

lierung stattgefunden hatte; es mußte also versucht werden, die CH-aciden Verbindungen unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion zu alkylieren.

Zwar war beim Acetessigester gezeigt worden [1], daß dabei nur geringe Ausbeuten an tert.-Alkylierungsprodukt erzielt werden und, sich die CH-aciden Verbindungen leicht zersetzen [2], aber wie wir fanden, lassen sich diese Nachteile umgehen. Tert.-Butylmalonitril und -malonester [3], sowie tert.-Amylmalonitril erhielt man in guten Ausbeuten mit Lewis-Säuren als Katalysatoren. CH-acide Verbindungen mit Ketogruppen als aktivierende Reste ließen sich besonders gut tert.-alkylieren, wenn man Silberkationen oder Protonsäuren als Katalysatoren verwendete. Der noch nicht beschriebene tert.-Butylacetessigester entsteht, wenn man tert.-Butylbromid und Acetessigester mit stöchiometrischen Mengen Silberperchlorat versetzt oder Isobuten in eine Lösung von Acetessigester in Nitromethan, die katalytische Mengen Perchlorsäure enthält, einleitet. Die Ausbeute ließ sich in beiden Fällen nicht wesentlich über 60 % steigern, da auch eine Rückspaltung des tert.-Butylacetessigesters stattfindet. [VB 895]

[1] J. T. Adams, B. Abramovitch u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 (1949).

[2] W. J. Monacelli u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. 63, 1722 (1941).

[3] P. Boldt u. L. Schulz, Naturwissenschaften 51, 288 (1964).

## Zum sterischen Verlauf katalytischer Hydrierungen

F. Zymalkowski, Bonn

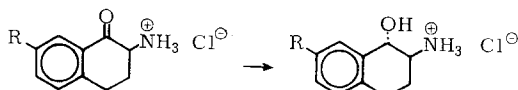
GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen, am 6. Januar 1965

Die verbreitete Ansicht, es entstände bei einer katalytischen Hydrierung von mehreren möglichen Stereoisomeren immer das energiereichste, das unter den gegebenen Bedingungen beständig ist, steht im Gegensatz zu folgenden Befunden:

1. Bei der Hydrierung der drei Kresole mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in wäßriger NaOH (20 °C; H<sub>2</sub>-Druck = 1 atm) bilden sich die cis-Methylcyclohexanole als Hauptprodukte. m-Kresol liefert also unter Bedingungen das energieärmere Isomere, unter denen aus o- und p-Kresol das energiereichere erhalten wird. Die Stellung zweier Substituenten zueinander kann damit für den sterischen Verlauf wichtiger sein als der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.

2. Die Hydrierung nach 1. mit Pt anstatt Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt unter ähnlichen Bedingungen zu den trans-Methylcyclohexanolen als Hauptprodukten [1]. Auch der Katalysator kann demnach den sterischen Ablauf einer Hydrierung entscheidender beeinflussen als der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.

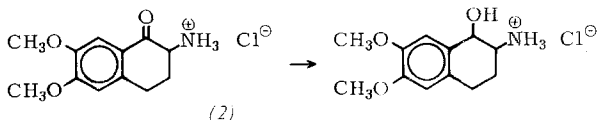
3. Hydriert man (1a), (1b) und (1c) mit Pd/BaSO<sub>4</sub> in wäßrig-äthanolischer Salzsäure, so bilden sich trans-Aminotetralole. Unter denselben Bedingungen entsteht aus (2) das substituierte cis-Aminotetralol. Hier entscheidet die Abwandlung eines Substituenten über das sterische Ergebnis, nicht der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.



(1a): R = H

(1b): R = OCH<sub>3</sub>

(1c): R = OH

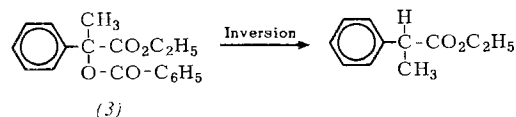


(2)

[1] A. Skita, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1792 (1920); 55, 144 (1922).

