

Feld um Größenordnungen kleiner als die der Kohlenwasserstoffradikale. Außerdem sollte dann in Flammenfetterer Gemische die Teilchenzahl ebenso wie die Ionenkonzentration abnehmen; das widerspricht aber den Beobachtungen. Zusatz von Alkalosalzen zur Flamme erhöht die Ionenkonzentration um viele Größenordnungen, beeinflußt die Rußbildung aber nicht. Interessant ist jedoch die Tatsache, daß Ruß, der in feinverteilter Form kleinste Mengen Alkalosalze enthält, sehr viel leichter nachträglich bei Luftzufuhr verbrennt als normaler Ruß. Das gilt auch für das Verbrennen von Rußablagerungen an Oberflächen [69].

4. Schluß

Dieser Übersichtsaufsatz beschränkte sich auf reine Kohlenwasserstoffe als Brennstoff, weil diese Systeme am besten untersucht worden sind. Auch in Flammen sauerstoffhaltiger Brennstoffe – z.B. Äthylalkohol spielen Acetylen und Polyacetylene und nicht etwa Verbindungen wie höhere Alkohole oder Aldehyde für die Rußbildung eine entscheidende Rolle^[30]. Die Frage, inwieweit Heteroatome (Stickstoff, Schwefel, Halogene usw.) den Mechanismus der Rußbildung beeinflussen^[70], wurde absichtlich nicht behandelt, da die hierzu vorliegenden Meßergebnisse noch nicht zu einer Deutung ausreichen.

Ähnliches gilt für die Wirkung von Fremdstoffzusätzen zur Flamme [4, 36]. Eine Vielzahl von Substanzen ist

[69] W. Morgeneyer, persönliche Mitteilung, 1967.

[70] D. B. Scully u. R. A. Davies, Combust. and Flame 9, 185 (1965); 10, 165 (1966).

schon auf ihre Wirkung auf die Rußbildung hin untersucht worden. Aus praktischen Gründen war man zuerst daran interessiert, ob sich der Zusatz rußhemmend, rußfördernd oder neutral verhält. So benutzt man in neuerer Zeit Bariumsalze organischer Säuren, um die Rußbildung in Dieselmotoren zu schwächen; über den Mechanismus dieser Hemmung gibt es aber bisher nur Mutmaßungen [71, 73]. Die rußverstärkende Wirkung von z.B. Schwefeltrioxid und Halogenen ist auch noch nicht vollständig aufgeklärt.

Ebenfalls ausgelassen wegen Mangel an Informationen wurde die Frage nach dem Vorgang der Rußbildung in Kohlenwasserstoff-Fluor- und -Chlor-Flammen, genauso wie die interessante Tatsache, daß perhalogenierte Kohlenwasserstoffe mit Fluor brennen, aber keinen Ruß bilden, solange man der Flamme nicht Wasserstoff in irgendeiner Form zuführt [72].

Ich danke Herrn Professor Dr. W. Jost herzlich für seine freundliche und ständige Förderung meiner Arbeiten und das Interesse, das er ihnen entgegengebracht hat. Herrn Professor Dr. H. Gg. Wagner gilt mein besonderer Dank für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. – Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft sei an dieser Stelle für die großzügige Förderung der Arbeiten über Verbrennungsvorgänge herzlich gedankt.

Eingegangen am 16. August 1967, ergänzt am 5. Dezember 1967 IA 6351

[71] *A. Thomas*, persönliche Mitteilung, 1965.

[72] R. A. Durie, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 211, 110 (1952).

[73] E. Bartholomé u. H. Sachse, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 326 (1949).

