

p-Nitro-phenyl-diazonium-chlorid oder -fluoroborat kuppeln mit Vinyläthyläther ( $R=R'=H$ ,  $R''=C_2H_5$ ) in Wasser bei  $0-10^\circ C$  zu Glyoxal-mono-p-nitro-phenyl-hydrazen (Fp 188 bis  $190^\circ C$ , Zers.); mit p-Nitro-phenylhydrazin erhält man daraus das Glyoxal-di-p-nitro-phenylhydrazen (Fp  $310^\circ C$ ,  $311^\circ C$  [1]).

Propenyläthyläther ( $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=C_2H_5$ ) und Isopropenyläthyläther ( $R=H$ ,  $R'=CH_3$ ,  $R''=C_2H_5$ ) kuppeln zu isomeren Methylglyoxal-p-nitro-phenyl-hydrazenen, die mit p-Nitro-phenylhydrazin das Dihydrazen des Methylglyoxals (Fp  $270^\circ C$ ,  $276-277^\circ C$  [2]) ergeben.

Dihydrosuran reagiert mit p-Nitro-phenyl-diazoniumsalz zum 2-p-Nitro-phenyl-hydrazen des 2-Oxo-4-hydroxy-butyraldehyds (Fp  $118-120^\circ C$ , Zers.).

Eingegangen am 28. Juni 1963 [Z 532]

- [1] A. Wohl u. C. Neuberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3107 (1900).  
 [2] V. Wolf, Chem. Ber. 86, 843 (1953).

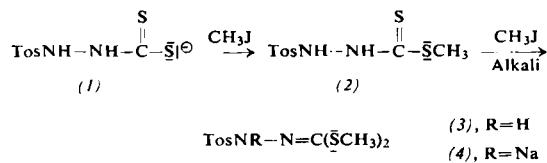
### Bismethylmercapto-carben (Kohlenmonoxyd-methylmercaptal) aus Bismethylmercapto-diazomethan

Von Doz. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. E. Wiskott

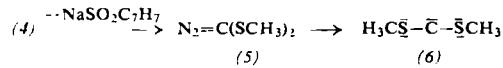
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Tosylhydrazid addiert sich in alkalischer Lösung an  $CS_2$  zu (1), das sich mit Methyljodid zunächst zum (isolierten) Monoester (2) und dann zum S,S-Dimethyl-dithiokohlensäuretosylhydrazen (3) (Fp  $151^\circ C$ ) methyliert.

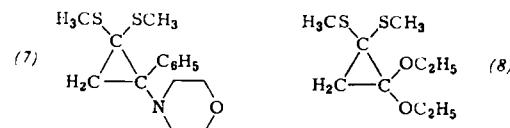
Röhrt man (3) mit Natriumhydrid in aprotischen Solventien, so erhält man (4), das bei rd.  $120^\circ C$  in Natrium-toluolsul-



finat und (5) zerfällt. (5) spaltet Stickstoff ab, wobei sich offenbar Bismethylmercapto-carben (6) bildet.



Zersetzt man (4) in 1-Morpholino-1-phenyl-äthylen oder Ketendiäthylacetal, so läßt sich (6) in Form der Cyclopropan-Addukte (7) ( $32\%$ , Fp =  $60^\circ C$ ) bzw. (8) ( $30\%$ , Kp =  $114$  bis  $115^\circ C/12$  Torr) abfangen.



Daneben entstehen noch Tetramethylmercapto-äthylen [1] und Methylorthothioformiat. An Cyclohexen (in Diglyme) addiert sich das Carben nicht; offenbar ist seine Elektrophilie durch die beiden Schwefelatome mit ihren freien Doublets soweit herabgesetzt, daß es sich nur noch an besonders elektronenreiche Doppelbindungen addiert.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 538]

[1] J. Hine und Mitarbeiter erhielten Tetramethyl-mercapto-äthylen bei der Umsetzung von Methylorthothioformiat mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  und diskutieren Bismethylmercapto-carben als Zwischenstufe (J. Hine, R. P. Bayer u. G. G. Hammer, J. Amer. chem. Soc. 84, 1751 (1962)).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung französisch-deutscher Chemiker

Lyon-Tübingen, vom 25. bis 27. April 1963 in Tübingen

#### Aus den Vorträgen:

##### Anreicherung binärer Gasgemische durch das Abfließen der Adsorbate

Ch. Eyraud, Lyon

Statische Untersuchungsmethoden erlauben es nicht, an adsorbierten Phasen sämtliche Effekte, die auf einen dynamischen Vorgang zurückzuführen sind, vorauszusagen, z. B. die Durchlässigkeit mikro-poröser Festkörper für Dämpfe oder Anreicherungseffekte durch Abfließen von Adsorbat.