4. m-Kresol liefert bei der Hydrierung mit Pt/Rh [2] in Eisessig bei Raumtemperatur und 1 atm 55 bis 60 % trans-3-Methylcyclohexanol, bei 5 atm unter sonst gleichen Bedingungen 60 % des cis-Isomeren. Ähnlich verhält sich Resorcin. Das heißt, auch eine relativ geringe Druckänderung kann den sterischen Ablauf einer Hydrierung beeinflussen. Da eine Isomerisierung der Hydrierungsprodukte unter den gewählten Bedingungen mit Sicherheit nicht eintritt, scheint erwiesen, daß der Energieinhalt der entstehenden Stereoisomeren für das sterische Ergebnis lediglich ein Faktor ist – aber keineswegs immer der dominierende.

D-Benzoylrolactinsäure-äthylester (3) wurde mit Pd/BaSO<sub>4</sub> in äthanolischer Triäthylamin-Lösung (10 %) hydrogenolysiert. Die Hydrierung führt unter Inversion zum L-α-Phenylpropionsäure-äthylester (70-proz. optische Reinheit)



und gelingt nur in diesem stark polaren Lösungsmittelsystem. Daraus ist zu schließen, daß es sich nicht um einen Radikal-, sondern um einen polaren Mechanismus handelt, bei dem die Benzoyloxy-Gruppe gegen Hydrid-Wasserstoff ausgetauscht wird. [VB 889]

[2] S. Nishimura, Bull. chem. Soc. Japan 33, 566 (1960).

## Fluorsulfonsäure als Reaktionsmedium und Fluorierungsmittel

A. Engelbrecht, Innsbruck (Österreich)

GDCh-Ortsverband Saar, am 11. Dezember 1964  
in Saarbrücken

Die Fluorsulfonsäure ist sehr wahrscheinlich das Lösungsmittel mit den stärksten Protonendonator-Eigenschaften. So können die Leitfähigkeiten an Lösungen von Schwefelsäure, Perchlorsäure und Fluorwasserstoff in Fluorsulfonsäure am besten unter der Annahme basischen Verhaltens dieser Substanzen gedeutet werden. Lewis-Säure-Eigenschaften zeigen in Fluorsulfonsäure nur einige Fluoride (SbF<sub>5</sub>, BF<sub>3</sub>, PtF<sub>4</sub>, TaF<sub>5</sub>, AuF<sub>3</sub>). Dementsprechend solvolysieren viele Salze, insbesondere solche von Sauerstoffsäuren, in Fluorsulfonsäure vollständig, wobei sich in den meisten Fällen in einer Folgereaktion die Säurefluoride bilden, teils sofort in stark exothermer Reaktion (FMnO<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>CrO<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>PO, F<sub>5</sub>TeOH), teils erst bei längerem Erhitzen (FCIO<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>, AsF<sub>3</sub>). Bei bestimmten Elementen treten neben den Fluoriden als mehr oder weniger stabile Zwischenverbindungen Fluorsulfate oder Fluorsulfat-Fluoride auf, welche sich ihrerseits thermisch leicht zersetzen können, entweder zu Fluorid und SO<sub>3</sub>, oder hauptsächlich zu Oxyd und Pyrosulfurylfluorid (dem Anhydrid der Fluorsulfonsäure).

An der Tellursäure, welche als BaH<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub> mit Fluorsulfonsäure zu neuen Verbindungen mit der F<sub>5</sub>Te-Gruppe reagiert, lassen sich die charakteristischen Reaktionen der Fluorsulfonsäure gut verfolgen. Das zweifellos interessanteste Produkt ist die starke Säure F<sub>5</sub>TeOH (Fp = 40 °C; Kp = 60 °C), die zur Darstellung von Salzen mit dem Anion F<sub>5</sub>TeO<sup>-</sup> und allgemein von Derivaten mit der F<sub>5</sub>Te-Gruppe dienen kann. [VB 890]

## Die Photolyse des Ammoniaks im Vakuum-Ultraviolett

W. Groth, Bonn

GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 7. Januar 1965

Die Photolyse des Ammoniaks wurde bei 1849 Å (Hg), 1470 Å (Xe), 1236 Å und 1165 Å (Kr) in stationären und in strömenden Systemen untersucht. Bei 1849 Å ist der Primär-

prozeß a)  $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ ; bei 1470 Å zerfallen 12 bis 13% der  $\text{NH}_3$ -Moleküle nach b)  $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$ , 87 bis 88% nach a), während bei 1236 Å und 1165 Å 14% der  $\text{NH}_3$ -Moleküle nach b), 86% nach a) und/oder nach c)  $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH} + \text{H} + \text{H}$  zerfallen.

