

peraturbereich bei 11 atm mit einem Gasgemisch aus z. B. 56 % CO, 21 % H₂O, 1,1 % NH₃ und 22 % Inertgas untersucht. Als Katalysator diente Eisen, das geringe Zusätze von Kupfer und Kaliumcarbonat enthielt. Bei einmaligem Durchsatz des Gases durch den Reaktor werden im wochenlangen Dauerbetrieb Umsätze von etwa 80 % für CO und 30 % für NH₃ bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50–60 Litern Gas je Liter Katalysator und Stunde erhalten. Die flüssigen Syntheseprodukte enthalten neben Kohlenwasserstoffen bis zu 23 % N-haltige Verbindungen, die vor allem aus endständig-primären aliphatischen Aminen vom Methylamin bis zum n-Dodecylamin bestehen. Rund 50 % der kondensierbaren Syntheseprodukte sind flüssig; der Rest hat die Konsistenz von Weich- bis Hartparaffinen. Der N-Gehalt des Hartparaffins (bis zu 1,35 %) läßt vermuten, daß über 50 % N-haltige Moleküle vorhanden sind. Auch O-haltige Verbindungen werden gebildet, darunter Alkohole, Carbonylverbindungen und Fettsäuren. Es war daher zu vermuten, daß auch Aminosäuren entstehen, doch konnten nennenswerte Mengen nicht gefunden werden. Da die Schmelzpunkte der erwarteten Aminosäuren im Gebiet der Synthesetemperaturen liegen, ist anzunehmen, daß sie sich zersetzen.

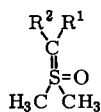
Die Reaktion sollte sich zur Produktion der genannten aliphatischen Amine eignen, falls es gelingt, die Ausbeuten zu steigern.

50

Reaktionen mit Schwefelyliden

H. König, Ludwigshafen

Dimethyl-oxosulfonium-methylid (1) wurde mit Acylierungsmitteln in meist sehr guten Ausbeuten in die kristallinen Mono- und Bisacyl-Derivate (2) bzw. (3) umgewandelt.



(1) $R^1 = R^2 = H$

(2) $R^1 = H; R^2 = CO-R$

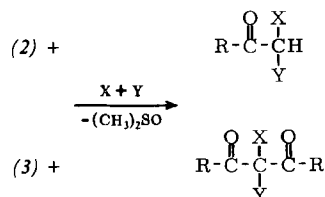
(3) $R^1 = CO-R^1; R^2 = CO-R$



(4)

Die Strukturaufklärung der neuen Verbindungsklasse basiert u. a. auf der stark langwellig verschobenen Carbonylbande ($\approx 6,4 \mu$), auf dem UV- und vor allem dem NMR-Spektrum, das ein charakteristisches 6-Protonen-Singulett für die Methylgruppen am Schwefel zeigt.

Die Reaktion von überschüssigem Benzonitril mit (1) ergibt u. a. ein kristallines Ylid (4) mit heteroaromatischem Charakter.



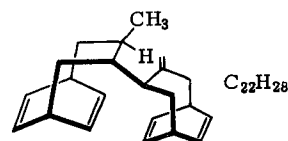
(2) und (3) reagieren in 40- bis 99-proz. Ausbeute unter gleichzeitiger Aufnahme eines elektrophilen Teilchens X und eines nucleophilen Partners Y und (CH₃)₂SO-Abspaltung zu Carbonyl- und 1,3-Dicarbonylverbindungen. Derartige Kombinationen XY bestehen z. B. formal aus den Ionen $X = H^+$, CH_3^+ , Br^+ und $Y = Cl^-$, Br^- , H^- , $C_6H_5S^-$, $C_6H_5NH^-$.

Eine neue photochemische Reaktion des Benzols und einiger seiner Homologen

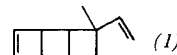
G. Koltzenburg und K. Kraft, Mülheim/Ruhr

Bei der direkten photochemischen Anregung (254 m μ) reagiert Benzol mit Isopren auch in großer Verdünnung (Äther, n-Pentan) bei 30 oder $-60^\circ C$ zu mindestens 10 Produkten, von denen die 2 Hauptbestandteile, ein 2:2-Addukt und ein 1:1-Addukt (46 bzw. 23 %, bezogen auf Benzol), isoliert wurden.

