

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

**Some Physical Properties of *n*- and *sec*-Butyllithium\***

We wish to report the isolation of *n*- and *sec*-butyllithium and the determination of a few of their physical properties. The pure compounds may be used as primary standards in the evaluation of analytical methods for the determination of carbon-lithium linkages.

Recently M. WEINER *et al.* reported the isolation of *tert*-butyllithium<sup>1</sup> as a solid crystalline material. The only other reference to the isolation of any of the isomers of butyllithium is the work of K. ZIEGLER and H. G. GELLERT<sup>2</sup>. They found *n*-butyllithium to be a thick oily liquid. They subsequently distilled this material at

80 to 90°C in a vacuum of approximately 10<sup>-4</sup> mm Hg. The authors estimated the compound's purity after distillation to be about 97 to 98%. They found the density of the liquid *n*-butyllithium to be 0.77 gram/cc at room temperature.

In our laboratory, *n*- and *sec*-butyllithium were prepared as solutions in pre-purified *n*-pentane by the

\* Received February 17, 1964.

<sup>1</sup> M. WEINER, G. VOGEL and R. WEST, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 654-8.

<sup>2</sup> K. ZIEGLER and H. G. GELLERT, *Ann. Chem.* 567 (1950) 179.

reaction of their respective chlorides with lithium metal. Special precautions were taken to obtain products as free of impurities as possible. A vacuum distillation procedure was used to remove the solvent. We have found *n*-butyllithium and *sec*-butyllithium to be colorless to pale yellow, oily liquids.

The *n*-butyllithium, as isolated, was found to be 99.2% pure. Viscosity and density measurements were made on this compound. The viscosity was found to be 34.6 cp at 25.0°C ± 0.1 (average of 16 determinations) and 119.7 cp at 0.1°C (average of 6 determinations). The density was found to be 0.765 gram/cc at 25°C. This density and the densities of various concentrations of *n*-butyllithium in pure *n*-heptane are given in Table I.

Table 1. *n*-butyllithium-concentration vs. density

Concentration in moles/liter by active alkyl		Density gram/cc at 25°C
	by total base	
—	11.86 <sup>a</sup>	0.765
—	10.35 <sup>b</sup>	0.755
—	9.15 <sup>b</sup>	0.747
—	7.31 <sup>b</sup>	0.733
5.46	5.49 <sup>b</sup>	0.719
3.67	3.68 <sup>b</sup>	0.705
2.59	2.60 <sup>b</sup>	0.697

a) Undiluted *n*-butyllithium.

b) Solution of *n*-butyllithium in dried Phillips «Pure» grade *n*-heptane.

In an attempt to determine its melting point, the *n*-butyllithium was cooled to -76°C for one hour with mechanical agitation. The only result was a great increase in viscosity with no sign of crystallization.

The *sec*-butyllithium was found to be 98.6% pure. Its viscosity was found to be 20.1 cp (average of 25 determinations) at 25.4°C. Its density was found to be 0.783 gram/cc at 25°C. This density and the densities of various concentrations of *sec*-butyllithium in pure *n*-heptane are listed in Table II. This compound was

Table 2. *sec*-butyllithium-concentration vs. density

Concentration in moles/liter by active alkyl		Density grams/cc at 25°C
	by total base	
—	12.05 <sup>a</sup>	0.783
—	12.06 <sup>a</sup>	0.783
—	11.34 <sup>b</sup>	0.776
—	11.00 <sup>b</sup>	0.774
—	8.72 <sup>b</sup>	0.752
6.91	6.98 <sup>b</sup>	0.737
6.12	6.15 <sup>b</sup>	0.728
3.58	3.63 <sup>b</sup>	0.708

a) Undiluted *sec*-butyllithium.

b) Solutions of *sec*-butyllithium in dried Phillips «Pure» grade *n*-heptane.

also cooled to -76°C with mechanical agitation for three hours. Here also, only a great increase in viscosity was observed with no sign of crystallization.

All concentrations of these compounds were determined by total base and, wherever possible, by active alkyl analysis. All active alkyl concentrations were determined oxidimetrically using the method of P. F. COLLINS *et al*<sup>3</sup>. The method is not easily adaptable for use at concentrations above 6 molar. The accuracy of the oxidimetric method of analysis is clearly demonstrated by the close correspondence of values with those obtained by total base analysis (see Tables I and II).

