

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

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

[\*] 14,2 g (0,2 Mol) Cl<sub>2</sub> wurden während 2 h in 100,2 g (1 Mol) n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> eingeleitet; Monochlorheptanfraktion: 19,9 g.

[\*\*] 100,2 g (1 Mol) n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> u. 30,5 g (0,14 Mol) CCl<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl; Monochlorheptan-Fraktion 12,8 g.

[\*\*\*] 100,2 g (1 Mol) n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> u. 43,6 g (0,2 Mol) CCl<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl; 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 Benda.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 414]

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

[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 H<sub>2</sub> bei möglichst tiefen Temperaturen gibt an einem alkalierten Ruthenium-Katalysator bei 148 °C ein Produkt, das zu 19,5 % praktisch unverzweigte Paraffine mit einem mittleren Molekulargewicht von 43 600 enthält [1]. Der Katalysator wurde aus Kaliumruthenat-Lösung durch reduzierende Fällung mit Methanol hergestellt. Er bestand aus RuO<sub>2</sub>, das vor bzw. zu Beginn der Synthese mit Wasserstoff oder Synthesegas zum Metall reduziert wurde.

Wird ein solcher RuO<sub>2</sub>-Katalysator in Gegenwart von Luft oder auch in einem evakuierten Glasrohr 65 h mit den γ-Strahlen einer <sup>60</sup>Co-Quelle (Dosis: 4·10<sup>5</sup> r/h) bestrahlt, dann ist er außerordentlich aktiv gegen Kohlenwasserstoffe. Er reagiert bei Zimmertemperatur mit Nonan unter Aufglühen und Verbrennung des Nonans zu CO<sub>2</sub> und Wasser. Unbestrahltes RuO<sub>2</sub> reagiert nicht mit Nonan.

Wird der strahlungs-aktivierte RuO<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub> als ohne vorherige Bestrahlung. Das Syntheseproduct war dunkel gefärbt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben neben den charakteristischen Paraffinbanden weitere Banden bei 1730 cm<sup>-1</sup>, die auf sauerstoff-haltige Gruppen hinweisen, sowie bei 2000–2100 cm<sup>-1</sup>, 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 51 900 auf. Bei 88 °C waren noch 9,4 % bezogen auf das gesamte Reaktionsprodukt unlöslich. Diese Fraktion hatte ein mittleres Molekulargewicht von 84 700.

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. Buffeb, 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 ZnCl<sub>2</sub> geeignet ist. Die Hydrierung der ungesättigten Komponente durch das Organozinn-hydrid, die ohne Katalysator allein stattfindet [2], wird dabei weitgehend unterdrückt.

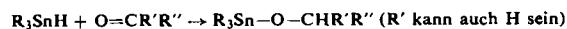


Tabelle 1. Produkte aus Aldehyden, Ketonen und Azomethinen mit Triäthyl-zinn-hydrid (unter Luftausschluß zwischen 40 und 90 °C erhalten)

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

[a] Katalysator Azoisobuttersäure-dinitril, [b] Katalysator ZnCl<sub>2</sub>,

[c] meist kleine Ansätze, [d] nicht ermittelt.

Die Verbindungen der Tabelle 1 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]

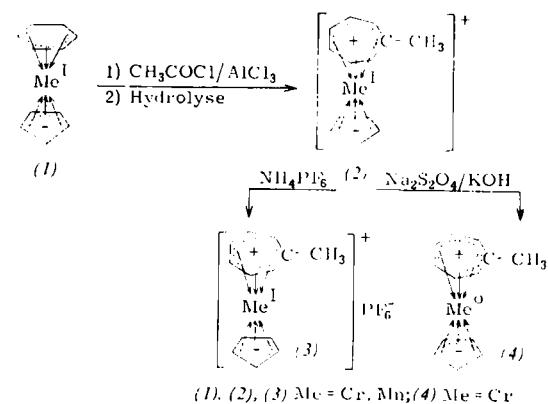
- [1] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961).
- [2] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Chem. a. Ind. 1959, 294; H. G. Kuivila u. O. F. Beumel jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1246 (1961); J. Valade, M. Pereyre u. R. Calas, Compt. Rend. hebdo. Séances Acad. Sci. 253, 1216 (1961).
- [3] R. Calas, J. Valade u. J. C. Pommier, Compt. Rend. hebdo. Séances Acad. Sci. 255, 1450 (1962).

## Sechsring-erweiterung an Cyclopentadienyl-benzol-metall- $\pi$ -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- $\pi$ -Komplexe, die an Stelle eines substituierten Benzols einen substituierten Siebenring als zweiten komplex gebundenen Liganden enthalten. So ergab die Acylierung in  $CS_2$  nach der Hydrolyse als Hexafluorophosphat 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  $[C_5H_5MnC_7H_6-CH_3]^+$  in dem diamagnetischen, rosafarbenen Komplexen Mn-Kation ergibt sich aus dem NMR-Spektrum [3] des Hexafluorophosphats, das in Aceton 3 Signale mit  $\tau$ -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 ungesp. Elektron), grünlichgelbe  $[C_{13}H_{14}Cr]^+$ -Kation lässt sich mit alkalischem  $Na_2S_2O_4$ -Lösung zum neutralen, diamagnetischen, blauschwarzen Komplex (Fp = 78 °C) reduzieren, für den sich aus dem NMR-Spektrum [3] in  $C_6D_6$  mit  $\tau$ -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 Phenyltropyliden unter Hydridabspaltung als substituierte Tropylumkationen 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. Kögl, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).

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

[3] Untersuchungen von H. P. Fritz.

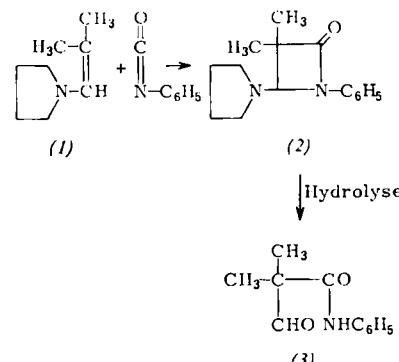
[4] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963).

## $\beta$ -Amino- $\beta$ -lactame

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

Chemisches Institut der Universität Tübingen

$\beta$ -Amino- $\beta$ -lactame entstehen glatt durch Cycloaddition von Isocyanaten an  $\beta,\beta$ -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-Dinitrophenylhydrazone 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-däthyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 103–104 °C) und  $\alpha$ -Naphthylisocyanat mit 1-Morpholino-isobuten 85 % 1- $\alpha$ -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  $\beta$ -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  $\alpha$ -Naphthol.

Eingegangen am 21. Dezember 1962 [Z 426]

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