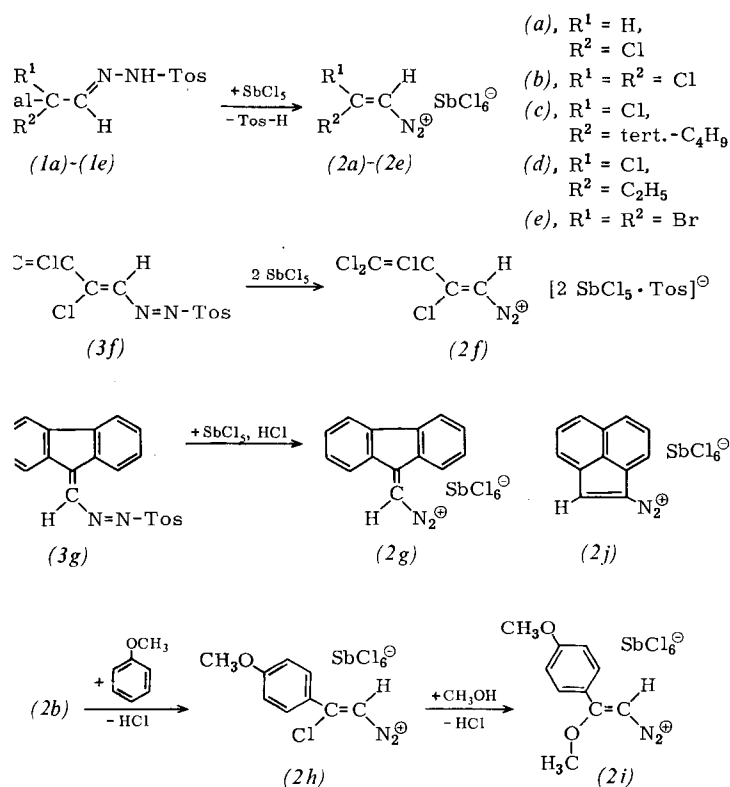


Methylphenolen tritt allerdings nicht nur Substitution in *ortho*-, sondern auch in *meta*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe auf. Bei Zweikernverbindungen ließen sich die beiden isomeren Produkte isolieren und durch NMR-Spektroskopie identifizieren. Aus solchen „gemischten“ Mehrkernverbindungen kann man durch Hydroxymethylierung und weitere Kondensation zu neuen Verbindungen gelangen. Die UV-Spektren der hergestellten Oligomeren lassen sich zum Teil über den gesamten Wellenlängenbereich durch Addition von „Inkrementen“ für die einzelnen „Bausteine“ erklären.

Synthese und Eigenschaften von Äthylendiazoniumsalzen

Von Kaspar Bott^[*]

Bei Einwirkung von Lewis-Säuren wie Antimonpentachlorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid auf die *p*-Toluolsulfonylhydrazone (1a)–(1e) α -halogenerter Aldehyde in Chlorkohlenwasserstoffen bilden sich (zum Teil mit hohen Ausbeuten) substituierte Äthylendiazoniumsalze, die mit Ausnahme von (2d) als gut kristallisierende Hexachloroantimonate (2a)–(2e) isolierbar sind. An den Beispielen (3f) bzw. (3g) ließ sich zeigen, daß man die als



Zwischenstufen postulierten Azosulfone fassen und mit Antimonpentachlorid oder der Mischung Chlorwasserstoff-Antimonpentachlorid in ein Diazonium-sulfonatochloroantimonat (2f) bzw. in ein Diazonium-hexachloroantimonat (2g) umwandeln kann. Die Verbindung (2b) ist auch durch Umsetzung von Nitrosylhexachloroantimonat mit β,β -Dichlorvinylisocyanat zugänglich. Bei allen Reaktionen der Äthylendiazoniumsalze mit „basischen“

Stoffen tritt die Azokupplung zugunsten eines Angriffs am β -Kohlenstoffatom in den Hintergrund. Das besonders reaktionsfähige (2b) vermag schon unterhalb Raumtemperatur Anisol zu substituieren, während im resultierenden β -(*p*-Anisyl)- β -chloräthylendiazoniumhexachloroantimonat (2h) das zweite Halogen erst mit dem stärker basischen Methanol austauschbar wird. Schließlich wurde auch ein α,β -diarylsubstituiertes Äthylendiazoniumsalz synthetisiert, das tiefgrüne (2j), das sich aufgrund seiner reaktionsfreudigen Doppelbindung und der verhältnismäßig langwelligen N \equiv N-Schwingungsbande (als Maß für die Resonanzstabilisierung) gut in die Reihe der Substanzen (2a)–(2i) einordnet.

