

Tabelle 1. Chlorierung von n-Heptan mit Trichlormethansulfochlorid bzw. elementarem Chlor (98 °C); Zusammensetzung des Monochlorheptan-Anteiles

Chlorierungs- agenz.	h	Katalysator	1-Chlor-	2-Chlor-	3-Chlor-	4-Chlor- n-heptan
			[Gew.-%]			
Cl ₂ [*]	2	h _v	15,1	34,6	33,8	16,5
CCl ₃ SO ₂ Cl [**]	5	C ₆ H ₅ COOOH (5 Mol-%)	2,3	50,4	32,1	15,2
CCl ₃ SO ₂ Cl [***]	8	C ₆ H ₅ COOOH (5 Mol-%)	1,9	50,3	32,0	15,8

[*] 14,2 g (0,2 Mol) Cl₂ wurden während 2 h in 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ eingeleitet; Monochlorheptanfraktion: 19,9 g.

[**] 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ u. 30,5 g (0,14 Mol) CCl₃SO₂Cl; Monochlorheptan-Fraktion 12,8 g.

[***] 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ u. 43,6 g (0,2 Mol) CCl₃SO₂Cl; Monochlorheptan-Fraktion: 20,0 g.

eine statistische Substitution statt. Weitere Halogenierungsversuche u. a. mit N-Chlorsuccinimid, tert.-Butylhypochlorit und N-Bromsuccinimid sollen den Befund sichern.

Das Reaktionsprodukt wurde im wesentlichen wie bei Asinger und Mitarbb. [2] angegeben adsorptionschromatographisch aufgearbeitet. Die Monochlorid-Fraktion wurde gaschromatographisch auf ihre Isomerenzusammensetzung untersucht. Die Trennung und quantitative Bestimmung der isomeren n-Heptylchloride gelang mit Hilfe einer 16 m langen, 8 % ββ'-Iminodipropionitril auf Chromosorb R 60–80 mesh als stationäre Phase enthaltenden Kolonne (80 °C, Trägergas He) in einem Gaschromatographen Modell 600 Series der Firma Research Specialties Co., Richmond, Calif.

Für gaschromatographische Untersuchungen danken wir Dr. Elisabeth Bendel.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 414]

[1] Vgl. F. Asinger: Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag Berlin, 1956, S. 608 f.

[2] F. Asinger, G. Geiseler u. K. Schmiedel, Chem. Ber. 92, 3085 (1959).

Polymethylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an bestrahlten Ruthenium-Katalysatoren

Von Prof. Dr. H. Pichler und Dr. B. Firnhaber

Carl-Engler- und Hans-Bunte-Institut
für Mineralöl- und Kohleforschung der TH Karlsruhe

Die Hochdruckumsetzung von CO und H₂ bei möglichst tiefen Temperaturen gibt an einem alkalisierten Ruthenium-Katalysator bei 148 °C ein Produkt, das zu 19,5 % praktisch unverzweigte Paraffine mit einem mittleren Molekulargewicht von 43600 enthält [1]. Der Katalysator wurde aus Kaliumruthenat-Lösung durch reduzierende Fällung mit Methanol hergestellt. Er bestand aus RuO₂, das vor bzw. zu Beginn der Synthese mit Wasserstoff oder Synthesegas zum Metall reduziert wurde.

Wird ein solcher RuO₂-Katalysator in Gegenwart von Luft oder auch in einem evakuierten Glasrohr 65 h mit den γ-Strahlen einer ⁶⁰Co-Quelle (Dosis: 4·10⁵ r/h) bestrahlt, dann ist er außerordentlich aktiv gegen Kohlenwasserstoffe. Er reagiert bei Zimmertemperatur mit Nonan unter Aufglühen und Verbrennung des Nonans zu CO₂ und Wasser. Unbestrahltes RuO₂ reagiert nicht mit Nonan.