ZUSCHRIFTEN

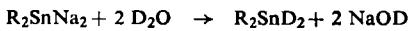
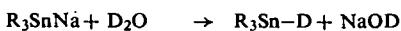
Eine vielseitige Methode zur Darstellung C-deuterierter Verbindungen

Von *K. Kühlein, W. P. Neumann und H. Mohring* [**][1]

Herrn Professor Fritz Kröhnke zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Möglichkeiten zur Darstellung spezifisch deuterierter Verbindungen sind begrenzt^[2]. Organozinn-deuteride wurden zur Deuterierung einzelner Alkyl- und Cycloalkyl-halogenide verwendet^[3,4] und an Alkine addiert^[5]. Ihrer breiteren Anwendung stand die Darstellung mit LiAlD_4 ^[3] oder R_2AlD ^[6] im Wege.

Wir fanden nun eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung von Organozinn-deuteriden, indem wir aus Distananen mit Naphthalinnatrium Stannylalkali-Verbindungen gewannen und mit D_2O umsetzten.



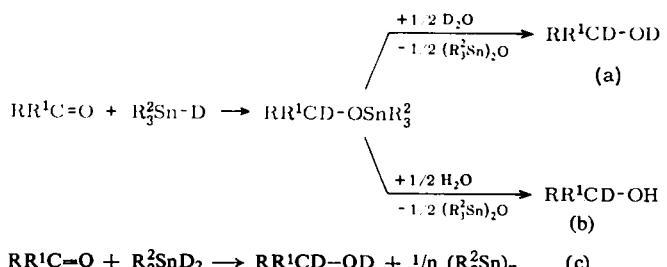
R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, sec-C₄H₉, C₆H₅, cyclo-C₆H₁₁

Ob die entstehenden Deuteride frei von Sn–H-Gruppen sind, hängt ausschließlich von der Reinheit des verwendeten D_2O ab.

Dieses Ergebnis und die vielseitigen Möglichkeiten, mit Organozinn-hydriden durch radikalische oder polare Addition oder Substitution Wasserstoff auf Kohlenstoff zu übertragen^[7], veranlaßten uns, die breitere Anwendung von Organozinn-deuteriden für Deuterierungen zu prüfen.

Mit starken Katalysatoren, wie Raney-Nickel, Palladium, Platin^[8] oder wasserfreiem $ZnCl_2$ ^[9], erhielten wir aus Aldehyden oder Ketonen und Organozinn-deuterid glatt sowohl *C*-deuterierte als auch *C,O*-bisdeuterierte Carbinole. Um Deuterid zu sparen, setzten wir das Carbinol durch Deuterolyse (a) oder Hydrolyse (b) frei. Hierzu kann aber auch ein zweites Äquivalent Deuterid dienen, am besten in Form der aktiveren Verbindungen $R_2^2SnD_2$, die einstufig reagieren (c).

Zur Aufarbeitung wurde fraktionierend destilliert. Ausbeuten: 70–95 %.



| Carbonylverbindung | Deuterid | Katalysator | Weg | Bedingungen (Std./°C) | deuteriertes Carbinol [a] | ν_{C-D} (cm ⁻¹) |
|--|---|-------------|-----|-----------------------|--|---------------------------------|
| C ₆ H ₅ -CHO | (C ₄ H ₉) ₃ SnD | Ni | (a) | 20/140 | C ₆ H ₅ CHD-OD | 2108 |
| CH ₃ -CH=CH-CHO | (C ₄ H ₉) ₃ SnD | Pt | (a) | 15/0-20 | CH ₃ -CH=CH-CHD-OD | 2142 |
| C ₆ H ₅ -CO-C ₆ H ₅ | (C ₄ H ₉) ₃ SnD | Ni | (a) | 4/40 (in Cyclohexan) | C ₆ H ₅ -CDOD-C ₆ H ₅ | - |
| C ₆ H ₅ -CO-CO-C ₆ H ₅ | (C ₄ H ₉) ₃ SnD | Pt | (b) | 2/40 (in Äther) | C ₆ H ₅ -CDOH-CO-C ₆ H ₅ | 2143 |
| C ₆ H ₅ -CO-CO-C ₆ H ₅ | 2(C ₄ H ₉) ₂ SnD ₂ | Pt | (c) | 2/40 (in Äther) | C ₆ H ₅ -(CDOD) ₂ -C ₆ H ₅ (meso) | 2130 |

[a] Die Produkte haben keine meßbare optische Aktivität.