When densities are plotted versus concentrations, both compounds exhibit a linear relationship (see Fig. 1).

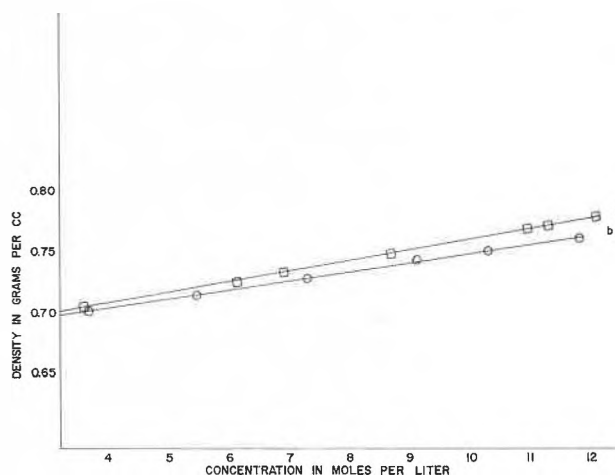


Fig. 1. Plot of *n*- and *sec*-butyllithium concentrations versus their solution densities in pure *n*-heptane

□ = *sec*-butyllithium  
○ = *n*-butyllithium

Exposure of either compound to air did not result in spontaneous ignition. Both compounds can be made to ignite spontaneously when the film that quickly forms on exposure to air is continuously removed.

## Experimental

### A. Preparation of *n*-butyllithium

A weight of 105 grams (15 gram-atoms) of lithium metal in the form of a 30 weight % dispersion in mineral oil was placed in a 5000 ml. resin reaction flask, fitted with a 3 necked glass top and equipped with a stirrer, a 5 micron porosity stainless steel beaker filter, and argon gas inlet. The dispersion was washed 3 times with 1000 ml portions of pure dry *n*-heptane and once with 1000 ml of pure «unsaturate free» *n*-pentane<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> P. F. COLLINS, C. W. KAMIENSKI, D. L. ESMAY, and R. B. ELLESTAD, *Anal. Chem.* 33 (1961) 468.

<sup>4</sup> Phillips «Pure» grade *n*-pentane washed with concentrated sulfuric acid.

A volume of 2500 ml of the purified *n*-pentane was then added as the reaction solvent. The resulting slurry was transferred into a 3-necked 5000 ml round-bottomed flask by the use of two 24/40 standard taper jointed 90° angle glass tubes. The reaction flask was equipped with a condenser, addition funnel (with argon inlet), stirrer and thermometer.

All glassware used in the reaction, filtration and measurements was baked at 110°C for a minimum of 24 hours and was well flushed with argon gas prior to use.

A weight of 630 grams (6.8 moles) of freshly distilled *n*-butyl chloride was then added dropwise, while keeping the reaction temperature between 25° and 30°C. A portion of the reaction slurry was filtered by transferring it to a custom-built filter funnel using the same procedure described above for transferring the lithium metal dispersion. The filtrate was collected in a 1000 ml, 3-necked flask equipped with a «Lew» magnetic stirrer. Analysis of the product solution showed no difference between the active alkyl lithium and total base concentrations. The total chloride content of the solution was found to be less than 0.01%.

The filtered solution of *n*-butyllithium was then slowly heated in an oil bath and solvent removal effected by vacuum distillation. The pressure, which was controlled by the use of a surge vessel, was reduced slowly from 120 mm to less than 1 mm. The pressure was maintained at less than 1 mm at 40°C for 1 hour to insure complete solvent removal. Return to atmospheric pressure was effected by slow passage of argon gas into the system.

### B. Preparation of *sec*-butyllithium

This compound was prepared in the same manner as described for the normal isomer. A weight of 110 g (15.7 gram-atoms) of lithium metal in dispersion form was reacted with 630 g (6.8 moles) of freshly distilled *sec*-butyl chloride.

### C. Viscosity determinations

An Ostwald-Fenske Series 300 viscometer was used for this measurement. The viscometer was calibrated with an 85.0 weight % aqueous glycerol solution having a viscosity of 81.5 cp at 25.0°C<sup>5</sup>.