Die farblosen Kristalle (Fp = $164-168^\circ C$) des 2:2-Adduktes, C₂₂H₂₈, enthalten 5 unkonjugierte Doppelbindungen; davon stammen 4 cis-substituierte Doppelbindungen vom Benzol und eine exo-Methylengruppe vom Isopren (Vergleich der NMR-Spektren von C₂₂H₂₈ und des Adduktes aus C₆D₆ und Isopren, C₂₂D₁₂H₁₆). Von den zwei Methylgruppen der Isoprenmoleküle bleibt eine erhalten. Man findet sie an einem tertiären C-Atom wieder. Unter Druck läßt sich die Verbindung hydrieren. Nach der Hydrierung der 4 cis-Doppelbindungen wird die exo-Methylengruppe erst bei 100 atm H₂ gesättigt.



Bei $130^\circ C$ isomerisiert das Produkt zu einer tiefer schmelzenden (Fp = $82-85^\circ C$), farblosen Verbindung mit einer 1,3-Cyclohexadien-Teilstruktur ($\nu_{max} = 38400 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 3400$ in Cyclohexan). Das 1:1-Addukt ist ein farbloses Öl, Kp = $55^\circ C/6 \text{ Torr}$. Wahrscheinlich ist es ein Gemisch von zwei Stereoisomeren der Formel (1).



Kristalline 2:2-Addukte konnten von Toluol (Fp = 132 bis $138^\circ C$) p-Xylol (Fp = $170-196^\circ C$), o-Xylol (Fp = 150 bis $170^\circ C$), Hexafluorbenzol (Fp = $238-271^\circ C$) und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (Fp = $230-241^\circ C$) erhalten werden. Auch aus Benzol und Butadien erhielt man u. a. in geringer Menge ein kristallines 2:2-Addukt (Subl. $195^\circ C$).

Bei Anwesenheit von Sensibilisatoren wie Benzophenon und Benzil konnten keine kristallinen Addukte erhalten werden. Sie ließen sich auch nach Elektronen- oder ^{60}Co - γ -Bestrahlungen von Benzol-Isopren-Mischungen nicht nachweisen.

52

Neue Synthesen und Reaktionen von Isoindolen

R. Kreher und J. Seubert, Darmstadt

Isoindol entsteht aus N-Benzoyloxy-isoindolin durch basenkatalysierte Eliminierung von Benzylalkohol; es konnte bisher allerdings nur als Addukt mit Maleinsäureanhydrid oder N-Phenyl-maleinsäureimid nachgewiesen werden [1].

Die N-Alkyl- und N-Aryl-isoindole werden aus N-substituierten Isoindolin-N-oxiden in Gegenwart von Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bereits bei $0^\circ C$ gebildet und lassen sich durch Destillation oder Kristallisation in reiner Form isolieren [2]. N-Aryl-isoindole sind auch aus 1,2-Dibrombenzocyclobuten und primären aromatischen Aminen zugänglich.

1-Aryl-isoindole entstehen bei der reduktiven Cyclisierung von o-Cyan-benzophenonen mit Wasserstoff/Raney-Nickel; daneben werden 1,1'-Diaryl-3,3'-dehydro-bis-isoindole erhalten, die man als Diazafulvalen-Derivate betrachten kann.

[1] R. Kreher u. J. Seubert, Z. Naturforsch. 20b, 75 (1965).

[2] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

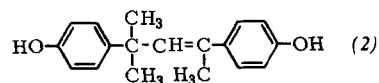
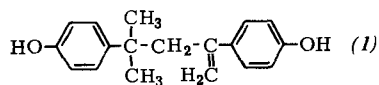
Die substituierten Isoindole reagieren wie Isoindol selbst mit Philodienen nach dem Schema der Diels-Alder-Reaktion oder auch im Sinne einer Michael-Addition. In Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff entstehen 1:1- oder 1:2-Addukte, deren Konstitution und Konfiguration in einigen Fällen aufgeklärt wurde.

53

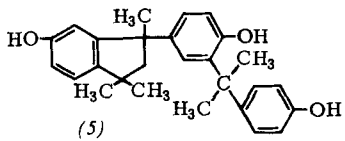
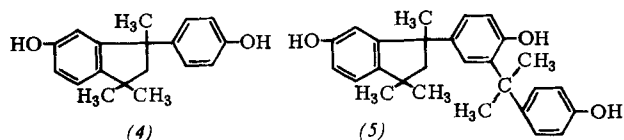
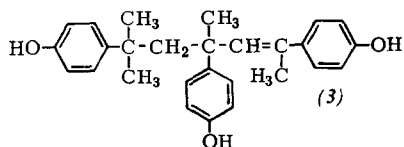
Umsetzungen des p-Isopropenylphenols

H. Krimm, Krefeld-Uerdingen

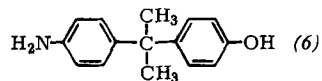
p-Isopropenylphenol dimerisiert leicht zu (1), schwerer zu (2).