Wird der strahlungs-aktivierte RuO₂-Katalysator nach Eintragen in Nonan mit diesem in einen Autoklav gefüllt und Synthesegas hinzugepreßt, dann bildet er bei 132 °C und 1000 atm je Zeiteinheit um ein Vielfaches mehr Kohlenwasserstoffe aus CO und H₂ als ohne vorherige Bestrahlung. Das Syntheseprodukt war dunkel gefärbt. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen ergaben neben den charakteristischen Paraffinbanden weitere Banden bei 1730 cm⁻¹, die auf sauerstoff-haltige Gruppen hinweisen, sowie bei 2000–2100 cm⁻¹, die wohl Metallcarbonylen zuzuschreiben sind. Durch

eine Nachbehandlung der Produkte mit Wasserstoff bei 150 °C und 200 at konnten rein weiße Paraffine erhalten werden.

Das bei 132 °C und 1000 atm erhaltene und mit Wasserstoff nachbehandelte Produkt wurde durch Abkühlen seiner toluolischen Lösung fraktioniert. Bei 85 °C waren 27,4 % des gesamten Paraffins unlöslich. Diese Fraktion wies ein mittleres Molekulargewicht von 51900 auf. Bei 88 °C waren noch 9,4 % bezogen auf das gesamte Reaktionsprodukt unlöslich. Diese Fraktion hatte ein mittleres Molekulargewicht von 84700.

Bei den vor der Wasserstoff-Behandlung erhaltenen, dunkel gefärbten Verbindungen scheint es sich um zum erstenmal isolierte metallorganische Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoff-Synthese zu handeln, deren Trennung in Metall und Kohlenwasserstoff nicht durch Extraktion, wohl aber durch Wasserstoff-Behandlung möglich war. Diese Feststellung ist vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus der Synthese von Bedeutung.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 416]

[1] 1. Mitteilung: H. Pichler, Brennstoff-Chem. 19, 226 (1938); vgl. auch: H. Pichler u. H. Buffleb, Brennstoff-Chem. 21, 257, 273, 285 (1940); E. Hofmann, Diplomarbeit T.H. Karlsruhe (1957); A. Besold, Dissertation T. H. Karlsruhe (1961).

Die Addition von Organozinn-hydriden an Aldehyde, Ketone und Azomethine

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann
und cand. chem. E. Heymann

Chemisches Institut der Universität Gießen

Organische Verbindungen mit der Sn-O- oder der Sn-N-Gruppe können durch Addition von Organozinn-hydriden an Carbonylverbindungen bzw. Azomethine dargestellt werden [1]. Es zeigte sich nun, daß die neue Synthese vielseitig anwendbar ist, und daß als Katalysator außer Radikalbildnern auch ZnCl₂ geeignet ist. Die Hydrierung der ungesättigten Komponente durch das Organozinn-hydrid, die ohne Katalysator allein stattfindet [2], wird dabei weitgehend unterdrückt.

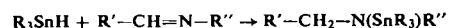
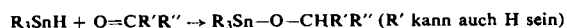

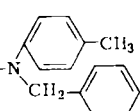


Tabelle 1. Produkte aus Aldehyden, Ketonen und Azomethinen mit Triäthylzinn-hydrid (unter Luftausschluß zwischen 40 und 90 °C erhalten)

Produkt (C ₂ H ₅) ₃ Sn-X, X=	erhalten mit	Kp (°C/Torr)	Reinaus- beute, % [c]
-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	Isobutyraldehyd [a]	95–96/11	80
-OCH ₂ -Phenyl	Benzaldehyd [a]	150–155/14	— [d]
-OCH ₂ -C ₆ H ₄ -OCH ₃	Anisaldehyd [a]	132/0,04	75
-OCH ₂ - 	Furfural [a]	121–125/12	— [d]
-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	Methyläthylketon [b]	93–96/12	95
-O-cyclohexyl	Cyclohexanon [b]	69/0,1	61
-OCH(CH ₃)-C ₆ H ₄ -OCH ₃	p-Methoxy- acetophenon [b]	90–93/10–4	70
-N- 	Benzal-p-toluidin [a,b]	142/10–3	63

[a] Katalysator Azoisobuttersäure-dinitril, [b] Katalysator ZnCl₂,
[c] meist kleine Ansätze, [d] nicht ermittelt.

Die Verbindungen der Tabelle I sowie die zahlreichen weiteren von uns hergestellten Verbindungen sind leicht hydrolysierbar. An feuchter Luft entsteht allmählich neben dem entspr. Alkohol bzw. sek. Amin Triäthylzinn-carbonat $(R_3Sn)_2CO_3$ (Zers.-P. 137–140 °C; CO_2 -Abspaltung). – Über drei Additionen des Tributylzinn-hydrids an Ketone mit Hilfe von UV-Licht haben R. Calas et al. berichtet [3].

