

tert.-Butylacetat als Alkylierungsmittel

Von H. Fernholz und H. J. Schmidt^[*]

Herrn Professor O. Horn zum 65. Geburtstag gewidmet

Carbonsäure-tert.-alkylester lassen sich leicht durch Anlagerung eines tertiären Olefins an eine Carbonsäure in Gegenwart von Polyphosphorsäure als Katalysator darstellen^[1]. Die Polyphosphorsäure bewirkt dabei ausschließlich die Anlagerung tertiärer Olefine. Beispielsweise besteht ein Verfahren zur Abtrennung von Isobutylen aus technischen Olefinfraktionen darin, daß man die Olefinfraktion durch ein Polyphosphorsäure-Essigsäure-Gemisch leitet^[2].

Das dadurch leicht zugängliche tert.-Butylacetat zerfällt nicht nur sehr leicht in seine Komponenten Isobutylen und Essigsäure, sondern reagiert wie Isobutylen und kann somit als „maskiertes“ Isobutylen aufgefaßt und verwendet werden. Dabei ist tert.-Butylacetat hinsichtlich Handhabung, Reaktionsführung und Ausbeuten dem Isobutylen überlegen.

Tabelle 1. Beispiele für die tert.-Butylierung aromatischer Verbindungen und Überführung von Nitrilen in N-tert.-Butyl-carbonsäureamide (Ritter-Reaktion).

Ausgangsprodukt	mol Ausg./ mol TBA [a]	g H ₂ SO ₄ / mol TBA	T (°C)	Reaktions- produkte	Ausb. (%)
Benzol	2	100	45	tert.-Butylbenzol + 1,4-Di-tert.-butylbenzol	76
Toluol	2	100	60	1-tert.-Butyl-4-methylbenzol	19 96
Phenol	0.7	67	20	p-tert.-Butylphenol + 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol	5 86
Phenol	1.1	20	125	p-tert.-Butylphenol	96
Hydrochinon	0.5	20	50	2,5-Di-tert.-butylhydrochinon	87
Anisol	2	20	125	p-tert.-Butylanisol	86
Acetonitril	1	100	40	N-tert.-Butylacetamid	91
Acrylnitril	1	100	40	N-tert.-Butylacrylamid	88
Benzonitril	1	108	40	N-tert.-Butylbenzamid	94
3-Nitrobenzonitril	1	108	40	3-Nitro-N-tert.-butylbenzamid	95
Malonsäuredinitril	0.5	100	40	N,N'-Di-tert.-butylmalonsäureamid	92

[a] mol Ausgangsprodukt pro mol tert.-Butylacetat.

Die Alkylierung von Aromaten läßt sich am besten so ausführen, daß man zu einem Gemisch aus aromatischer Verbindung und konz. Schwefelsäure innerhalb von 2 Std. unter Rühren die in Tabelle 1 angegebene Menge an tert.-Butylacetat gibt, 1–3 Std. weiter rühren läßt und das Reaktionsprodukt abtrennt und reinigt. Zur Ausführung der Ritter-Reaktion mischt man das Nitril mit tert.-Butylacetat und tropft zu diesem Gemisch unter Rühren und Kühlung die konz. Schwefelsäure in der Weise zu, daß die in Tabelle 1 angegebene Temperatur nicht überschritten wird. Danach wird das Reaktionsgemisch 1–2 Std. weiter gerührt und in Eiswasser gegossen. Das dabei ausgefallene Amid wird isoliert und gereinigt.

Eingegangen am 6. Mai 1969 [Z 994]

[*] Prof. Dr. H. Fernholz und Dr. H. J. Schmidt
Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning
6230 Frankfurt/Main – 80

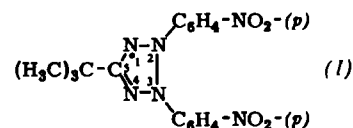
[1] a) H. Fernholz u. E. Mundlos, DBP 1128428 (8. Aug. 1959), Farbwerke Hoechst AG; b) H. Fernholz u. H. J. Schmidt, DBP. 1196190 (5. Sept. 1962), Farbwerke Hoechst AG.

