

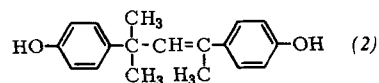
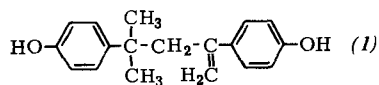
Die substituierten Isoindole reagieren wie Isoindol selbst mit Philodienen nach dem Schema der Diels-Alder-Reaktion oder auch im Sinne einer Michael-Addition. In Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff entstehen 1:1- oder 1:2-Addukte, deren Konstitution und Konfiguration in einigen Fällen aufgeklärt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

53

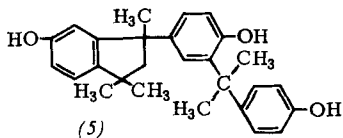
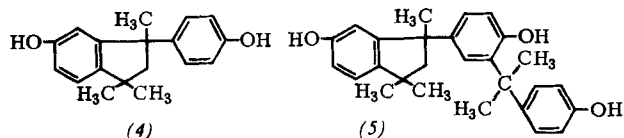
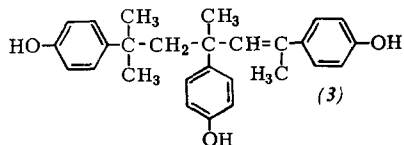
Umsetzungen des p-Isopropenylphenols

H. Krimm, Krefeld-Uerdingen

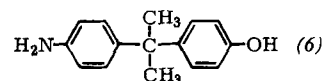
p-Isopropenylphenol dimerisiert leicht zu (1), schwerer zu (2).



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

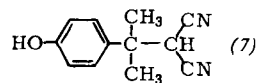


Die Umsetzungen des p-Isopropenylphenols mit Phenol zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan und mit Anilin zu 2,2-(p-Amino-p-hydroxy-diphenyl)-propan (6) sind reversible Re-



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 mehrfunktionellen Ester des p-Isopropenylphenols geeignet.

54

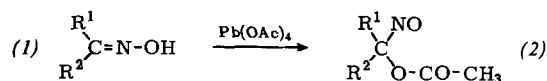
Geminale Nitroso-acyloxyalkane und deren Dimere

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

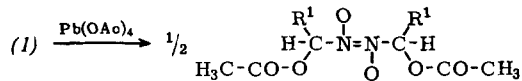
(d) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

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

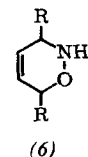
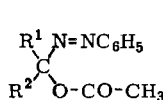
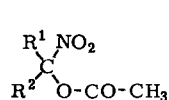
(m) $\text{R}^1 = n-\text{C}_7\text{H}_{15}$

(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.

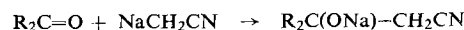


Nach ^1H -NMR- und IR-Spektren sind alle drei tautomeren Formen



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:

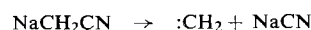


oder an Nitrile nach:

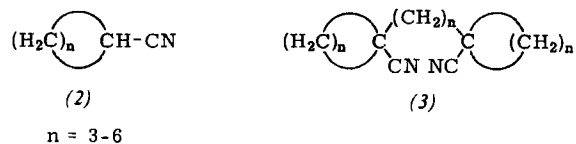


[1] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Besonders in Gegenwart von Cyanid-Acceptoren kann (1) als Carbenquelle dienen:



Die mit (1) homologen zweifach und dreifach metallierten Acetonitrile entstehen bei Anwendung eines Überschusses an Metallierungsmittel und lassen sich im Salzgemisch nachweisen [2], jedoch nicht in reiner Form isolieren. So liefert die Reaktion eines mehrfach metallierten Acetonitrils mit α,ω -Dibromalkanen $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ carbocyclische Nitrile (2) neben Verbindungen des Typs (3).



[2] C. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 793 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 617 (1963).

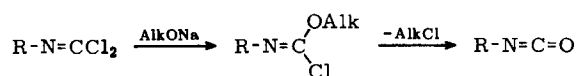
56

Umsetzungen mit Isocyaniddichloriden

E. Kühle und B. Anders, Leverkusen

Senföle erhält man in guter Ausbeute aus Isocyaniddichloriden mit Natriumsulfidlösung bei Raumtemperatur oder mit Phosphorpentasulfid in einem inerten Lösungsmittel bei höherer Temperatur.

Isocyanate sind aus Isocyaniddichloriden und Säureanhydriden zugänglich. Die aus Isocyaniddichloriden unter Alkohollösungen erhältlichen Alkoxyverbindungen liefern unter Abspaltung von Alkylchlorid ebenfalls Isocyanate:



Carbodiimide entstehen durch Erhitzen von Isocyaniddichloriden mit den Hydrochloriden von primären Aminen.

Isonitrile lassen sich aus Isocyaniddichloriden und dreiwertigen Organophosphorverbindungen herstellen.