Alkyl-chloride, -bromide und -jodide, Aryljodide und Säurechloride konnten bereits ohne Katalysator deuteriert werden. Carbonyl-, Nitro- oder Nitrilgruppen, die durch die bisher gebräuchlichen Deuterierungsmittel oft angegriffen werden, bleiben dabei unverändert. Aus Säurechloriden entstehen die

[10] Für [1-D]-Benzaldehyd wurde kürzlich eine andere, mehrstufige Synthese angegeben: *J. C. Craig u. L. R. Kray, J. org. Chemistry* 33, 871 (1968).

[11] *H. G. Kuivila u. E. J. Walsh jr., J. Amer. chem. Soc.* 88, 571, 576 (1966).

| Ausgangsverbindung | Bedingungen (Std./°C) | deuteriertes Produkt, mit (C ₂ H ₅) ₃ SnD erhalten, wenn nicht anders vermerkt | ν_{C-D} (cm ⁻¹) | Reinausb. (%) |
|---|-----------------------|---|---------------------------------|---------------|
| CH ₃ -CH ₂ J | 0,2/0 | CH ₃ -CH ₂ D | - | 99 [a] |
| C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ Br | 9/20 | C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ D | 2180 | 98 [a] |
| CH ₃ -CHBr-CN | 0,1/70 | CH ₃ -CHD-CN [b] | 2246 | 71 |
| C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl | 2/110 | C ₆ H ₅ -CH ₂ D | 2189 | 79 |
| C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ Br | 5/80 | C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ D | 2171 | 74 |
| C ₆ H ₅ -J | 0,5/150 | C ₆ H ₅ -D | 2268 | 65 |
| p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CO-CH ₂ Br | 2/50 (in Benzol) | p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CO-CH ₂ D | 2172 | 71 |
| CH ₃ -COCl | 3/0 | CH ₃ -CDO + CH ₃ -CD ₂ -OCOCH ₃ | - | 25 + 63 |
| C ₆ H ₅ -COCl | 3/60 (in Benzol) | C ₆ H ₅ -CDO + C ₆ H ₅ -CD ₂ -OCOC ₆ H ₅ | 2101 2129 | 31 + 53 |
| p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -COCl | 3/70 | p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CDO + p-O ₂ N-CD ₂ -OCO-p-C ₆ H ₄ -NO ₂ | 2125 | 16 + 54 |
| p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -COCl | 24/90 | p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -CDO | 2125 | 73 [c] |
| p-NC-C ₆ H ₄ -COCl | 24/80 (in Xylool) | p-NC-C ₆ H ₄ -CDO + p-NC-C ₆ H ₄ -CD ₂ -OCO-p-C ₆ H ₄ -CN | 2109 | 47 + 32 |

[a] Mit (C₆H₅)₃SnD. -- [b] Da das Produkt auf radikalischem Wege entsteht, ist optische Aktivität nicht zu erwarten. --

[c] Mit (C₂H₅)₃SiD.

[1-D]-Aldehyde^[10], daneben die zweifach deuterierten Ester. Das Ausbeuteverhältnis [1-D]-Aldehyd : Ester kann je nach Reaktionsführung und Verdünnung der Partner variiert werden, wie von der analogen Umsetzung mit Hydriden her bekannt^[7, 11].

Das Beispiel des p-Nitrobenzoylchlorids zeigt, daß auch das träger reagierende (C₂H₅)₃SiD [aus dem Bromid mit (C₆H₅)₃SnD und durch Abdestillieren aus dem Gleichgewichtsgemisch leicht rein zu erhalten] bei besonders reaktionsfähigen Ausgangsverbindungen als Deuterierungsmittel wirkt. Im allgemeinen wird das Deuterid zum vorgelegten Partner getroffen. Die entstehenden Produkte wurden durch Schmelz- oder Siedepunkt, Elementaranalysen, NMR-Spektren, ν_{C-D} und eventuell ν_{O-D} im IR-Spektrum charakterisiert.