Der Zusatz von molekularem Wasserstoff hat keinen Einfluß auf die Quantenausbeute der  $\text{NH}_3$ -Zersetzung. Die stationäre H-Atomkonzentration ist bei 1236 Å und 1165 Å etwa 3,5 mal höher als bei 1470 Å. Die Druckabhängigkeit der Quantenausbeute wurde bei den drei Wellenlängen gemessen. Die Quantenausbeute ist um so größer, je kürzere Wellenlängen verwendet werden [\*]. Reaktionsmechanismen werden abge-

leitet, welche – bei b) und c) unter Einbeziehung der Reaktionen der NH-Radikale – die gefundenen Produkte und ihre Mengenverhältnisse richtig wiedergeben.

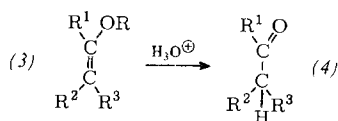
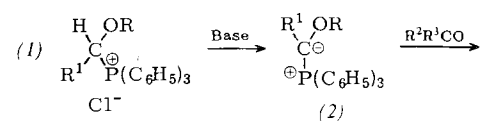
Die photochemische Umwandlung des strömenden Ammoniaks zu Hydrazin gelingt bei 1849 Å in 86-proz. relativer Ausbeute; bei den kürzeren Wellenlängen ist sie wegen der primären Bildung von NH-Radikalen wesentlich geringer.

[VB 901]

[\*] Die maximale Quantenausbeute der  $\text{NH}_3$ -Zersetzung beträgt beispielsweise für 1849 Å 0,28, für 1470 Å 0,42, für 1263 und 1165 Å 0,83.

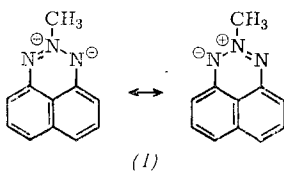
## RUNDSCHAU

**Eine neue Synthese von Methylketonen** nach der Wittigschen Olefin-Synthese beschreibt D. R. Coulson.  $\alpha$ -Halogenäthylmethyläther gibt mit Triphenylphosphin das Phosphoniumsalz (1), das bei  $-40^\circ\text{C}$  in Glykolmonomethyläther mit Kalium-tert.butoxyd das instabile Ylid (2) liefert. (2) reagiert mit Aldehyden oder Ketonen zu den Enoläthern (3), die durch Destillation abgetrennt und mit wäßrig-methanolischer HCl zu den Ketonen (4) gespalten werden. Beispiele:



Benzaldehyd  $\rightarrow$  3-Phenylpropan-2-on (Ausb. 88%); Zimtaldehyd  $\rightarrow$  3-Styrylpropan-2-on (82%); n-Heptylaldehyd  $\rightarrow$  2-Nonanon (57%); Pelargonaldehyd  $\rightarrow$  2-Undecanon (51%); Cyclohexanon  $\rightarrow$  Methylcyclohexylketon (45%); 2-Octanon  $\rightarrow$  3-Methylnonan-2-on (15%). / Tetrahedron Letters 1964, 3323; vgl. Angew. Chem. 71, 260 (1959) / –Ma. [Rd 175]

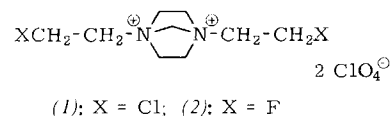
**2-Methyl-2H-naphtho[1.8-de]triazin, ein blaues Triazin**, wurde als erste Substanz einer neuen Klasse heterocyclischer Verbindungen erkannt. Diese Verbindung (1) erhielt Sachs [1] schon 1909; ihre Struktur wurde jedoch erst jetzt von M. J. Perkins aufgeklärt.



(1) läßt sich durch Methylierung von 1H-Naphtho[1.8-de]triazin (durch Diazotierung aus 1.8-Diaminonaphthalin in Eisessig erhältlich) mit Dimethylsulfat in NaOH darstellen und kristallisiert aus Benzin in blauschwarzen Nadeln vom Fp =  $132^\circ\text{C}$  (Ausb. 30%). Daneben entsteht das isomere 1-Methyl-Derivat, rote Prismen, Fp =  $91-92^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CCl}_4$ ), ebenfalls in 30-proz. Ausbeute. Das ungewöhnliche Triazin (1) bildet ein 1.3.5-Trinitrobenzol-Addukt (1:1) vom Fp =  $154^\circ\text{C}$ , läßt sich in ein Tetrabrom-Derivat, Fp =  $212-213^\circ\text{C}$ , überführen und an der Methylgruppe mit aromatischen Aldehyden zu 2- $\beta$ -Styryl-2H-naphtho[1.8-de]triazinen umsetzen. / J. chem. Soc. (London) 1964, 3005 / –De. [Rd 180]

