

während eine der beiden Singulettspesies keine Stereospezifität bei der Anlagerung an Olefine zeigt und mit Kohlenwasserstoffen sowohl Allen als auch Propin liefert. Die andere Singulettspesies, die durch einen heißen Kohlefaden erzeugt wurde, setzt sich mit Kohlenwasserstoffen nur zu Allen um.

Auf eine Reihe von Kurzvorträgen soll ebenfalls eingegangen werden. D. H. Johnson (Blackley, England) berichtete, daß sich n-Butene bei 350 °C mit einem γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO/KCl}$ -Katalysator zu 1,4-Dichlorbutadienen umsetzen lassen. A. J. Shuttleworth beschrieb die Pyrolyse von trans-1,2-Dichloräthylen zu den Trichlorbenzolen, wenig Dichlorbenzolen und vier isomeren Trichlorbutadienen.

Die Isomerisierung von cis-2-Buten in trans-2-Buten gelang R. W. Hummel (Wantage, England) durch γ -Bestrahlung in Gegenwart von 1 % SF_6 bei 30 °C in einer Argon-Atmosphäre. O. Onsager (Oslo, Norwegen) konnte Propen zu cis-2-Hexen, 2,3-Dimethyl-1-buten, 2-Methyl-1-penten und 4-Methyl-1-penten dimerisieren. Als Katalysatoren dienten Tetramethylcyclobutadiennickeldichlorid, Äthylaluminiumdichlorid und Tri-n-butylphosphin. C. F. Kohll (Amsterdam, Niederlande) beschrieb die Synthese von Vinyestern durch PdCl_2 -katalysierte Reaktion von Äthylen und Natriumacetat in Eisessig.

Über die Hydrierung ungesättigter Polymere sowie von n-Dodecen, Styrol und Diphenylacetylen berichtete J. M. Locke (Southampton, England). Der Katalysator wurde durch Mischen von Bis(isopropylsalicylato)nickel und n-Butyllithium in Tetrahydrofuran oder Diglyme gewonnen. Wie J. D. Littlehailes (Runcorn, England) feststellte, liefert die Hydrodimerisierung von Arylnitril fast quantitative Ausbeuten an Adiponitril, wenn sie mit Natriumamalgam in Wasser in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze durchgeführt wird. D. R. Taylor (Manchester, England) beschrieb die thermische Cycloaddition von Allen an Fluorolefine, die bei 130–160 °C in hohen Ausbeuten zu Cyclobutanderivaten führt. Bei ähnlichen Bedingungen gibt auch Tetramethylallen (2,4-Dimethyl-2,3-pentadien) 1:1-Addukte, aber unter vorheriger Isomerisierung zu 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien.

[VB 177]

Thermisch instabile Allene und verwandte Verbindungen

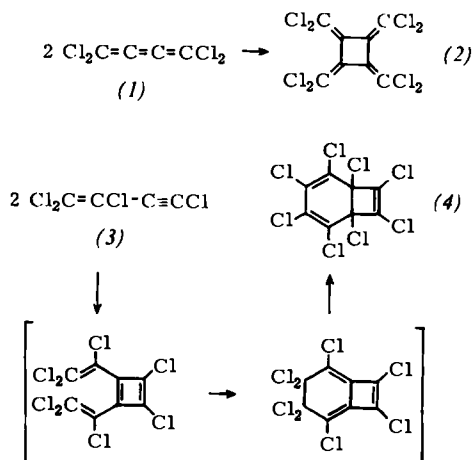
Von A. Roedig [*]

Die Geschwindigkeit der thermischen Dimerisation von Allenen zu 1,2-Dimethylen-cyclobutanderivaten hängt stark von Substituenteneinflüssen ab. Durch Häufung von Elektronenacceptorgruppen wird das Allensystem ungemein destabilisiert. Thermisch instabile, d.h. nur unterhalb –60 °C haltbare und in unverdünntem Zustand zuweilen explosionsartig verpuffende Allene treten bei mehreren Dehydrohalogenierungen und Fragmentierungen als Zwischenstufen auf. Ihre Isolierung gelingt durch Behandlung HX-reicherer Vorstufen (X = Cl oder Br) mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 /Propan, K- oder Li-tert.-Butanolat in flüssigem Propan bzw. Petroläther bei –75 °C.

