

Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 2,1 g (90 %) (2). Das IR-Spektrum stimmte mit dem Sadtler-Spektrum Nr. 22446 überein.

Octahydroindol (3): 2,1 g der Verbindung (2) wurden in 40 ml Eisessig mit 2 g $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ 14 Std. bei 60 °C hydriert. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man 1,7 g (80 %) (3). Pikrat: Fp = 135–137 °C (lit.: 137–139 °C).

3,3a,4,5,6,7-Hexahydro-2H-indol (4): 4 g $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ wurden in 50 ml destilliertem Wasser vorhydriert, 3,6 g (2) in 100 ml 1 N HCl zugegeben und bei 60 °C und Normaldruck 20 Std. hydriert (H_2 -Aufnahme: 2,4 Moläquivalente). Das Rohprodukt (im IR-Spektrum starke $\text{—HN}=\text{C}^{\oplus}$ -Absorption bei 1684 cm^{-1}) wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit CHCl_3 extrahiert und im Kugelrohr destilliert. Man erhielt neben wenig (3) 2,3 g (64 %) der Verbindung (4). Pikrat: Fp = 132–133 °C (lit.: 132–133 °C).

Eingegangen am 25. Oktober 1967 [Z 650]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. I. Butula
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung.
Abt. für Chemie
69 Heidelberg
Neue Anschrift:
Rhein-Chemie GmbH.
68 Mannheim-Rheinau

[1] R. Willstätter u. D. Jaquet, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 777 (1918).

[2] H. Adkins u. H. L. Leonradt, J. Amer. chem. Soc. 63, 1563 (1941); vgl. auch: F. Zymalkowski: Katalytische Hydrierung. Enke, Stuttgart 1965, S. 211.

[3] R. Kuhn u. H. J. Haas, Liebigs Ann. Chem. 611, 57 (1958).

[4] B. Belleau, J. Amer. chem. Soc. 75, 5765 (1953).

[5] B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 78, 2873 (1956).

[6] R. Kuhn u. I. Butula, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Bildung von Poly(methyl-methylen-aluminium)

Von H. Sinn^[*], H. Hinck^[*], F. Bander mann^[*] und
H. F. Grütz macher^[**]

Die Komplexbildung zwischen Biscyclopentadienyl-Ti(IV)-Verbindungen (Cp_2TiCl_2 und $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$) und Trimethylaluminium hat selbst bei –45 °C Halbwertszeiten $< 10^{-2}$ Sekunden. In beiden Fällen schließt sich an die Komplexbildung eine sehr langsame Reaktion an. Sie wird durch die Entwicklung einer Absorptionsbande bei 460 nm angezeigt, die anfänglich mit einer Methanabspaltung synchron geht. Daher liegt es nahe, die Reaktion als Bildung der von C. Feay^[1] isolierten Verbindungen mit CH_2 -Brücken zwischen Ti und Al aufzufassen.

Wir beobachteten jedoch auch, nachdem die Bande bei 460 nm ausgebildet war, weitere Methanentwicklung. Daher wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel und mit großem Überschuß an $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ untersucht. Für die Anfangsgeschwindigkeit der Methanentwicklung gilt:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k [\text{Ti}] [\text{Al}(\text{CH}_3)_3]^{0.5}$$

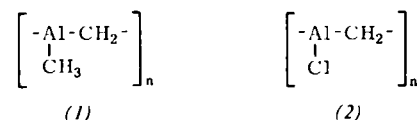
Bei einem molaren Anfangsverhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3 = 1:100$ verstärkt sich die Methanentwicklung bei Raumtemperatur nach ca. 100 Stunden. Die Viskosität des Ansatzes steigt von 0,9 cp auf > 100 cp; nach 350 Stunden verfestigt sich die Reaktionsmasse, gibt jedoch weiter langsam Methan ab. Insgesamt wird nahezu 1 mol Methan pro mol $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ entbunden.

Die verfestigte Reaktionsmasse löst sich nicht in Petroläther, quillt dagegen in Benzol; niedermolekulare Anteile sowie aus der Titan-Verbindung entstandene Produkte lassen sich im

Soxhlet-Apparat mit Benzol aus Glashülsen extrahieren. Der Rückstand ist ein weißgraues Pulver der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}$. Es reagiert mit Deuteriumchlorid quantitativ nach



Wir schlagen daher die Formel (1)



vor, wobei n etwa 100 sein dürfte. (Anderenfalls hätte sich durch Reaktion mit den Endgruppen mehr DCH_3 bilden müssen.)

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß H. Lehmkuhl und R. Schaefer^[2] auf ganz anderem Wege die Verbindung (2) erhielten.

Vor der Extraktion gibt die Reaktionsmasse im Hochvakuum nur Spuren von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ab. Sie löst sich in Tetrahydrofuran. Viskositätsbestimmungen (unter Zugrundelegung der für Polystyrol gültigen Staudinger-Beziehung) ergaben einen mittleren Polymerisationsgrad von $P_n = 1/(1-p) \Rightarrow 20$ entsprechend einem Umsatzgrad von $p = 0,95$, während wir aufgrund der Methanentwicklung $p = 0,85$ – $0,90$ erwarteten.

Der Extraktionsrückstand, in Benzol angequollen und suspendiert, reagiert mit Titantetrachlorid unter Bildung einer voluminösen, dunklen, fast schwarzen Masse. Die Suspension dieser Verbindung in Kohlenwasserstoffen ist ein wirksamer Katalysator für die Polyreaktion von Äthylen und α -Olefinen.

Eingegangen am 13. Dezember 1967 [Z 689]

[*] Prof. Dr. H. Sinn, Dipl.-Chem. H. Hinck und
Dr. F. Bander mann
Lehrstuhl für Angewandte Chemie,
Institut für Anorganische Chemie,
Chemisches Staatsinstitut
2 Hamburg, Papendamm 6

[**] Doz. Dr. H. F. Grütz macher
Institut für Organische Chemie,
Chemisches Staatsinstitut
2 Hamburg, Papendamm 6

[1] D. C. Feay, Belg. Pat. 635987 (10. Febr. 1964); Belg. Pat. 635988 (10. Febr. 1964); D. C. Feay u. G. S. Fujioka, Vortrag, 10th International Conference on Coordination Chemistry, Sept. 1967.

[2] H. Lehmkuhl u. R. Schaefer, Tetrahedron Letters 1966, 2315.

Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat während der Oxidation von Monoacetyl-durohydrochinon^[1]

Von Th. Wieland und H. Aquila^[*]

Die Umwandlung von Oxidationsenergie in ein hohes Gruppenübertragungspotential^[2] haben wir am Beispiel der Bildung einer energiereichen Phosphorylbindung, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{X}$, bei der Oxidation von S-Phosphorylmercaptanen^[3] oder Hydrochinonmonophosphorsäureestern (1)^[4] nachgewiesen. Energereiche Acylreste (die ihren Acylrest auf Phosphorsäure übertragen können) entstanden in ähnlicher Weise bei der Einwirkung von Oxidationsmitteln auf S-Acylverbindungen wie Thiolactone (2)^[2,5].

Die Anwendung von Hydrochinon zur oxidativen Erzeugung aktivierter Acylreste ermöglicht auch die Bildung von ATP aus ADP und Phosphat. Der durch Oxidation von Monoacetyl-durohydrochinon (3) mit Brom oder Tetrabromorthoquinon erzeugte energiereiche Acetylrest verband sich in