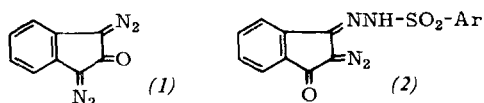


Die Umsetzung von vic.Tricarbonyl-Verbindungen mit Arensulfonsäurehydraziden

G. Heck, Saarbrücken

Bei der Umsetzung von cyclischen vic.Tricarbonylverbindungen mit p-substituierten Benzolsulfonsäurehydraziden in Methanol entstehen weder in der Siedehitze noch bei Raumtemperatur Monohydrazone. Sind die endständigen Carbonylgruppen deaktiviert (wie im Alloxan durch Carbonamid-Mesomerie), so bilden sich α -Diazo- β , β -dicarbonylverbindungen und Sulfinsäure. Bei annähernd gleicher Reaktivität der Carbonylgruppen erhält man daneben Bis- und Tris-hydrazone. So entstehen aus Ninhydrin und Arensulfonsäurehydraziden u. a. die beiden isomeren Bisarensulfonsäurehydrazone, deren Spaltung mit Alkali Vertreter neuer Verbindungsklassen liefert: Aus dem 1.3-Bishydrazone erhält man die 1.3-Bisdiazoverbindung (1) [41], während das isomere Osazon ein „Diazohydrazone“ (2) ergibt.



Die zu (2) isomeren Triazol-Derivate fallen bei der Spaltung von Bistosylhydrazonen offenkettiger [42] oder cyclischer [43] α -Diketone an.

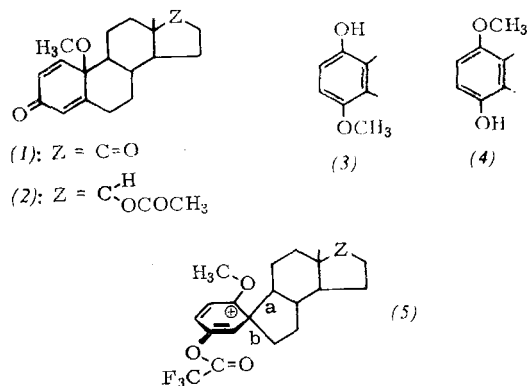
In Analogie zu den cyclischen Tricarbonylverbindungen liefern offenkettige vic.Tricarbonylverbindungen, deren endständige Carbonylgruppen reaktionsträge sind (z. B. Mesoxal-säureester) bei der Umsetzung mit Arensulfonsäurehydraziden ausschließlich α -Diazo- β , β -dicarbonylverbindungen.

Dagegen ergeben offenkettige Tricarbonylverbindungen, in denen die Carbonylgruppen etwa gleichermaßen reaktionsfähig sind, neben den bereits erwähnten Produkten auch Monohydrazone.

Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung biochemisch interessanter p-Chinole

E. Hecker, München

Durch enzymatische Oxydation der phenolischen Steroidhormone 17 β -Östradiol und Östron in Anwesenheit von reduziertem Nicotinamid-adenin-dinucleotidphosphat (NADPH₂) entsteht das 17 β -Hydroxy- bzw. 17-Oxo-10 β -östra-p-chinol [44]. Diese Acetate dieser p-Chinole lagern sich in Trifluoracetanhydrid [45] in Monoacetate von 1.3-Dihydroxy-östra-1.3.5(10)-trienen um. Bei den freien p-Chinolen und ihren Äthern dagegen wandert vorzugsweise die Alkylgruppe unter Bildung von Hydrochinon-Abkömmlingen. Interessant ist die Umlagerung der beiden Methyläther [46] (1) und (2), da sie jeweils zu (3) und (4) führt. Dies ist nur verständlich, wenn die Umlagerung über ein spiranartiges Zwischenprodukt (5) mit gleichwertigen Bindungen a und b verläuft. Damit ist für p-Chinole erstmals bewiesen, daß ihre Dienon-Phenol-Umlagerung über ein Spiran-Zwischenprodukt verläuft wie bei bi-



cyclischen Derivaten des 1.1-Dialkyl-cyclohexadien-4-ons [47, 48]. Androsta-1.4-dien-3.17-dion läßt sich mit Trifluoracetanhydrid bei Raumtemperatur ebenfalls quantitativ umlagern. Hier kann jedoch neben 1-Methyl-östron nur das „normale“ 1-Hydroxy-4-methyl-östra-1.3.5(10)-trien-17-on und nicht die „anomale“ 1-Methyl-4-hydroxy-Verbindung nachgewiesen werden.

