

Abb. 2. Abweichung von der Planarität des zentralen sechsgliedrigen Ringes (maßstabgetreu).

eine Intensität kleiner als den dreifachen mittleren Fehler hatten^[14].

Das in spezieller Lage in der Zelle befindliche Brom – eindeutig aus der Patterson-Synthese bestimmt – ergab nach der Schweratom-Methode in einer dreidimensionalen Fourier-Synthese eine – durch vorgetäuschte Symmetrie bedingte – Vervielfachung der C- und O-Lagen, die aber aufgrund der vermuteten Gestalt der Moleküle eindeutig zugeordnet werden konnten.

Abb. 2 zeigt, daß der sechsgliedrige Ring fast planar ist. C2 und C6 ragen etwas aus der mittleren Ebene durch die sechs C-Atome heraus. Diese Abweichung von der Planarität liegt außerhalb der Fehlergrenze.

Die Winkel zwischen der „mittleren Ebene“ des Sechsrings und den Dreiringen C1-C7-C8 und C3-C4-C5 betragen 75.28 bzw. 77.25°; der Unterschied liegt im Fehlerbereich.

Die Winkel C2-C1-Br, C7-C1-Br und C8-C1-Br betragen 113.1, 117.5 bzw. 117.3° ($\pm 1.1^\circ$).

Die kleinen, aber signifikanten Unterschiede der Winkel der Sauerstoffatome O1 und O2 gegenüber ihren im Sechsring liegenden C-Atomen könnten durch intra- bzw. intermolekulare sterische Effekte der großen Bromatome erklärt werden (Abb. 1).

Eingegangen am 13. August 1971 [Z 545]

- [1] A. Yogeve, J. Heller u. A. S. Dreiding, *Chimia* 23, 411 (1969).
- [2] Die Untersuchung der UV-Spektren und die Berechnungen werden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel durchgeführt.
- [3] J.-P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 357.
- [4] W. A. Bernett, *J. Chem. Educ.* 44, 17 (1967).
- [5] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949); R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3819.
- [6] E. M. Kosower u. M. Ito, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1962, 25; W. G. Dauben u. G. H. Berezin, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3449 (1967); M. J. Jorgenson u. T. Leung, *ibid.* 90, 3769 (1968).
- [7] H. Gerding u. F. A. Haak, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 68, 293 (1949); E. W. Garbisch jr. u. M. G. Griffith, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3590 (1968); R. J. Jandacek u. S. H. Simonsen, *ibid.* 91, 6663 (1969); W. D. Kumler, R. Boikess, P. Bruck u. S. Winstein, *ibid.* 86, 3126 (1964); M. Mühlstädt, H. van Phiet, J. Graefe u. H. Frischleder, *Tetrahedron* 24, 6075 (1968); H. Frischleder, J. Graefe, H. van Phiet u. M. Mühlstädt, *ibid.* 25, 2081 (1969).
- [8] G. Reck, *Tetrahedron* 26, 599 (1970).
- [9] Wir danken P. Bircher u. T. Winkler für die Messung des Dipolmomentes von (2).
- [10] G. I. Glover, R. B. Smith u. H. Rapoport, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2003 (1965).
- [11] A. Marquet, M. Dvolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlok, C. Ouannes u. J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 1822.
- [12] J. Heller, A. Yogeve u. A. S. Dreiding, noch unveröffentlicht.
- [13] Vollständige Publikation: R. Grieb u. A. Niggli, in Vorbereitung.
- [14] Nach anisotroper Verfeinerung $R = 0.072$.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neues zur Hydroformylierungsreaktion

Von Jürgen Falbe^[*]

Die katalytische Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden wurde schon 1938 von O. Roelen (Ruhrchemie) entdeckt. Sie ist unter der Bezeichnung Hydroformylierung, Oxo-Synthese oder Roelen-Reaktion bekannt geworden. Die Entwicklung der Petrochemie, durch die niedere Olefine in ausreichenden Mengen kostengünstig verfügbar wurden, brachte die Basis für die weltweite Anwendung der Oxo-Synthese in großen Produktionsanlagen. Die Weltjahreskapazität für Oxo-Produkte betrug 1970 ca. $2.7 \cdot 10^6$ t.