Ein Beitrag zur Reaktionsweise von Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd

Von Karl Brederick (Vortr.) und Lothar Banzhaf^[*]

Die Reaktionsweise von substituierten Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd wurde in wäßrigem Äthanol im pH-Bereich 7–14 untersucht. Gleichstrompolarographische Messungen zeigten, daß Anthrahydrochinone, die eine Enol-Keto-Umlagerung eingehen können, in Gegenwart von Formaldehyd in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-9-anthrone bilden. In einzelnen Fällen gelang es, diese sehr labilen Verbindungen zu isolieren und ihre Struktur sicherzustellen. Amino- und Hydroxy-anthrahydrochinone können außerdem mit Formaldehyd kernmethylierte Anthrachinone bilden. Diese Reaktion (Marschalk-Reaktion) wurde ebenfalls polarographisch verfolgt. Hydroxymethyl-anthrahydrochinone konnten als Zwischenprodukte nachgewiesen werden.

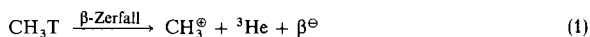
Es wurde weiter gefunden, daß nucleofuge Abgangsgruppen in 2-Stellung von 1-Amino-anthrachinonen in Gegenwart von Formaldehyd bzw. Formaldehyd/Aminen und Natriumdithionit als Reduktionsmittel glatt durch Hydroxymethyl- bzw. Aminomethylgruppen substituiert werden.

[*] Doz. Dr. K. Brederick und Dr. L. Banzhaf
 Institut und Lehrstuhl für Textilchemie der Universität
 7 Stuttgart-Wangen, Ulmer Straße 227

Gasförmige Carbonium-Ionen durch Zerfall tritierter Moleküle

Von Fulvio Cacace^[*]

Wenn ein kovalent an Kohlenstoff gebundenes Tritium-Atom β -zerfällt, wird das Tochter-Atom ³He schnell als neutrales Atom abgegeben, und es bleibt ein Carbonium-Ion, z. B. CH₃⁺, zurück^[1]:



Enthält das Ausgangsmolekül mindestens zwei radioaktive Atome, so entsteht ein markiertes Carbonium-Ion, dessen Reaktionen bequem verfolgt und dessen Produkte leicht identifiziert werden können. Der Zerfall tritium-markierter Verbindungen ist in den vergangenen Jahren häufig

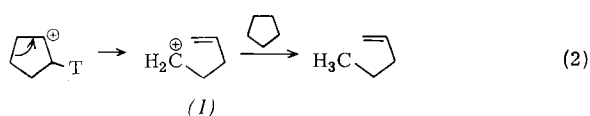
[*] Dr. K. Bott
 Chemische Werke Hüls AG
 Gruppe Ib/Forschung
 437 Marl

[*] Prof. Dr. F. Cacace
 Laboratorio di Chimica Nucleare del CNR, Università di Roma
 I-00100 Rom (Italien)

angewendet worden, um die Stabilität und die Reaktionen von Carbonium-Ionen mit definierter Struktur in Gasen bei atmosphärischem Druck zu studieren^[2].

Beispielsweise reagieren die durch Zerfall von CT₄ entstandenen CT₃⁺-Ionen bei 760 Torr schnell mit CH₄ zu Äthyl-Kationen, die sich nicht mehr mit Methan umsetzen. Aus höheren Alkanen abstrahieren die tritiierten Methyl- und Äthyl-Kationen dagegen schnell Hydrid-Ionen und gehen in CT₃H bzw. tritiiertes Äthan über. Im ganzen ähneln diese Ergebnisse denen in HFSO₃/SbF₅-Lösungen^[3]. Das Cyclopentyl-Kation, das beim Zerfall von c-C₅H₈T₂ entsteht, lagert sich bei derartigen Reaktionen nur zum kleinen Teil in das lineare Pentenyl-Kation (1) um.

Der Zerfall von Tritium-Molekülen führt zu einer außerordentlich starken Brønsted-Säure, dem Ion ³HeT⁺, dessen Reaktionen mit organischen Substraten einen weiteren bequemen Zugang zu gasförmigen Carbonium-Ionen eröffnen.



Die Tritiierung gasförmiger Substrate mit HeT⁺ lieferte den ersten direkten Beweis für das lange postulierte Vorkommen stabiler, gasförmiger Cycloalkanium-Ionen. Insbesondere wurde das Auftreten protonierter Cyclopropane durch Gasphasen-Tritiierung von Cyclopropan sowie *cis*- und *trans*-Dimethylcyclopropan bei einigen hundert Torr nachgewiesen^[4].

Reaktion (4) erwies sich als besonders nützlich zum Studium elektrophiler Substitutionen an aromatischen Substraten in der Gasphase. Typisch für Reaktionen in der Gasphase sind die sehr geringe Selektivität bei den Substraten und die nachweisbare Stellungsselektivität, wie sich bei Untersuchungen vergleichbarer gasförmiger Reagentien ergab. Dies läßt vermuten, daß die Reaktionsmechanismen in der Gasphase und in Lösung sich beträchtlich unterscheiden.