Die Kinetik der Umsetzung von Reaktorgraphit mit Kohlendioxyd

K. Hedden (Vortr.) und A. Löwe, Münster

Für kinetische Untersuchungen heterogener Gasreaktionen – speziell der Umsetzung von Reaktorgraphit mit Kohlendioxyd – wurde eine Kreislaufapparatur mit einem Differentialreaktor entwickelt, die sich als geschlossener, halböffener und offener Kreislauf verwenden läßt.

Im geschlossenen Kreislauf wurde die Abbrandgeschwindigkeit eines Reaktorgraphits als Funktion der Konzentration c_{CO_2} und c_{CO} [Mol/cm³] sowie der Temperatur bestimmt. Die Meßergebnisse zwischen 980 und 1120 °C und im Druckbereich 0,1 < p_{CO_2} < 1 atm und 0 < p_{CO} < 0,7 atm lassen sich durch die formalkinetische Gleichung

$$r_m^{20\%} = \frac{4,55 \cdot 10^{11} \exp \left(-\frac{71000}{RT} \right) c_{CO_2}}{1 + 13,5 \cdot 10^7 \exp \left(-\frac{19500}{RT} \right) c_{CO_2} + 8,8 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{44000}{RT} \right) \sqrt{c_{CO}}}$$

beschreiben. Dabei bedeutet $r_m^{20\%}$ [Mol/g-sec] die Reaktionsgeschwindigkeit pro Gramm Kohlenstoff bei einem Abbrand von 20 %.

Nur für Konzentrationsverhältnisse $c_{CO}/c_{CO_2} > 0,5$ kann die Hinshelwood-Gleichung

$$r_m = \frac{k_1 \cdot c_{CO_2}}{1 + k_2 \cdot c_{CO_2} + k_3 \cdot c_{CO}}$$

beibehalten werden. In diesem Fall ist für k_3 der Wert $2,9 \cdot 10^{-2} \exp (44000/RT)$ einzusetzen.

Im halböffenen Kreislauf lassen sich die Gaskonzentrationen leicht konstant halten. Dadurch kann man die verhältnismäßig starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Abbrand allein untersuchen. Für den verwendeten Reaktorgraphit war die Zunahme der relativen – d. h. auf 1,5 % Abbrand normierten – Reaktionsgeschwindigkeit um so größer, je kleiner die Abbrandgeschwindigkeit war.

Messungen im geschlossenen und im halböffenen Kreislauf sind von 0,1 bis 1 atm möglich. Zur Bestimmung der Vergasungsgeschwindigkeit von Reaktorgraphit mit Spuren von CO₂ oder H₂O in einem Inertgas (Helium) ist das Arbeiten mit einem offenen Kreislauf zweckmäßig.

[47] R. B. Woodward u. T. Singh, J. Amer. chem. Soc. 72, 494 (1950).

[48] S. M. Bloom, ibid. 80, 6280 (1958).

[41] Erstmals hergestellt aus dem 1.3-Dioxim nach der Forster-Reaktion: W. Kirmse, Habilitationsschrift, Universität Mainz, 1958. Die Spaltung wurde erstmals von L. Horner u. K. Muth beschrieben: K. Muth, Dissertation, Universität Mainz, 1958.

[42] W. R. Bamford u. S. T. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1952, 4735.

[43] G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).

[44] E. Hecker u. S. M. A. D. Zayed, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 325, 209 (1961); E. Hecker u. F. Marks, Naturwissenschaften 50, 304 (1963).

[45] E. Hecker u. E. Meyer, Angew. Chem. 76, 227 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 229 (1964).

[46] E. Hecker u. R. Lattrell, Liebigs Ann. Chem. 662, 48 (1963); vgl. Angew. Chem. 74, 652 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 456 (1962).