Das Trimere (3) liegt in zwei geometrischen Isomeren vor. Zwei weitere gesättigte Oligomere (4) und (5) haben Indanstruktur.

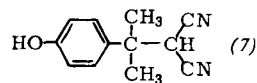


Die Umsetzungen des p-Isopropenylphenols mit Phenol zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan und mit Anilin zu 2,2-(p-Amino-p-hydroxy-diphenyl)-propan (6) sind reversible Re-



aktionen. In (6) lassen sich die Hydroxyphenylreste und Aminophenylreste gegeneinander austauschen. So sind 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan sowie 2,2-Bis-(p-aminophenyl)-propan in guten Ausbeuten zu erhalten.

CH-aktive Verbindungen werden an p-Isopropenylphenol addiert, z. B. Malonsäuredinitril zu (7).



p-Isopropenylphenol kann ionisch sowie radikalisch mit Vinylmonomeren copolymerisieren. Zur radikalischen Copolymerisation sind vor allem die multifunktionellen Ester des p-Isopropenylphenols geeignet.

54

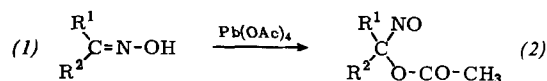
Geminale Nitroso-acyloxyalkane und deren Dimere

H. Kropf, Hamburg

Aliphatische Ketoxime (1a) bis (1i) werden durch Bleitetraacetat in gem.-Nitroso-acetoxyalkane (2) übergeführt [1], die z.T. in monomerer Form als tiefblaue Öle (λ_{max} 660–690 m μ) isoliert werden können. Aus aliphatischen Aldoximen

[1] Vgl. D. C. Iffland u. G. X. Criner, Chem. and Ind. 1956, 176.

(1k) bis (1n) werden über die Nitrosogruppen verknüpfte Dimere (3) erhalten.



(a) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

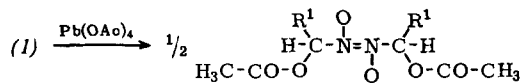
(d) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

(b) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

(e) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

(c) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n-\text{C}_3\text{H}_7$

(f)-(i) $\text{R}^1\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_n$, $n = 4, 5, 6, 7$



(k) $\text{R}^1 = n-\text{C}_3\text{H}_7$

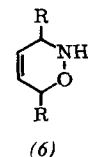
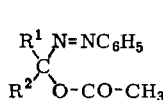
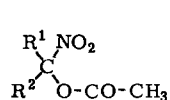
(m) $\text{R}^1 = n-\text{C}_7\text{H}_{15}$

(l) $\text{R}^1 = n-\text{C}_8\text{H}_{11}$

(n) $\text{R}^1 = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

IR-Spektren von (2) (Tetrachloräthylen): C–O: 1215–1240 cm^{-1} ; CH_3-CO : 1360–1370 cm^{-1} ; N=O: 1550–1570 cm^{-1} ; C=O: 1735–1750 cm^{-1} . IR-Spektren von (3) (KBr): trans-NO–NO: 1185–1200 cm^{-1} ; C–O: 1205–1220 cm^{-1} ; CH_3-CO : 1360–1375 cm^{-1} ; C=O: 1730–1750 cm^{-1} . – Die Strukturen werden durch NMR-Spektren und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt.

Durch Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaNO}_2$ werden aus den gem.-Nitrosoacetoxyalkanen (2) Nitroverbindungen (4) erhalten [1]. Die Kondensation von (2) mit Anilin führt zu α -Phenylazo- α -acetoxyalkanen (5), die Diels-Alder-Reaktion (analog von gem.-Nitroso-chloralkanen [2]) mit Verbindungen $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ ergibt unter Alkoholyse des substituierten Alkylrestes 3,6-Dihydro-1,2-oxazine (6).



[2] O. Wichterle, Collect. czechoslov. chem. Commun. 16, 33 (1951).

55

Natriumacetonitrile, Darstellung und Reaktionen

C. Krüger, Mülheim/Ruhr

Mononatriumacetonitril (1) kann durch Einwirkung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid [1] auf Acetonitril bei -60°C in ätherischer Lösung als unlösliches, luft- und hydrolyseempfindliches Salz gewonnen werden.



Nach ^1H -NMR- und IR-Spektren sind alle drei tautomeren Formen

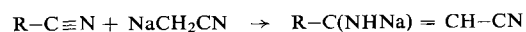


im Gemisch vertreten, wobei die erste Form NaCH_2CN überwiegt.

Die Verbindung bildet ein kristallisiertes aber instabiles Pyridin-Addukt. Sie addiert sich an Carbonylverbindungen nach:



oder an Nitrile nach:



[1] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).