57

Rheologische Eigenschaften von Mahlpasten

W. Liehr, Krefeld-Uerdingen

Für hochtourige Rührwerkskugelmöhlen werden meist sehr pigmentreiche Mahlpasten empfohlen, bei denen niedrigkonzentrierte Bindemittellösungen Verwendung finden sollen. Zur Ermittlung günstiger Mahlgutzusammensetzungen wird die Fließpunktbestimmung nach Daniel vorgeschlagen. Daß Mahlpasten, zusammengesetzt nach Fließpunktverhältnissen, sich in Sand- und Perlmöhlen schwierig verarbeiten lassen, ist bekannt. Es ist vorgeschlagen worden, von Fließpunktbestimmungen auszugehen, jedoch eine gewisse Menge an Bindemittellösung über Fließpunktverhältnisse hinaus zuzusetzen. Dadurch sollen Pasten erhalten werden, die ein möglichst normales (Newtonsches) Fließverhalten zeigen. Die in den sogenannten „erweiterten Fließpunktdiagrammen“ qualitativ ermittelten Verhältnisse wurden jetzt durch Messungen der Fließeigenschaften der Pigment/Bindemittellösungs-Systeme mittels Rotationsviscosimeter belegt.

Es ist beobachtet worden, daß die Mahlpasten je nach Zusammensetzung beim Dispergieren ihr Fließverhalten ändern, und es schien notwendig, diese Änderungen mit zunehmender Dispergierfeinheit zu verfolgen. Wir führten diese Messungen an einem Pigment/Bindemittel-System durch, in dem Mahlpasten mit jeweils der gleich konzentrierten Bindemittellösung, jedoch mit unterschiedlichen Verhältnissen Pigment/Bindemittel/Lösungsmittel in einer Sandmühle dispergiert wurden. Von jeder Dispergierung wurden nach bestimmten Dispergierzeiten Fließkurven nach dem Hysteresis-Verfahren aufgenommen.

Die Ergebnisse waren zum Teil erwartet worden: Abnahme der Viskosität mit steigendem Anteil an Bindemittellösung; Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur; stärkere Strukturausbildung mit höher werdendem Pigmentanteil. Andererseits traten aber auch eigenartige rheologische Verhalten auf: Werden die sich während des Dispergierens erwärmenden Pasten sofort gemessen, so zeigen sie ein deutlich thixotropes Verhalten (sowohl mit zunehmender Schergeschwindigkeit als auch mit zunehmender Scherzeit abnehmende Viskosität). Mit zunehmender Dispergierzeit und Dispergierfeinheit werden die anfangs hohen Viskositäten geringer.

Wird die Messung erst nach einiger Zeit durchgeführt, so zeigt die gleiche Probe eine dilatante Gelkurve (mit zunehmender Schergeschwindigkeit zunehmende Viskosität), baut jedoch bei längerer Scherdauer eine Struktur ab, ist also auch thixotrop. Das zeitabhängige Fließverhalten, das dem rheopexen Systeme entgegengesetzt ist, müßte demnach als „antirheopex“ bezeichnet werden. Mit abnehmendem Pigmentanteil im Mahlgut werden die Fließanomalien geringer, die Dilatanz nimmt ab, man nähert sich mehr oder weniger Newtonschen Systemen. Ähnliche Beobachtungen an verschiedenen konzentrierten Harzlösungen wurden schon beschrieben.

58

Darstellung von Arylestern

I. Lorenz, Marienberg

Erhitzt man Triphenylphosphit mit einer Carbonsäure auf 150 bis 250 °C, so bildet sich in exothermer Reaktion der Phenylester dieser Carbonsäure. Dabei gibt $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ zwei Phenylreste ab. Überschüssige Säure wirkt als „inertes“ Lösungsmittel. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn sofort nach Beginn der exothermen Reaktion die Heizquelle entfernt oder die Umsetzung in einem Verdünnungsmittel, z. B. Dekalin, ausgeführt wird.

Der Reaktion sind aliphatische und aromatische Monocarbonsäuren zugänglich (Ausbeuten 70–90 %). Von den Dicarbonsäuren zersetzen sich Oxalsäure, Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure, während aus Phthalsäure vorwiegend das Anhydrid entsteht. Adipinsäure und Terephthalsäure geben die Phenylester mit 72 bzw. 40 % Ausbeute. Salicylsäure, p-Chlorbenzoesäure, Nicotinsäure und Thiodipropionsäure lassen sich zu den entsprechenden Phenylestern umsetzen (68, 50, 38 bzw. 65 % Ausbeute), nicht jedoch mit NH_2 - oder SH-Gruppen substituierte Säuren. Auch Phosphite, die aus substituierten Phenolen oder Thiophenolen hergestellt wurden, ergeben die entsprechenden Arylester bzw. Thioarylester.

Die hohe Aktivierungsenergie und der exotherme Verlauf der Reaktion lassen als energiereiche Zwischenprodukte gemischte Anhydride $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-CO-R}$ (in der ersten Stufe) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{O})(\text{H})\text{P-O-CO-R}$ (in der zweiten Stufe) vermuten. Tatsächlich ergibt die Umsetzung von Kaliumacetat mit Triphenylphosphit Essigsäurephenylester, was nicht zu erwarten wäre, wenn die Reaktion über ein Phosphoniumion $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2(\text{H})\text{P}^+-\text{O-CO-CH}_3$ verlief. In Gegenwart von 1 Mol Pyridin liefert die Reaktion von 2 Mol Essigsäure mit 1 Mol Triphenylphosphit schon bei 100 °C