn als Transsulfonierung bezeichnet.

Eingegangen am 23. Mai 1960 [Z 924]

¹⁾ H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 433, 327 [1923]; vgl. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie., 4. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 238–239.