

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 Isobutane in einer 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

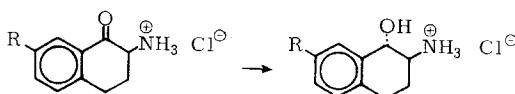
GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen, am 6. Januar 1965

Die verbreitete Ansicht, es entsteünde 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/Al₂O₃ in wäßriger NaOH (20°C; H₂-Druck = 1atm) 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/Al₂O₃ 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.

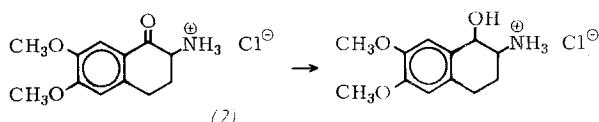
3. Hydriert man (1a), (1b) und (1c) mit Pd/BaSO₄ in wäßrig-äthanolischer Salzsäure, so bilden sich trans-Aminotetralole. Unter denselben Bedingungen entsteht aus (2) das substituierte cis-Aminotetralol. Hier entscheidet die Abwandlung eines Substituenten über das sterische Ergebnis, nicht der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.



(1a): R = H

(1b): R = OCH₃

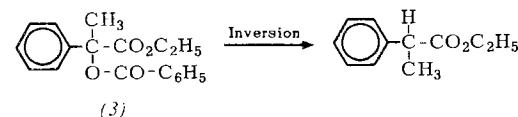
(1c): R = OH



[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-Benzoylatrolactinsäure-äthylester (3) wurde mit Pd/BaSO₄ in äthanolischer Triäthylamin-Lösung (10%) hydrogeniert. 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 (SbF₅, BF₃, PtF₆, TaF₅, AuF₃). Dementsprechend solvolyseren 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 (FMnO₃, F₂CrO₂, F₃PO, F₅TeOH), teils erst bei längerem Erhitzen (FCIO₃, F₂SeO₂, AsF₅, AsF₃). Bei bestimmten Elementen treten neben den Fluoriden als mehr oder weniger stabile Zwischenverbindungen Fluorulfate oder Fluorsulfat-Fluoride auf, welche sich ihrerseits thermisch leicht zersetzen können, entweder zu Fluorid und SO₃, oder hauptsächlich zu Oxyd und Pyrosulfurylfluorid (dem Anhydrid der Fluorsulfonsäure).

An der Tellursäure, welche als BaH₄TeO₆ mit Fluorsulfonsäure zu neuen Verbindungen mit der F₅Te-Gruppe reagiert, lassen sich die charakteristischen Reaktionen der Fluorsulfonsäure gut verfolgen. Das zweifellos interessanteste Produkt ist die starke Säure F₅TeOH (Fp = 40°C; Kp = 60°C), die zur Darstellung von Salzen mit dem Anion F₅TeO⁻ und allgemein von Derivaten mit der F₅Te-Gruppe dienen kann. [VB 890]

Die Photolyse des Ammoniaks im Vakuum-Ultraviolet

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) $\text{NH}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$; bei 1470 \AA zerfallen 12 bis 13 % der NH_3 -Moleküle nach b) $\text{NH}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$, 87 bis 88 % nach a), während bei 1236 \AA und 1165 \AA 14 % der NH_3 -Moleküle nach b), 86 % nach a) und/oder nach c) $\text{NH}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{NH} + \text{H} + \text{H}$ zerfallen.

Der Zusatz von molekularem Wasserstoff hat keinen Einfluß auf die Quantenausbeute der NH_3 -Zersetzung. Die stationäre H-Atomkonzentration ist bei 1236 \AA und 1165 \AA etwa 3,5 mal höher als bei 1470 \AA . 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.

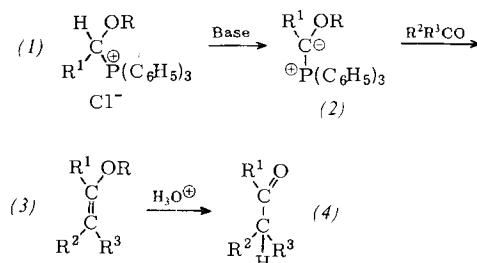
Die photochemische Umwandlung des strömenden Ammoniaks zu Hydrazin gelingt bei 1849 \AA in 86-proz. relativer Ausbeute; bei den kürzeren Wellenlängen ist sie wegen der primären Bildung von NH-Radikalen wesentlich geringer.

[VB 901]

[*] Die maximale Quantenausbeute der NH_3 -Zersetzung beträgt beispielsweise für 1849 \AA 0,28, für 1470 \AA 0,42, für 1263 \AA und 1165 \AA 0,83.

