

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

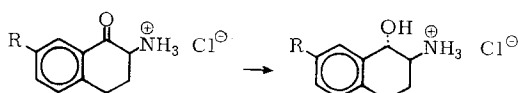
GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen, am 6. Januar 1965

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/Al₂O₃ in wäßriger NaOH (20 °C; H₂-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/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.

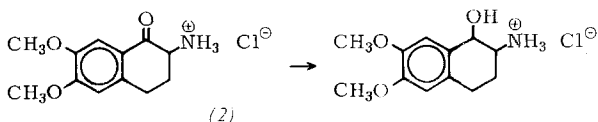
3. Hydriert man (1a), (1b) und (1c) mit Pd/BaSO₄ in wäßrig-äthanolischer Salzsäure, so bilden sich trans-Aminotetralole. Unter denselben Bedingungen entsteht aus (2) das substituierte cis-Aminotetralol. Hier entscheidet die Abwandlung eines Substituenten über das sterische Ergebnis, nicht der Energieinhalt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



(1a): R = H

(1b): R = OCH₃

(1c): R = OH

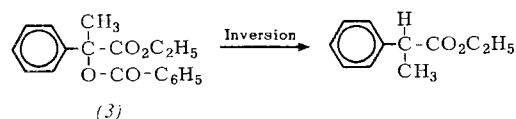


(2)

[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/BaSO₄ 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 (SbF₅, BF₃, PtF₄, TaF₅, AuF₃). 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 (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 Fluorsulfate 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-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-