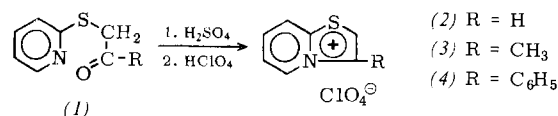
[1] F. Sachs, Liebigs Ann. Chem. 365, 53 (1909).

**Die Kondensation von Formaldehyd mit Bis-(2-halogenäthyl)-aminen** in Alkohol bei Raumtemperatur untersuchten G. R. Pettit und J. A. Settepani. Aus Bis-(2-chloräthyl)-amin wurde das Derivat (1) des neuen Ringsystems 1.4-Diaza-bicyclo-[2.2.1]heptan als Dipchlorat erhalten [Fp =  $222-223^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 76%]. Die Verbindung hemmt mit 23 mg/kg bei Ratten vollständig das Wachstum des Walker-256-Carci-



noms. Die äthanolische Lösung von Tetrakis-(2-fluoräthyl)-methylendiamin,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F})_2]_2$ , erhalten aus Formaldehyd und Bis-(2-fluoräthyl)-amin, gab das gleiche diquartäre Ammoniumsalz (2) wie eine äthanolische Lösung von Bis-(2-fluoräthyl)-amin und Formalin; Fp =  $223,5$  bis  $225^\circ\text{C}$  (Zers.). Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen und das chemische Verhalten stehen mit der angenommenen Konstitution in Einklang. / Chem. and Ind. 1964, 1805 / –Ma. [Rd 174]

**Das Thiazolo[3.2-a]pyridinium-Ion**, ein neues aromatisches heterocyclisches System, synthetisierten C. K. Bradsher und D. F. Lohr jr. Die Salze werden leicht durch Dehydratisierung von Pyridylsulfiden (1) mit einer zur Sulfid-Brücke  $\beta$ -ständigen Carbonylgruppe erhalten. Die Sulfide sind aus dem N-Salz von 2-Mercaptopyridin mit einem Halogenid herstellbar. Der Grundkörper (2) wird aus Chloracetaldehyd-dimethylacetal über ein Acetal vom Kp =  $100-103^\circ\text{C}/0,2$  Torr



(Ausb. 32%) und dessen Hydrolyse mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen und als Perchlorat, Fp =  $281-283^\circ\text{C}$  (Ausb. 85%), isoliert. Bromaceton lieferte analog Verbindung (3), Fp =  $177-178,5^\circ\text{C}$ , Phenacylbromid liefert (4), Fp = 201 bis  $202^\circ\text{C}$ . / Chem. and Ind. 1964, 1801 / –Ma. [Rd 173]

**Die Synthese von  $\text{FSO}_2\text{NF}_2$  und  $(\text{FSO}_2)_2\text{NF}$**  gelang M. Lustig, C. L. Bumgardner et al. Damit sind außer  $\text{F}_3\text{S-NF}_2$  zwei weitere N-F-Verbindungen mit einer S–N-Einfachbindung bekannt.  $\text{FSO}_2\text{NF}_2$  entsteht thermisch ( $120^\circ\text{C}$ , 100 atm) oder photolytisch ( $\lambda = 2537 \text{ Å}$ ) aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{F}_4$  in 60-proz. Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte  $\text{SO}_2$ ). Eigenschaften: farbloses Gas, Fp =  $-110^\circ\text{C}$ , Kp =  $-18^\circ\text{C}$ , Troutonkonstante = 21,29.  $(\text{FSO}_2)_2\text{NF}$  bildet sich bei der Fluorierung von Imido-disulfurylfluorid,  $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ , bei  $25^\circ\text{C}$  mit einer Mischung von Fluor und Helium im Verhältnis 1:9; Eigenschaften: farbloses Gas, Fp =  $-79,9^\circ\text{C}$ , Kp =  $-60,8^\circ\text{C}$ , Troutonkonstante = 23,3. / Inorg. Chem. 3, 1165 (1964) / –La. [Rd. 185]