Die primär erhaltenen Aldehyde werden durch Hydrierung in Alkohole überführt, die überwiegend als Lösungsmittel und als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Weichmachern und Waschmitteln eingesetzt werden. Ca. 80% der Kapazitäten werden zur Umsetzung von Propylen zu Butyraldehyden eingesetzt.

Allerdings werden nur ca. zwei Drittel des Propylens in den erwünschten n-Butyraldehyd umgewandelt, den Rest bilden iso-Butyraldehyd sowie andere Neben- und Folgeprodukte. Die Ursachen der Nebenproduktbildung wurden untersucht und mechanistisch gedeutet. Um die Selektivität der Umsetzung zu verbessern, wurde das als Katalysator wirksame Tetracarbonylhydridokobalt durch Ersatz komplexgebundenen Kohlenmonoxids durch Verbindungen des dreiwertigen Phosphors modifiziert. Bei Einsatz von Phosphanen^[1] wurde die Bildung des iso-Butyraldehyds und einiger höhersiedender Verbindungen zwar zurückgedrängt, dafür jedoch die Hydrierung des Olefins zum Paraffin gefördert. Von Ruhrchemie untersuchte Diphosphacyclopentenone^[2] vermindern die Bildung von höhersiedenden Verbindungen, Estern und Alkoholen und steigern die Ausbeute an n-Butyraldehyd, setzen jedoch den Anteil des iso-Butyraldehyds nicht herab. Beide modifizierten Katalysatorsysteme erfordern höhere Katalysatorkosten als das herkömmliche Verfahren, was die bessere Selektivität wirtschaftlich wieder aufhebt.

Es wurden deshalb Versuche durchgeführt, iso-Butyraldehyd in Produkte zu spalten, die in der Oxo-Synthese wieder verwendet werden können. Durch partielle Oxi-

[*] Dr. J. Falbe
Ruhrchemie AG
42 Oberhausen-Holten, Postfach 35

tion oder durch „Steam reforming“ läßt sich daraus Synthesegas herstellen, das in Oxo-Anlagen verwendet werden kann^[3]. Iso-Butyraldehyd kann auch an Festbett-Edelmetallkatalysatoren bei 250–350°C in Propylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff gespalten werden^[4] (Umkehr der Oxo-Synthese). Die Reaktionsprodukte lassen sich in die Oxo-Synthese zurückführen. Dieses Verfahren wurde im halbertechnischen Maßstab ausgearbeitet.

[GDCh-Ortsverband Marl-Hüls, am 22. Dezember 1971 in Marl]
[VB 330]

[1] L. G. Cannell, L. M. Slauch u. R. D. Mullineaux, DAS 1186455 (1960), Shell.

[2] J. Falbe, H. Tummes, J. Weber u. W. Weisheit, Tetrahedron 27, 3603 (1971).

[3] J. Falbe u. D. Hahn, DBP 1809727 (1968), Ruhrchemie; F. Schnur, J. Falbe, E. Prött u. D. Hahn, DAS 1767261 (1968), Ruhrchemie.

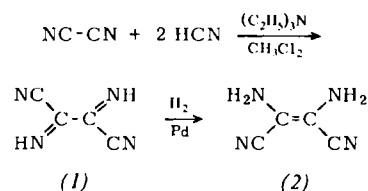
[4] J. Falbe, H. Tummes u. D. Hahn, Angew. Chem. 82, 181 (1970); Angew. Chem. Internat. Edit. 9, 169 (1970); Oil Gas J. vom 23. Nov. 1970, S. 59.

Zur Chemie der Cyanwasserstoffsäure: Synthese von Diiminosuccinnitril^[1]

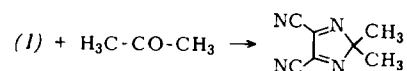
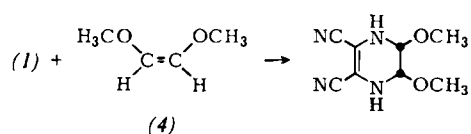
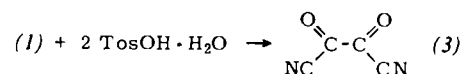
Von Owen W. Webster^[*]

Durch basen-katalysierte Addition von Cyanwasserstoffsäure an Dicyan bei niedriger Temperatur entsteht in hoher Ausbeute Diiminosuccinnitril (1).