Eingegangen am 19. Dezember 1962 [Z 415]

[1] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961).

[2] I. G. Noltz u. G. J. M. van der Kerk, Chem. a. Ind. 1959, 294; H. G. Kuivila u. O. F. Beumel jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1246 (1961); J. Valade, M. Pereyre u. R. Calas, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 253, 1216 (1961).

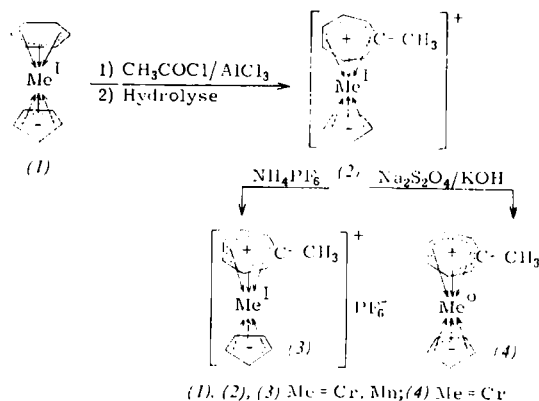
[3] R. Calas, J. Valade u. J. C. Pommier, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 1450 (1962).

Sechsringerweiterung an Cyclopentadienyl-benzol-metall- π -Komplexen durch Acylierung

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. S. Breitschaft

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei Acylierungsversuchen nach Friedel-Crafts mit $AlCl_3$ an $C_5H_5CrC_6H_6$ [1] bzw. $C_5H_5MnC_6H_6$ [2] erhielten wir unter schonenden Bedingungen überraschend in ca. 10 % Ausbeute Cyclopentadienylmetall- π -Komplexe, die an Stelle eines substituierten Benzols einen substituierten Siebenring als zweiten komplex gebundenen Liganden enthalten. So ergab die Acetylierung in CS_2 nach der Hydrolyse als Hexafluorophosphate fällbare, gut beständige Kationen der Summenformeln $[C_{13}H_{14}Cr]^+$ bzw. $[C_{13}H_{14}Mn]^+$. Der Sauerstoff des Säurehalogenids ist darin nicht mehr enthalten. Das ihn ursprünglich tragende C-Atom schiebt sich in den Sechsring ein und erweitert ihn zum Siebenring, die daran gebundene Methylgruppe wird zum Substituenten am Siebenring.



Der Strukturbeweis für das Vorliegen von Cyclopentadienyl-methylcycloheptatrienyl-mangan(I)-kation $[C_5H_5MnC_7H_6CH_3]^+$ in dem diamagnetischen, rosafarbenen komplexen Mn-Kation ergibt sich aus dem NMR-Spektrum [3] des Hexafluorophosphats, das in Aceton 3 Signale mit τ -Werten bei 5,53; 5,61 und 7,55 im Verhältnis 6:5:3 zeigt. Das mit dem Mn-Komplex im IR-Spektrum praktisch identische paramagnetische (Hexafluorophosphat: 2,1 B.M., entspr. 1 ungep. Elektron), grünlichgelbe $[C_{13}H_{14}Cr]^+$ -Kation läßt sich mit alkalischer $Na_2S_2O_4$ -Lösung zum neutralen, diamagnetischen, blauschwarzen Komplex (Fp = 78 °C) reduzieren, für den sich aus dem NMR-Spektrum [3] in C_6D_6 mit τ -Werten bei 5,11; 6,83 und 8,00 im Verhältnis 6:5:3 eine analoge Struktur als Cyclopentadienyl-methylcycloheptatrienyl-chrom(0), $C_5H_5CrC_7H_6-CH_3$, ableiten läßt.

Die neuartige Ringerweiterung gelingt auch mit aromatischen Säurehalogeniden. Durch Umsetzung mit $C_6H_5COCl / AlCl_3$ und nachfolgende Hydrolyse gelangten wir so zu $[C_5H_5MnC_7H_6-C_6H_5]^+$ bzw. $[C_5H_5CrC_7H_6-C_6H_5]^+$ -Kat-

ionen, von denen letzteres wieder zum hellgrünen ungeladenen Komplex (Fp = 90–91 °C) reduziert werden konnte.