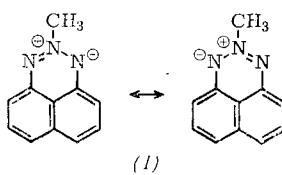
RUNDSCHEA

Eine neue Synthese von Methylketonen nach der Wittigschen Olefin-Synthese beschreibt D. R. Coulson. α -Halogenäthylmethyläther gibt mit Triphenylphosphin das Phosphonium-Salz (1), das bei -40°C in Glykolomonomethyläther 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-Heptaldehyd \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]

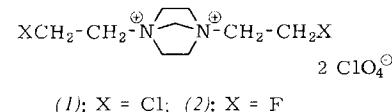
2-Methyl-2H-naphtho[1.8-de]triazin, ein blaues Triazin, wurde als erste Substanz einer neuen Klasse heterocyclischer Verbindungen erkannt. Diese Verbindung (1) erhielt Sachs [1] schon 1909; ihre Struktur wurde jedoch erst jetzt von M. J. Perkins aufgeklärt.



(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 $\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$ (Ausb. 30 %). Daneben entsteht das isomere 1-Methyl-Derivat, rote Prismen, $\text{Fp} = 91\text{--}92^\circ\text{C}$ (aus CCl_4), ebenfalls in 30-proz. Ausbeute. Das ungewöhnliche Triazin (1) bildet ein 1,3,5-Trinitrobenzol-Addukt (1:1) vom $\text{Fp} = 154^\circ\text{C}$, läßt sich in ein Tetrabrom-Derivat, $\text{Fp} = 212\text{--}213^\circ\text{C}$, überführen und an der Methylgruppe mit aromatischen Aldehyden zu 2- β -Styryl-2H-naphtho[1.8-de]triazinen umsetzen. / J. chem. Soc. (London) 1964, 3005 / -De. [Rd 180]

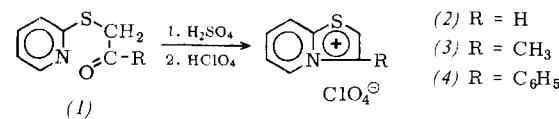
[1] F. Sachs, Liebigs Ann. Chem. 365, 53 (1909).

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 Diperchlorat erhalten [$\text{Fp} = 222\text{--}223^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 76 %]. Die Verbindung hemmt mit 23 mg/kg bei Ratten vollständig das Wachstum des Walker-256-Carcin-



noms. Die äthanolische Lösung von Tetrakis-(2-fluoräthyl)-methylendiamin, $\text{CH}_2\text{[N(CH}_2\text{CH}_2\text{F)}_2\text{]}_2$, erhalten aus Formaldehyd und Bis-(2-fluoräthyl)-amin, gab die gleiche diquartäre Ammoniumsalz (2) wie eine äthanolische Lösung von Bis-(2-fluoräthyl)-amin und Formalin; $\text{Fp} = 223,5$ bis 225°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 β -ständigen Carbonylgruppe erhalten. Die Sulfide sind aus dem Na-Salz von 2-Mercaptopyridin mit einem Halogenid herstellbar. Der Grundkörper (2) wird aus Chloracetaldehyd-dimethylacetal über ein Acetal vom $\text{Kp} = 100\text{--}103^\circ\text{C}/0,2$ Torr



(Ausb. 32 %) und dessen Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 gewonnen und als Perchlorat, $\text{Fp} = 281\text{--}283^\circ\text{C}$ (Ausb. 85 %), isoliert. Bromaceton lieferte analog Verbindung (3), $\text{Fp} = 177\text{--}178,5^\circ\text{C}$, Phenacylbromid liefert (4), $\text{Fp} = 201$ bis 202°C . / Chem. and Ind. 1964, 1801 / -Ma. [Rd 173]

Die Synthese von FSO_2NF_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. FSO_2NF_2 entsteht thermisch (120°C , 100 atm) oder photolytisch ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) aus SO_2 und N_2F_4 in 60-proz. Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte SO_2). Eigenschaften: farbloses Gas, $\text{Fp} = -110^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = -18^\circ\text{C}$, Troutonkonstante = 21,29. $(\text{FSO}_2)_2\text{NF}$ bildet sich bei der Fluorierung von Imidodisulfurylfluorid, $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$, bei 25°C mit einer Mischung von Fluor und Helium im Verhältnis 1:9; Eigenschaften: farbloses Gas, $\text{Fp} = -79,9^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = -60,8^\circ\text{C}$, Troutonkonstante = 23,3. / Inorg. Chem. 3, 1165 (1964) / -La. [Rd. 185]