[2] H. Fernholz u. H. J. Schmidt, Erdöl u. Kohle 18, 523 (1965).

Kristallisiertes Tetrazolinyl-Radikal

Von F. A. Neugebauer^[*]

Bildung^[1], Konstitution^[2] und Spindichte Verteilung^[3] der Tetrazolinyle, der Radikalstufe zwischen Formazan und Tetrazoliumsalz, sind ESR-spektroskopisch an Radikal-Lösungen eingehend untersucht worden. Durch Dehydrierung von 3-tert.-Butyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)formazan (Fp = 212–213 °C) mit Di-p-tolylaminyl-Radikal in Benzol bei 40 °C erhielten wir jetzt 5-tert.-Butyl-2,3-bis(4-nitrophenyl)tetrazolinyl, das erste Tetrazolinyl-Radikal (1) in Substanz, das aus Benzol/Benzin in grünschwarzen Nadeln, Zers.-P. 126 bis 127 °C, anfällt.



(1) liegt im Festzustand und in Lösung bis 77 °K monomer vor; UV-Spektrum in Dioxan: λ_{\max} : 590 nm ($\log \epsilon = 3.59$), 432 (4.09), 385 (4.03), 275 (4.18). Das Tieftemperaturspektrum bei 80 °K ergibt nur geringe spektrale Veränderungen, die der bekannten Temperaturabhängigkeit von Elektronenspektren entsprechen. Die mit der magnetischen Waage gemessenen magnetischen Momente μ_{eff}/μ_B betragen bei 298 °K: 1.67, bei 195 °K: 1.66 und bei 90 °K: 1.65. Diese Werte entsprechen einem Radikalgehalt von 94 %. Das ESR-Spektrum in Benzol besteht aus neun Gruppen: $a_{1,4}^N = 5.6$, $a_{2,3}^N = 6.1$, $a^H(o) = 1.0$ und $a^H(m) = 0.5$ Gauss.

In schwach saurem Medium (z.B. Methanol) zerfällt (1) sofort in das Ausgangsformazan und 5-tert.-Butyl-2-(4-nitrophenyl)tetrazol.

Die Stabilität von (1) ist wie beim Diphenyl-pikrylhydrazyl^[4] und bei den Verdazylen^[5] eine Folge der nahezu gleichgroßen Spindichten an den Stickstoffpaaren N-1, N-4 und N-2, N-3.

Eingegangen am 7. Mai 1969 [Z 995]

[*] Dr. F. A. Neugebauer
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] Te-Liang Kuo, K'o Hsueh T'ung Pao 1963 (8), 55; R. T. Lofberg, Nature (London) 206, 503 (1965); O. W. Maender u. G. A. Russell, J. org. Chemistry 31, 442 (1966); Y. Deguchi u. Y. Takagi, Tetrahedron Letters 1967, 3179.

[2] F. A. Neugebauer, Tetrahedron Letters 1968, 2129.

[3] F. A. Neugebauer u. G. A. Russell, J. org. Chemistry 33, 2744 (1968).

[4] S. Goldschmidt u. K. Renn, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 628 (1922); C. A. Hutchison, R. C. Pastor u. A. G. Kowalsky, J. chem. Physics 20, 534 (1952).

[5] R. Kuhn u. H. Trischmann, Mh. Chem. 95, 457 (1964).

Impulsradiolyse bei hohem Druck: Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen^[**]

Von U. Schindewolf, H. Kohrmann und G. Lang^[*]

Physikalische und chemische Eigenschaften solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak^[1] (elektrische Leitfähigkeit^[2], Absorptions-^[3,4], Reflexions-^[4] und ESR-Spektrum^[5], physikalische^[6] und chemische Gleichgewichte^[7]) hängen stark vom Druck ab. Die in Metall-Ammoniak-Lösungen durch Dissoziation des Metalls entstehenden solvatisierten Elektronen reagieren nur langsam mit dem Lösungsmittel und haben eine hohe Lebensdauer (> Monate).