[*] Prof. Dr. A. Roedig
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Bei der Dimerisation der Trichlorallene $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CClR}$ (R = CN, COOC_2H_5 , C_6H_5) treten die elektronisch wirksamsten und sterisch anspruchsvollsten Substituenten in den exocyclischen Methylengruppen der Dimeren auf. Kinetische Messungen ergaben eine Abnahme der Dimerisationsgeschwindigkeit in der Folge $\text{R} = \text{CN} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5 = \text{Br} > \text{H}$. Die Aktivierungsentropie der Alldimerisation ist stark negativ, die Aktivierungsenthalpie aber relativ klein (für R = Cl: $\Delta S = -45 \text{ cal/mol}^\circ \cdot \text{grad}^{-1}$, $\Delta H = 11 \text{ kcal/mol}$). Ein Synchronprozeß wird für wahrscheinlicher als ein radikalischer Zweistufenmechanismus gehalten.

Im Vergleich zum Perchlorallen ist Perchlorbutatrien (1) thermisch überraschend stabil. Es dimerisiert erst bei 100 °C zum Perchlor-[4]radialen (2). Perchlorbutenin (3) hingegen dimerisiert langsam schon bei 0 °C. Die früher für das Dimere in Betracht gezogene Konstitution (1) ist unhaltbar, da sie (1)



und (2) als instabile Vorstufen voraussetzt. Die Struktur (4) des Dimeren wurde inzwischen durch Ozonisation geklärt. Der im Formelschema gezeigte Reaktionsablauf ist der wahrscheinlichste.

Für (4) sprechen auch die UV-, IR- und NQR-Spektren sowie das chemische Verhalten. Mit nucleophilen Agentien geht (4) bei Raumtemperatur entweder in Derivate des Perchlorbenzocyclobutens oder in andere aromatische Verbindungen über, z.B. mit Ammoniak in Tetrachlorbenzonitril. Die Dechlorierung ergibt Dimere des Perchlorbenzocyclobutens. Die Valenzisomerisierung von (4) zum Perchlorcyclooctatetraen, dessen Strukturzuordnung auf UV-, IR-, NQR- und Ramanspektren fußt, gelingt unter Säurekatalyse. Thermisch ist der Übergang in das Benzocyclobutensystem stärker begünstigt. AlCl_3 lagert (4) und Perchlorcyclooctatetraen in Perchlorbenzocyclobuten um. Die Konstitution von zwei weiteren C_8Cl_8 -Isomeren, die durch thermische Umlagerung von Perchlorcyclooctatetraen entstehen, ist noch nicht völlig gesichert.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 6. Dezember 1968 in Würzburg; erstmals vorgetragen auf der Dow Chlorocarbon Conference in Wayland, Mass. (USA) am 6. Mai 1968] [VB 182]

[1] A. Roedig u. R. Kohlaupt, Tetrahedron Letters 1964, 1107.

RUNDSCHAU

Die Oberflächenspezies bei der Adsorption von Methanol- und Äthanoldampf an Magnesiumoxid wurden von R. O. Kagel und R. G. Greenler IR-spektroskopisch charakterisiert. Bei Zimmertemperatur liegt eine physisorbierte Schicht mit der Struktur der flüssigen Alkohole vor. Desorbiert man diese Schicht durch Abpumpen unter Erhitzen (bis etwa 160 °C), so findet man adsorbiertes Alkoholat: Es ist anzunehmen, daß der Alkohol an einem Mg-Ion der Oberfläche dissoziiert, wobei ein Sauerstoffion der Oberfläche das Proton über-

nimmt. Wird MgO in Gegenwart von Methanol- oder Äthanoldampf bis 160 °C erhitzt, bildet sich an der Oberfläche Formiat bzw. Acetat. Bei weiterem Erhitzen bis 430 °C entstehen Alkylcarbonate an der Oberfläche, die sich vermutlich aus CO_2 (aus Formiat bzw. Acetat durch Decarboxylierung) und Alkoholat bilden; befindet sich kein Alkoholat an der Oberfläche, so findet man statt des Alkylcarbonats eine Oberflächenschicht von Magnesiumcarbonat. / J. chem. Physics 49, 1638 (1968) / –Hz. [RD 955]