Die Permeabilitätsminima eines porösen Körpers gegenüber einem kondensierbaren Dampf bei einem relativen Druck, der einer monomolekularen Bedeckung entspricht, werden z. B. als „Verkleinerung des Porenradius“ oder „Verfestigung“ des Adsorbs erkläre.

Der Vortr. befaßte sich hauptsächlich mit dem Einfluß, den das Abfließen der Adsorbate auf den Trenneffekt von Gasdiffusionsmembranen ausübt. Die Experimente mit Kohlenwasserstoffisomeren zeigen die wesentliche Rolle der Molekülstruktur bei der Oberflächenbeweglichkeit der Moleküle. Die bei dem Gemisch  $\text{H}_2\text{O}-\text{DHO}$  beobachtete Anreicherung wird auf die verschiedenartigen Wechselwirkungen zwischen

Molekül und Festkörper zurückgeführt, also eine spezifisch unterschiedliche Beweglichkeit von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{DHO}$ . Wenn ein Masseneffekt besteht, wird er im vorliegenden Falle wahrscheinlich um eine Größenordnung geringer sein.

##### Über die Einlagerung von Metallen in Graphit und in Dichalkogenide

W. Rüdorff und W. Ostertag, Tübingen

Vgl. Angew. Chem. 75, 421 (1963).

##### Darstellung feinkörniger Metallcarbide

R. A. Paris und E. Clar, Lyon

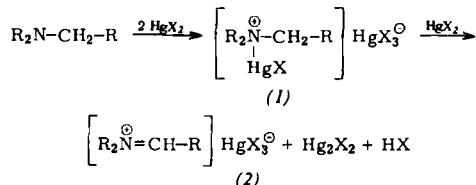
Metallcarbide werden im allgemeinen bei hohen Temperaturen hergestellt (Schmelzfluß im Ringofen oder Reaktionen zwischen festen Phasen). Diese Techniken sowie die Schmelzflußelektrolyse führen zu mehr oder weniger reinen, aber immer gut kristallisierten Carbiden. Die Überführung feinverteilter Metalle oder Metalloxyde in Carbide durch kohlen-

stoffhaltige Gase wie Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe wurde bisher nur in sehr wenigen Arbeiten behandelt. Vorr. beschäftigten sich mit der Carbidbildung aus reaktionsfähigen Oxyden und  $\text{CH}_4$  oder  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Gemischen, da sich so bei niedriger Temperatur sehr feinkörnige Carbide bilden. Es ließen sich auch Übergangsmetallcarbide der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems darstellen, im besonderen die des Mo, W, V, Cr, Ti, Ta und Nb. Ein  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Gemisch wandelt den Pyrolyserückstand von wenig stabilen organischen Komplexen oder Ammoniumsalzen bei 700 bis 1000 °C vollständig in die Carbide um. Sie wurden analysiert und durch ihre Röntgendiagramme identifiziert. Letztere zeigen in der Mehrzahl der Fälle lange Linien als Hinweis dafür, daß die einzelnen Körner kleiner als ein Mikron sind. Die spezifischen Oberflächen dieser pulverförmigen Produkte liegen in der Größenordnung einiger  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### Mercurierung von tertiären Aminen und Enaminen

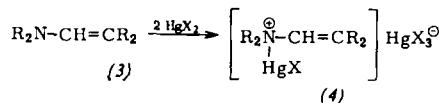
K. Brodersen, Aachen und G. Opitz, Tübingen

Die Mercurierung von Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylamin mit  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{HgBr}_2$  führt in Äther zu den Ammoniumsalzen (1).



In polaren Solventien wie Acetonitril oder Nitromethan schließt sich eine Dehydrierung zu den Immoniumsalzen (2) an. Sie zeigen im IR-Spektrum die charakteristische  $\text{C}=\text{N}$ -Bande im 6  $\mu$ -Bereich. Bei der Hydrolyse werden die entsprechenden Aldehyde erhalten.