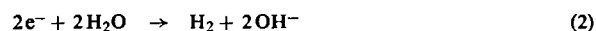
Vergleichende Untersuchungen des Druckeinflusses an hydratisierten, d.h. in Wasser gelösten Elektronen^[8] setzen wegen deren schneller Reaktion mit Wasser (Lebensdauer <1 ms) die Erzeugung dieser Elektronen unter Druck und schnell ansprechende Nachweismethoden voraus.

Wir haben nun die Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen gemessen, die durch Radiolyse wäßriger Lösungen mit den energiereichen Elektronen eines im Impulsbetrieb arbeitenden Elektronenlinearbeschleunigers gebildet wurden (bis zu 300 Impulse von 5 μ s Dauer je s; 15 MeV, 0.5 A). Die Bestrahlungen wurden in einer Hochdruckkuvette^[9] (Wandstärke 2.5 mm) im gekreuzten Strahlengang des Beschleunigers und eines Spektralphotometers mit Photokathode als Lichtdetektor durchgeführt.

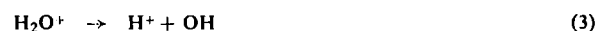
Durch strahleninduzierte Ionisation des Wassers entstehen hydratisierte Elektronen,



die mit zugesetzten Substraten, mit anderen Radiolyseprodukten (H^+ , OH, H etc.) sowie mit dem Wasser selbst reagieren. Die „bimolekulare“ Reaktion mit Wasser führt zu Wasserstoff ($k \approx 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$)^[8]



und begrenzt bei Abwesenheit anderer reaktiver Stoffe die Lebensdauer der Elektronen. Um nur diese Reaktion beobachten zu können, werden die anderen Radiolyseprodukte durch Wasserstoff und Hydroxidionen abgefangen^[8] (Vorratslösung: 0.01 M NaOH, unter Normaldruck mit Wasserstoff gesättigt):



Durch Reaktion (6) wird so zugleich die Ausbeute an hydratisierten Elektronen verdoppelt. Da sich die Elektronen dann – sofern keine Verunreinigungen zugegen sind – nur mit Wasser nach Reaktion (2) umsetzen und sich die Reaktionsfolge (1) bis (6) kompensiert, erfährt die Lösung bei der Bestrahlung keine bleibende Veränderung.

Nach einem Elektronenimpuls nimmt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung im Wellenlängenbereich von etwa 0.4 bis 1.0 μm infolge der direkten und verzögerten Bildung der hydratisierten Elektronen bis zu 50 μs lang ab, um dann infolge Reaktion (2) (bei allen bisherigen Versuchen im Stahlautoklaven war der in Bezug auf die Elektronen in zweiter Ordnung ablaufenden Reaktion (2) eine Reaktion erster Ordnung mit einer nicht definierten Verunreinigung überlagert) innerhalb 1 ms wieder auf den Wert der unbestrahlten Lösung anzusteigen.

Aus der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dichte der Lösung ($\sim \epsilon \cdot c_e$) nach einem Elektronenimpuls ergibt sich das Absorptionsspektrum der hydratisierten Elektronen. Aus der Zeitabhängigkeit der optischen Dichte ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Konzentration der Elektronen und damit ihre Reaktionsgeschwindigkeit.

a) Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums

In Abbildung 1 ist die relative optische Dichte der Lösungen, rückextrapoliert auf den Zeitpunkt des Impulsendes, für 1 und 1000 atm Druck gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die 1000 atm-Kurve ist auf die 1 atm-Kurve normiert. Beide Kurvenzüge wurden aus den Meßpunkten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter der Annahme einer Gaußkurve berechnet.