[1] Massenspektrometrische Untersuchungen dieses Prozesses s. S. Wexler: *Actions Chimiques et Biochimiques des Radiations*. Masson, Paris, Bd. 8, S. 110.

[2] F. Cacace, *Advan. Phys. Org. Chem.* 8, 79 (1970), und dort zit. Lit.

[3] S. A. Olah, G. Klopman u. R. H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3261 (1969).

[4] F. Cacace, A. Guarino u. M. Speranza, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1088 (1971).

Gerichtete Verbundwerkstoffe (composites), hergestellt durch Feststoff-Umwandlungen

Von F. M. A. Carpay^[*]

Unter Verwendung der gleichen Experimentiertechniken wie bei gerichteter eutektischer Erstarrung gelang es uns, eutektoidische Entmischungen und zelluläre Ausschei-

[*] Dr. F. M. A. Carpay
Philips Research Laboratories
Eindhoven (Niederlande)

dungen gerichtet verlaufen zu lassen. Durch Richten des Wärmestroms während der Abkühlung – beispielsweise durch mechanisches Bewegen durch einen Temperaturgradienten – kann man die Umwandlung gerichtet vonstatten gehen lassen. Die resultierenden Lamellenstrukturen werden durch Beispiele erläutert: die Eutektide Co₃Si, β-Cu-In, β-Ni-In, β-Cu-Al sowie die Ausscheidung von Sn in Pb. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten treten ungerichtete Strukturen auf. Die Lamellenabstände, die bei einer diskontinuierlichen Feststoff-Umwandlung auftreten, erweisen sich – vergleichbare Ziehgeschwindigkeiten vorausgesetzt – durchschnittlich um einen Faktor 10 kleiner als bei gerichteter eutektischer Erstarrung. Die Größenordnung des Lamellenabstandes liegt zwischen 0,1 und 1 μm. Auch die Beziehung zwischen Lamellenabstand λ und Ziehgeschwindigkeit R ist anders als bei den Eutektika. Experimentell finden wir bei den Eutektiden Co₃Si und β-Ni-In: λ⁴R = konstant. Diese Beziehung wird näher erläutert.

Zur Cyclisierung cyanäthylierter aliphatischer Ketone

Von Martin Cherubim (Vortr.) und Faisal Abo Dagga^[*]

Ketone mit CH-Gruppierungen in α-Stellung zur Keto-Gruppe können in Gegenwart geeigneter Katalysatoren cyanäthylt werden, wobei ein- und mehrfach substituierte Ketonderivate entstehen. Diäthylketon bildet vorwiegend ein monocyanäthyltes und zwei stellungsisomere dicyanäthylte Ketonderivate. Unter geeigneten Bedingungen wird das eine Stellungsisomere, das 2,2-Bis(β-cyanäthyl)-3-pentanon, zum 5-Amino-2-(β-cyanäthyl)-2,6-dimethyl-5-cyclohexen-1-on cyclisiert. Eine solche Cyclisierung wurde auch bei anderen cyanäthylten Ketonen mit noch freien CH₂- oder CH₃-Gruppen in Nachbarschaft zur Keto-Gruppe durchgeführt, so beim 2-(β-Cyanäthyl)-3-pentanon, beim 3,3-Bis(β-cyanäthyl)-2-butanon und beim 1,1,1-Tris(β-cyanäthyl)-2-propanon. Aus 3,3-Bis(β-cyanäthyl)-2-butanon konnte darüber hinaus auch eine bicyclische Verbindung gewonnen werden.

Zwischen den Isomeren mit Ketimin- und Enaminstruktur besteht ein Tautomerengleichgewicht. Durch Cyclisierung mono-cyanäthylter Ketone und Hydrolyse des Enamins erhält man Dihydroresorcin oder seine Derivate.

Durch Verseifung von 5-Amino-2-(β-cyanäthyl)-2,6-dimethyl-5-cyclohexen-1-on und entsprechend durch alkalische Behandlung von 2,2-Bis(β-cyanäthyl)-3-pentanon gelangt man zum 2-(β-Carboxyäthyl)-5-hydroxy-2,6-dimethyl-5-cyclohexen-1-on. Entsprechend reagieren auch andere cyanäthylte Ketone und deren Cyclisierungsprodukte.

[*] Dr. M. Cherubim und Dr. F. Abo Dagga
Deutsche Texaco AG
413 Moers-Meerbeck, Postfach 101

Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in Polyamid 6 nach einem Lösefraktionierverfahren

Von Hans Craubner^[*]

Es wird über die Anwendung einer neuen Lösefraktionierapparatur zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in Polyamid 6 (PA 6) berichtet.

[*] Anschrift: Dr. H. Craubner
Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung
5 Köln 30