[*] Dr. O. W. Webster
E. I. Du Pont de Nemours and Company, Central Research
Department, Experimental Station
Wilmington, Delaware 19898 (USA)



Diiminosuccinnitril (1), eine weiße, kristalline, luftbeständige Verbindung, läßt sich leicht zu Diaminomaleinsäurenitril (2) reduzieren, dem bekannten HCN-Tetrameren. (1) ergibt bei vorsichtiger Hydrolyse Oxalylcyanid (3), addiert sich an elektronenreiche Alkene wie (4) zu Dicyan-tetrahydropyrazinen und reagiert mit Ketonen wie Aceton zu Dicyanisoimidazolen.



[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 18. Oktober 1971 in Freiburg] [VB 331]

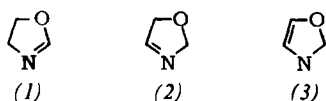
[1] R. W. Begland, A. Cairncross, D. S. Donald, D. R. Hartter, W. A. Sheppard u. O. W. Webster, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4953 (1971).

RUNDSCHAU

Adsorption und kolloidale Eigenschaften radioaktiver Elemente in Spurenkonzentrationen werden von F. Kepák in einer Übersicht behandelt. Bei Spurenkonzentrationen in Lösung spielen Adsorption und Kolloidbildung eine wesentliche Rolle, so daß Methoden der Kolloidchemie bei der Untersuchung im Vordergrund stehen. Der Autor geht u. a. auf Ultrazentrifugation, Ultrafiltration, Ionenaustausch und Adsorption sowie Selbstdiffusion und Dialyse ein. [Adsorption and Colloidal Properties of Radioactive Elements in Trace Concentrations. Chem. Rev. 71, 357–369 (1971); 170 Zitate]

[Rd 452 –M]

Eine Übersicht der Chemie der Oxazoline von 1949–1969 bringt J. A. Frump. Der Oxazolin-Ring, vor allem die 2-Oxazolin-Struktur (1), erlaubt den Aufbau einer großen Zahl von Derivaten, die vielseitiges Interesse beanspruchen. Behandelt werden die Herstellung von (1) aus Aminoalkoholen, Amiden, Halogenamiden, Aziridinen, Epoxi-



den und Grignard-Reagentien sowie durch Einwirkung von SOCl_2 auf Hydroxyamide. Halogen-, Vinyl-, Amino-, Mercapto- und Alkoxycarbonyl-oxazoline sowie mit Chloramphenicol und mit Threonin verwandte Oxazoline werden eingehend besprochen. Auch 3-Oxazoline (2) und 4-Oxazoline (3) können dargestellt werden. Außer auf stereochemische Probleme und auf die Reaktionen gehen die Autoren auf die technischen Anwendungen ein, u. a. als Schutzüberzüge, oberflächenaktive Agentien, Treibstoff- und Schmiermitteladditive, Korrosionsinhibitoren, Textilhilfsmittel, Pharmazeutika, Klebstoffe und Binder. [Oxazolines. Their Preparation, Reactions, and Applications. Chem. Rev. 71, 483–505 (1971); 398 Zitate]

[Rd 453 –M]

Fragen der Funktion des Schwefels in lebenden Organismen behandelt Z. M. Bacq in einer Übersicht. Der lebensnotwendige Schwefel wird in zahlreichen Formen – vom Sulfat-Ion bis zu Mercapto-Gruppen in Aminosäuren und Coenzymen – verwertet. In Meerwasser und Boden ist Schwefel als SO_4^{2-} verfügbar, das als Schwefelquelle für die Synthese der schwefelhaltigen Aminosäuren der Proteine dient. – Besprochen werden außer der Verwertung von Schwefel durch Pflanzen und Tiere die allgemeine bio-