Die Struktur der erstmals durch eine Ringerweiterung an Aromaten-metall-Komplexen gewonnenen, neuen Fünfring-Siebenring-metall-Verbindungen ließ sich beim Chrom durch eine unabhängige Synthese bestätigen. Unter Anwendung des zu $C_5H_5CrC_7H_7$ [4] führenden Verfahrens konnten Methyl- und Phenyltropyliiden unter Hydridabspaltung als substituierte Tropyliumkationen durch Verdrängung des Benzols in $C_5H_5CrC_6H_6$ eingeführt werden. Dabei entstanden in übersichtlicher Reaktion mit guten Ausbeuten $[C_5H_5CrC_7H_6-CH_3]^+$ und $[C_5H_5CrC_7H_6-C_6H_5]^+$, die sich im IR- und nach Reduktion auch im NMR-Spektrum mit den durch Ringerweiterung gewonnenen Komplexen als identisch erwiesen.

Eingegangen am 19. Dezember 1962 [Z 417]

[1] E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).

[2] S. Breitschaft, Diplomarbeit, Univers. München 1962.

[3] Untersuchungen von H. P. Fritz.

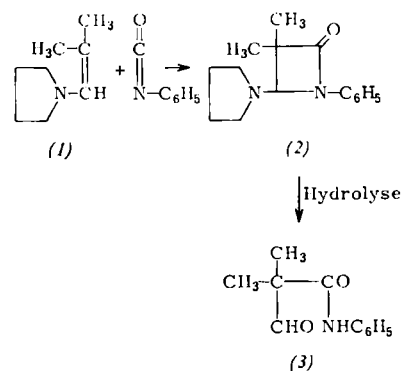
[4] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963).

β -Amino- β -lactame

Von Doz. Dr. G. Opitz und cand. chem. Jürgen Koch

Chemisches Institut der Universität Tübingen

β -Amino- β -lactame entstehen glatt durch Cycloaddition von Isocyanaten an β,β -disubstituierte Vinylamine.



1-Pyrrolidino-isobuten (1) liefert mit Phenylisocyanat in exothermer Reaktion 84 % 1-Phenyl-3.3-dimethyl-4-pyrrolidino-azetidinon-(2) (2), Fp = 54 °C. Hydrolyse mit 0,1 n HCl führt zu Dimethyl-malonaldehydsäureanilid (3) (Fp = 59–61 °C, 2,4-Dinitrophenylhydrazon Fp = 147–148 °C). Durch Oxydation von (3) mit Permanganat in Pyridin erhält man Dimethylmalonsäure-monoanilid [1] vom Fp und Misch-Fp = 132 °C, durch anschließende Decarboxylierung Isobuttersäureanilid vom Fp und Misch-Fp = 106–107 °C.

Analog liefert Phenylisocyanat bei 50–70 °C mit 1-Morpholino-isobuten 95 % 1-Phenyl-3.3-dimethyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 98–99 °C), mit 1-Piperidino-isobuten 92 % 1-Phenyl-3.3-dimethyl-4-piperidino-azetidinon-(2) (Fp = 56 °C), mit 1-Morpholino-2-äthylbuten-(1) 94 % 1-Phenyl-3.3-diäthyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 103–104 °C) und α -Naphthylisocyanat mit 1-Morpholino-isobuten 85 % 1- α -Naphthyl-3.3-dimethyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 96 °C).

Die Cycloadditionsprodukte, die beim Destillationsversuch in die Komponenten zerfallen, zeigen im IR-Spektrum die β -Lactambande bei 1730–1750 cm^{-1} . Die durch die Ringspannung erhöhte Reaktivität der N–C–N-Gruppierung äußert sich in leichter Hydrolyse zu (3)-analogen Amid-aldehyden und in spontaner Reaktion mit H-aciden Verbindungen wie Nitromethan und α -Naphthol.

Eingegangen am 21. Dezember 1962 [Z 426]

[1] R. Scarpati, G. del Re u. T. Maone, C. A. 55, 11423 (1961)