Das Absorptionsmaximum des 1 atm-Spektrums liegt in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[8] bei 0.72 μm , das des 1000 atm-Spektrums ist um $200 \pm 50 \text{ \AA}$ ins Blaue verschoben. Diese Blauverschiebung, die wir auch bei solvatisierten Elektronen in Ammoniak gefunden haben^[3] und die der Rotver-

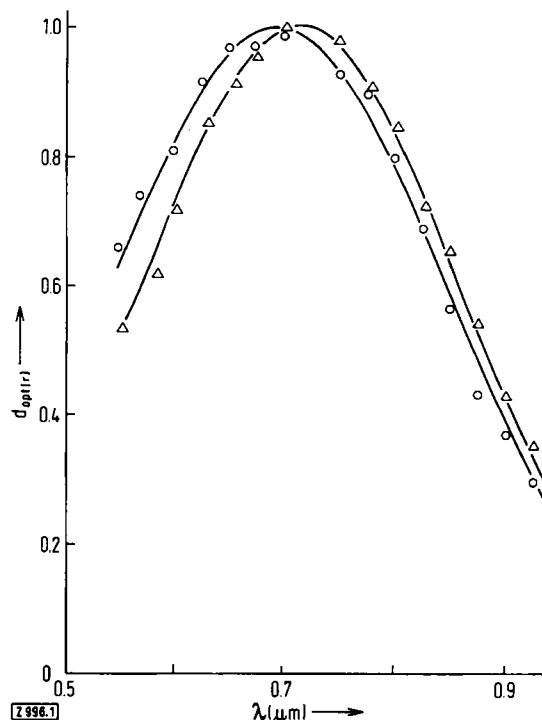


Abb. 1. Absorptionsspektrum hydratisierter Elektronen bei 24 °C und 1 atm (Δ) bzw. 1000 atm (○). Die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus je 5 Einzelmessungen.

schiebung der Spektren bei Temperaturerhöhung^[1,3,4,8] gegenüber gestellt werden muß, läßt sich nach dem Hohlraummodell von Jortner^[10] durch Kompression des von den gelösten Elektronen eingenommenen freien Raumes deuten. Das Produkt aus ϵ_{max} und c_e ist nach Abbildung 1 innerhalb der Fehlergrenze druckunabhängig. Da nach Untersuchungen von Hentz et al.^[11], die die Ausbeute stabiler Radiolyseprodukte bei der γ -Bestrahlung wäßriger Lösungen unter Druck studierten, die Strahlenausbeute hydratisierter Elektronen unabhängig vom Druck ist, folgt, daß auch ihr maximaler Extinktionskoeffizient druckunabhängig ist.

b) Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Abbildung 2 zeigt die zeitliche Änderung der relativen optischen Dichte ($\sim c_e$) bei 1 und 1000 atm, jeweils für die Wellenlänge maximaler Absorption. Die Meßpunkte für beide Drücke liegen innerhalb der Fehlergrenze auf einer Kurve, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit oder die mittlere Lebensdauer der hydratisierten Elektronen in Bezug auf Reaktion (2) – und in Bezug auf die Reaktion mit der nicht identifizierten Verunreinigung – ist druckunabhängig, das Aktivierungsvolumen dieser Reaktionen ist verschwindend klein. Die

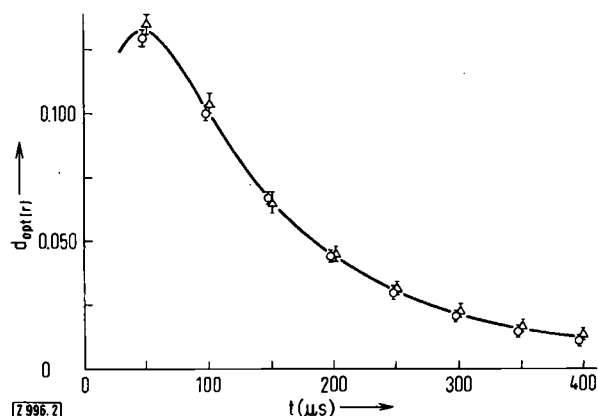


Abb. 2. Zeitliche Abhängigkeit der optischen Dichte einer wäßrigen Lösung nach einem Elektronenstrahlimpuls bei 24 °C und 1 atm (Δ) bzw. 1000 atm (○). Die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus je 5 Messungen.

direkten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unter Druck bestätigen die von Hentz^[11] auf indirektem Wege erhaltenen Ergebnisse.

