

Der Wert von Q hängt von der Herstellungsart der Mischkristalle ab (z. B. von der Kristallisationsgeschwindigkeit). Da aber T_0 von der Herstellungsart unabhängig ist, kommt man zu dem Schluß, daß die Statistik der Verteilung der „Zentren“ mit verschiedener Aktivierungsenergie von der Herstellungsart nicht abhängt.

Diese Ausführungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Wenn sie dazu beigetragen haben, dem mit der Materie weniger Vertrauten einen Einblick in die Struktur und einige damit zusammenhängende Probleme einer so „bekannten“ Substanz, wie es das Eis ist, zu vermitteln, so haben sie ihren Zweck erfüllt.

Eingegangen am 26. April 1962 [A 224]

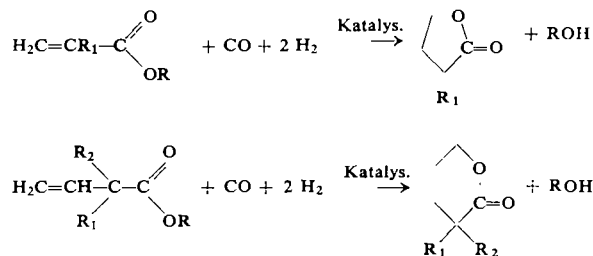
ZUSCHRIFTEN

Lactone aus ungesättigten Carbonsäureestern durch Hydroformylierung

Von Dr. J. Falbe und Prof. Dr. F. Korte

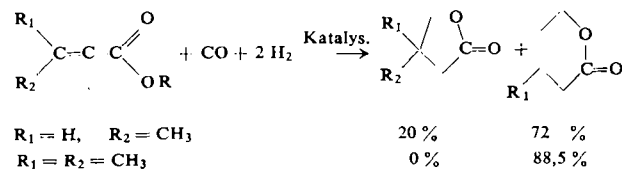
Shell Grundlagenforschung G.m.b.H.,
Schloß Birlinghoven/Siegbreis

Aliphatische und alicyclische α,β - und β,γ -ungesättigte Carbonsäureester liefern in Gegenwart katalytischer Mengen Dikobaltoctacarbonyl, Raney-Kobalt oder Kobaltsalze als Katalysator mit CO/H_2 zwischen 200 und 350 °C und 100 bis 300 atm in Ausbeuten von 70–90 % gesättigte mono- und bicyclische Lactone. In einigen Fällen kann man auch von den ungesättigten Carbonsäuren ausgehen. Aus Acrylsäureestern werden γ -Butyrolactone und aus Vinylacrylsäureestern δ -Valerolactone erhalten.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$
 $\text{R}_2 = \text{CH}_3$

Bei länger-kettigen Carbonsäureestern tritt unter den Reaktionsbedingungen teilweise Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung ein und es entstehen aus α,β -ungesättigten Estern auch δ -Lactone neben γ -Lactonen. So ergibt Crotonsäuremethylester δ -Valerolacton in 72 % Ausbeute neben 20 % β -Methyl- γ -butyrolacton, während im Falle des β,β -Dimethyl-acrylsäureesters vollständige Isomerisierung in 88,5 % Ausbeute ausschließlich zu β -Methyl- δ -valerolacton führt.



Die ungesättigten Ausgangssubstanzen können durch Alkyl-, Alkylen-, Carbäthoxy- und andere funktionelle Gruppen substituiert sein. Alicyclische ungesättigte Carbonsäureester wie Cyclohexen-, Cyclopenten- und Cyclohepten-isobuttersäureester führen zu Homologen des Iridomyrmecins [1].

Überraschenderweise gelang es, auch Zimtsäureester durch Arbeiten mit stöchiometrischen Katalysatormengen in 34 %

Ausbeute zu β -Phenyl- γ -butyrolacton umzusetzen. Dieser Ester sollte nach Literaturangaben [2] keiner Hydroformylierungsreaktion zugänglich sein und nur Hydrierungsprodukte geben.

Eingegangen am 13. Juni 1962 [Z 359]

Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] F. Korte, J. Falbe u. A. Zschocke, *Tetrahedron* 6, 201 (1959).
[2] M. Orchin: *Advances in Catalysis* 5, 385 (1953); R. Hasek, *Organic chemical bulletin* 27, 1955 (published by the Research Laboratories of the Eastman Company).

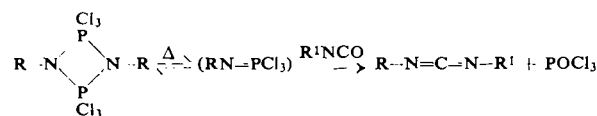
Reaktion von dimeren Phosphazenen mit Isocyanaten. Eine neue Carbodiimid-Synthese

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. Sayigh

The Carwin Company, North Haven, Connecticut (USA)

Wir haben gefunden, daß dimere Phosphazene, die aus primären Aminen und Phosphorchloriden erhalten werden können, leicht mit polarisierten Doppelbindungen reagieren. Da die Reaktionen erst oberhalb 150 °C eintreten, ist anzunehmen, daß vor der Reaktion Dissoziation in die monomeren Phosphazene eintritt.

Erhitzt man dimeres N-Methyl-trichlorphosphazen (I) mit Phenylisocyanat in o-Dichlorbenzol (175–180 °C), so werden Methyl-phenyl-carbodiimid (II) ($K_{p4} = 128$ °C; Ausb. 51 %) und Phosphoroxchlorid erhalten. Die Reaktion mit Isocyanaten ist nicht auf die aliphatischen Phosphazene beschränkt. N-Phenyl-trichlorphosphazen (III) reagiert mit Phenylisocyanat unter Bildung von Diphenylcarbodiimid (IV) ($K_{p0,7} = 119$ °C; Ausb. 34 %).



I: $\text{R} = \text{CH}_3$ II: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$
III: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ IV: $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

In gleicher Weise reagieren I und III mit CS_2 und Kohlendioxid unter Bildung von Isothiocyanaten und Isocyanaten, wie durch IR-Untersuchungen sichergestellt wurde.

Die thermische Depolymerisation und Reaktion mit Isocyanaten erfolgt auch im Falle von Phenyl-phosphazonoanilid (V). So wurde aus Phenyl-phosphazonoanilid und zwei Molen Phenylisocyanat in siedendem o-Dichlorbenzol IV in 41 % Ausb. erhalten.