Eingegangen am 9. April 1968 [Z 766]

[*] Dr. K. Kühlein, Prof. Dr. W. P. Neumann und cand. rer. nat. H. Mohring
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] H. Mohring, Examensarbeit, Universität Gießen 1968.

[2] F. Weygand u. H. Simon in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der Organ. Chemie, Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 4/2, S. 539; W. E. Weening, Chem. Weekblad 62, 153 (1966).

[3] H. G. Kuivila, L. W. Menapace u. C. R. Warner, J. Amer. chem. Soc. 84, 3584 (1962); M. Wahren, P. Härdge, H. Hübner u. M. Mühlstädt, Isotopenpraxis 1, 65 (1965).

[4] E. Müller u. U. Trense, Tetrahedron Letters 1967, 4979 sowie persönliche Mitteilung von Prof. Müller.

[5] A. J. Leusink, Dissertation, Universität Utrecht, 1966.

[6] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 547 (1963).

[7] Übersicht: W. P. Neumann: Die organische Chemie des Zinns, Enke, Stuttgart 1967.

[8] F. Kleiner, Diplomarbeit, Universität Gießen 1963, ref. unter [7].

[9] W. P. Neumann u. E. Heymann, Angew. Chem. 75, 166 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 100 (1963); Liebigs Ann. Chem. 683, 11 (1965).

Ein neuer Weg zu 1,1-disubstituierten Cyclopropanen

Von J. Gosselck und G. Schmidt^[*]

Herrn Professor F. Kröhnke zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung substituierter Dimethyl-vinylsulfoniumsalze mit Na-Salzen CH-acider Verbindungen in wasserfreiem Äthanol führt stereospezifisch zu H¹-H²-trans-Cyclopropanen^[1]. Als Zwischenstufe hatten wir ein 1,4-Sulfoniumbetain postuliert, das in einer S_{Ni}-Reaktion unter Dimethylsulfid-Abspaltung den Dreiring schließt. Zur Prüfung dieser Annahme synthetisierten wir die Sulfoniumsalze (1) und setzten sie in wasserfreier äthanolischer Lösung oder Suspension mit der äquivalenten Menge Na-Äthylat um. Bereits bei 20 °C erfolgte Abspaltung von Dimethylsulfid. Nach 2-15 Std. Röhren wurde die Hauptmenge des Äthanol im Vakuum entfernt, der Ansatz mit Eis/verd. Schwefelsäure versetzt, in Äther aufgenommen und durch Destillation [(2a)-(2d)] oder Umkristallisation [(2f)] aufgearbeitet.

Erwartungsgemäß wurden die 1,1-disubstituierten Cyclopropane (2) erhalten. Sie wurden durch Analyse ihrer NMR-Spektren, gaschromatographische Untersuchung und Vergleich mit Literaturdaten identifiziert.

Das 1,1-Dibenzoylcyclopropan (2f) war bisher unbekannt. Es kristallisiert aus 4 Teilen Äthanol bei -50 °C in Form blaßgelber Kristalle vom Fp = 56-58 °C.

Aus (1d) (R=R¹=CN) erhält man infolge Alkoholyse einer Nitrilgruppe nicht (2d), sondern (2c) (R=COOC₂H₅, R¹=CN). Um (2d) zu erhalten, muß man (1d) in wasserfreiem Äther suspendieren und 24 Std. mit der äquivalenten Menge N-Äthyl-diisopropylamin zum Sieden erhitzen.

Zur Darstellung der Sulfoniumsalze (1) synthetisierten wir zunächst die β -substituierten Äthyl-methylsulfide (3) durch Zutropfen von 2-Methylthio-äthylbromid^[5] zur Suspension der K-Salze CH-acider Verbindungen in tert.-Butanol^[6].