Bei einigen vorläufigen Messungen^[12] der sehr langsamen Reaktion zwischen solvatisierten Elektronen und Wasser in flüssigem Ammoniak (20% H₂O, 80% NH₃; Lebensdauer der Elektronen in der Größenordnung von 10 s bis 1 min; Aktivierungsenergie < 3 kcal/mol) finden wir bei Druckerhöhung um 1000 atm eine Beschleunigung auf das Drei- bis Vierfache, entsprechend einem Aktivierungsvolumen von etwa -25 ml/mol. Die verschiedene Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser und Ammoniak spiegelt den unterschiedlichen Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in den beiden Lösungsmitteln wieder (in Wasser < 20 ml/mol, in Ammoniak 60 bis 90 ml/mol).

Eingegangen am 12. Mai 1969 [Z 996]

[*] Prof. Dr. U. Schindewolf, Dipl.-Phys. H. Kohrmann und Dipl.-Phys. G. Lang
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität
und des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken dem Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung für die Bereitstellung und Herrn M. Rudolf für die Bedienung des Linearbeschleunigers.

[1] Zusammenfassung: U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 190 (1968); vgl. auch dort zitierte Literatur.

[2] U. Schindewolf, K. W. Böddeker u. R. Vogelsang, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1161 (1966).

[3] U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967).

[4] R. Vogelsang, Dissertation, Universität Karlsruhe 1969.

[5] K. W. Böddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, unveröffentlicht.

[6] U. Schindewolf, G. Lang u. K. W. Böddeker, Z. physik. Chem. N. F. 1969, im Druck.

[7] U. Schindewolf, R. Vogelsang u. K. W. Böddeker, Angew. Chem. 79, 1064 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1076 (1967); K. W. Böddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 81, 118 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 138 (1969).

[8] Solvated Electron. Advances Chem. Ser. 50, 1965.

[9] U. Schindewolf, G. Lang u. H. Kohrmann, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

[10] J. Jortner, J. chem. Physics 30, 839 (1959); Radiat. Res. Suppl. 4, 24 (1964); J. Jortner, S. A. Rice u. E. G. Wilson in G. Lepoutre u. M. J. Sienko: Solutions Métal-Ammoniac. Benjamin, New York 1964, S. 222.

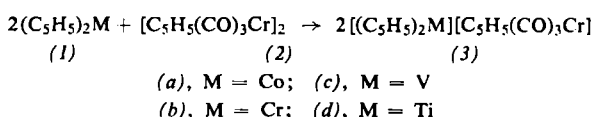
[11] R. R. Hentz, Farhatziz u. D. J. Milner, J. chem. Physics 47, 4865 (1967).

[12] U. Schindewolf u. R. Olinger, Vortrag auf der 68. Bunsentagung, Frankfurt 1969.

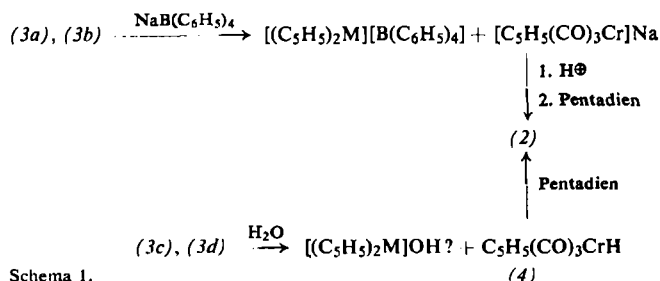
Zweikernkomplexe mit der Tricarbonylcyclopentadienylchromgruppe

Von A. Miyake, H. Kondo und M. Aoyama[*]

Die Tricarbonylcyclopentadienylchromgruppe verhält sich chemisch wie ein Halogenatom; so ähnelt die Hydrierung von Polyenen mit Tricarbonylcyclopentadienylhydridochrom (4)^[1] dem klassischen Reduktionsverfahren mit Jodwasserstoff^[2]. Wir haben nun die Oxidation^[3] mit dem Jod-Analogon Bis(tricarbonylcyclopentadienylchrom) (2) untersucht. Tropft man bei Raumtemperatur eine benzolische Lösung von (2) zu einer benzolischen Lösung der Bis(cyclopentadienyl)metalle (1), so bilden sich in glatter Redoxreaktion die zweikernigen Komplexe (3).