Einfache tertiäre Enamine (3) liefern mit  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{HgBr}_2$  in Äther durch N-Mercurierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ammoniumsalze (4).

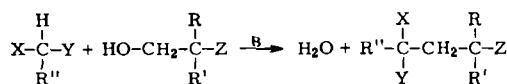


Der Übergang der Enamine in (4) ist von einer bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum begleitet, im Unterschied zur hypsochromen Verschiebung bei der Immoniumsalz-Bildung.

### Reaktion von $\beta$ -Ketolen und Molekülen mit einem beweglichen Wasserstoffatom

J. Dreux und M. Longeray, Lyon

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden Kondensationen folgenden Typs untersucht:



Aus den Versuchen geht hervor, daß die Kondensation dann eintritt, wenn die hydroxymethylierte Verbindung sich dehydratisieren kann ( $\text{R} = \text{H}$ ) oder wenn die Möglichkeit einer Transhydroxymethylierung besteht, womit eine neue dehydratisierbare Verbindung entstehen würde.

Die Reaktion findet nicht statt, wenn die Methyol-Gruppe an einem vollständig substituierten C-Atom fixiert ist und wenn der bewegliche Wasserstoff des Reaktionspartners an ein tertiäres C-Atom gebunden ist. Diese Tatsache schließt einen  $\text{S}_{\text{N}}^2$ -Mechanismus aus.

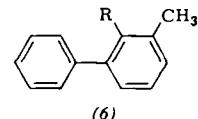
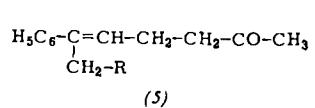
### Eigenschaften sekundärer, $\gamma,\delta$ -ungesättigter Ketone und Alkohole

J. Colonge, Lyon

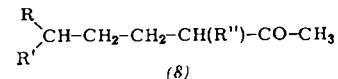
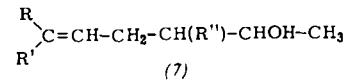
1.  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone vom Typ (5) werden in Dihydrobiphenyl-Derivate umgewandelt, wenn man sie mit Polyphosphorsäure behandelt.

Durch Erhitzen mit Schwefel gehen diese Kohlenwasserstoffe in substituierte Biphenyle über (6).

Ein Mechanismus dieser Cyclisierung wird vorgeschlagen; er erinnert an die reversible Protonierung, die der Cyclisierung zum tertiären Alkohol mit anschließender Wasserabspaltung vorausgeht.



2. Die  $\gamma,\delta$ -ungesättigten sekundären Alkohole vom Typ (7) werden von Polyphosphorsäure in gesättigte Ketone umgewandelt (8). Es ist möglich, daß diese Isomerisierung sich über ein Polyalkohol-tetrahydropyran vollzieht, denn die Einwirkung von Polyphosphorsäure auf 2,2,6-Trimethyltetrahydropyran führt zum 2-Methyl-heptan-6-on.



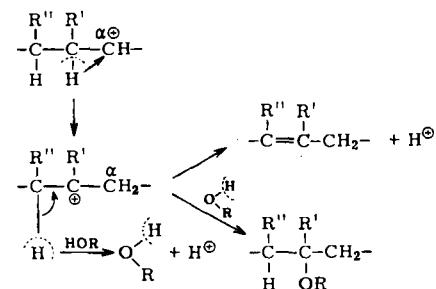
Diese Isomerisierung ähnelt der Umlagerung der Cinensäure in Geronsäure [1].

### Über Abspaltungsreaktionen

W. Hückel, Tübingen

Die wichtigsten Typen von Abspaltungsreaktionen sind die mono- oder die pseudomonomolekulare Abspaltung eines Anions mit nachfolgender Protonenabspaltung,  $\text{E}^- \text{I}^-$ , und die bimolekulare Abspaltung  $\text{E}^2+$ , bei der sich der Angriff des Reagens gegen ein Proton richtet.

Das 1935 von Hughes aufgestellte Schema der  $\text{E}^-$ -Abspaltung bedarf einer Ergänzung, weil oft unter innermolekulärer anionischer Wanderung von Wasserstoff anomale Abspaltungen unter Verschiebung der Doppelbindung, begleitet von anomaler Substitution, die zu tertiären Alkoholen oder Derivaten führt, stattfinden.



[1] H. Rupe u. C. Liechtenhan, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1278 (1908).