Sowohl die bekannten Komplexe (3a) und (3b)^[7] als auch die erstmals erhaltenen Komplexe (3c) und (3d) wurden durch Elementaranalyse gesichert. Aus den Komplexen (3) kann (2) in guter Ausbeute zurückgewonnen werden (Schema 1).



Schema 1.

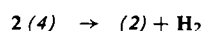
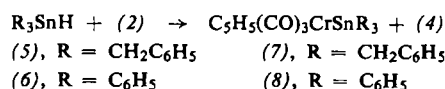
Bekanntlich haben die Komplexe (3a) und (3b) eine salzartige Struktur^[7] und sind in Benzol schwerlöslich. Dagegen sind die Komplexe (3c) und (3d) in Benzol gut löslich; dies weist auf eine kovalente Metall-Metall-Bindung hin. Auch die deutliche Frequenzerhöhung der CO-Valenzschwingungen in (3c) und (3d) spricht für eine kovalente Metall-Metall-Bindung (Tabelle 1). Die Verschiebung der CO-Banden^[8] nach kurzen Wellen erklärt sich durch die verminderte negative Aufladung des Chromatoms.

Tabelle 1. CO-Valenzschwingung der [C₅H₅(CO)₃Cr]-Komplexe.

Verb.	ν CO (cm ⁻¹)		
(3a)	1888		1765
(3b)	1890	1881	1767
(3c)	2020	1928	1840
(3d)	2020	1930	1870
(2)	2015	1942	1912
(7)	1974	1908	1885
(8)	1973	1903	1885

Die oben beschriebene Redoxreaktion ist auf viele andere Systeme anwendbar. Analog verläuft z. B. die Reaktion von (2) mit Organohydridoziinn.

Erwärmt man eine Lösung von (2) und Tribenzylhydridoziinn (5) oder Triphenylhydridoziinn (6) in Benzol auf 80 °C, so erhält man Tricarbonylcyclopentadienyl(tribenzylzinn)-chrom (7), Fp = 97–99 °C, bzw. das bekannte^[9] Tricarbonylcyclopentadienyl(triphenylzinn)chrom (8), Fp = 220 bis 222 °C. Bei dieser zweistufigen Reaktion konnten wir sowohl (4) als auch den Wasserstoff nachweisen.



Die Komplexe (3) fungieren wie (2)^[1] als selektive Hydrierungskatalysatoren. Während die salzartigen Verbindungen (3a) und (3b) nur schwache Hydrierungsaktivität haben, zeigen die Komplexe (3c) und (3d) eine mit der von (2) vergleichbare Aktivität. Mit (7) gelingt keine Hydrierung.

Bis(cyclopentadienyl)vanadium-tricarbonylcyclopentadienylchrom (3c)

Eine Lösung von 1.07 g (2) in 140 ml Benzol wird unter Rühren tropfenweise bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.03 g (1c) in 15 ml Benzol versetzt. Die Farbe schlägt von grün nach dunkelbraun um. Das Gemisch wird im Vakuum auf ca. 40 ml eingengt, von geringen Mengen Zersetzungsprodukt abfiltriert und mit 200 ml Pentan versetzt. Die sich abscheidenden fast schwarzen Kristalle werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen, in 40 ml Benzol gelöst, abfiltriert und mit Pentan versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert (3c) in schwarzbraunen Nadeln aus, Fp = 147–149 °C, Ausbeute 1.07 g (51%). Die analoge Umsetzung von (1d) mit