The 99.2% pure *n*-butyllithium had an average efflux time of 134.9 sec at 25.0°C and 466.7 sec at 0.0 ± 0.1°C in an ice-water bath. The 98.6% pure *sec*-butyllithium had an average efflux time of 76.5 sec at 25.4°C.

### D. Density measurements

The densities of the pure compounds and their solutions were determined in calibrated volumetric flasks.

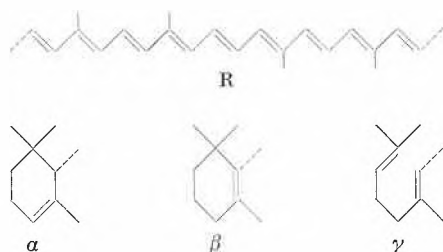
<sup>5</sup> Lange's Handbook of Chemistry, 10th edition, p. 1669.

DENNIS H. LEWIS, WILLIAM S. LEONHARDT,  
and CONRAD W. KAMIENSKI

Ellestad Research Laboratories  
Lithium Corporation of America, Inc.  
Bessemer City (North Carolina, U.S.A.)

## Beitrag zur Dünnschicht-Chromatographie der Carotine\*

Alle sechs Carotine vom Typ C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>, welche sich aus den vier formulierten Bruchstücken zusammensetzen, können auf aktivierten Magnesiumoxydschichten mit Petroläther (Kp. 90 bis 110°C)-Benzol (50 + 50) voneinander getrennt werden. Zur noch deutlicheren Trennung von ε-, α- und β-Carotin eignet sich das Fließmittelgemisch 90 + 10 und von δ-, γ-Carotin und Lycopin jenes mit 10 + 90 Volumenteilen Petroläther-Benzol. Bei Mengen von über 10 μg neigen besonders die langsamer wandernden Carotine zur Schweifbildung. Die Adsorptionsaffinität der Verbindungen nimmt bei dieser Chromatographie in der Reihenfolge α-, β-, γ-Struktur zu.



In einem größeren Zusammenhang soll über die physiko-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen berichtet werden.

\* Eingegangen am 29. Februar 1964.

### R<sub>f</sub> × 100-Richtwerte der reinen all-*trans*-Carotine

Struktur / Carotin	Schicht: aktiviertes Magnesiumoxyd**		
	Fließmittel: Petroläther (90–110°C)-Benzol		
	90 + 10	50 + 50	10 + 90
α + R + α ε-Carotin	47	70	84
α + R + β α-Carotin	26	66	80
β + R + β β-Carotin	11	49	74
α + R + γ δ-Carotin	0	20	55
β + R + γ γ-Carotin	0	11	41
γ + R + γ Lycopin	0	0–2	13

Herstellung der Schichten<sup>1</sup> und Technik: 10 g Magnesiumoxyd\*\* + 100 ml dest. Wasser während 2 min intensiv mischen; Streichgeräteinstellung 0,3 mm; Schichten 30 min an der Luft bei RT trocknen, dann 1 h bei 120°C aktivieren. Nach Abkühlen der Platten Substanzen in Methylenchlorid gelöst auftragen und sofort chromatographieren (Trennkammer [KS]<sup>1</sup>, Steighöhe 10 cm, Laufzeit etwa 60 min).

\*\* «Darlington» light magnesium oxide B.P. grade, The Chemical & Insulating Co. Ltd., Darlington Co., Durham (England). Vertretung in der Schweiz: R. Haeblerlin & Co., Spielwiesenstraße 9, Zürich.

<sup>1</sup> E. STAHL, Dünnschicht-Chromatographie, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962, S. 7. und 19.

H. R. BOLLIGER, A. KÖNIG und  
U. SCHWIETER



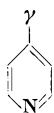
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

## Über die Adsorptionsaffinität von Pyridinverbindungen\*

Wie BROCKMANN und VOLPERS zeigen konnten<sup>1</sup>, wird die Adsorptionsaffinität aromatischer Ringsysteme durch Substituenten gesetzmäßig verändert. Sie faßten ihre Untersuchungsergebnisse in Regeln zusammen, die auch für die Dünnschichtchromatographie gelten, wenn anorganische Adsorbentien wie Kieselgel oder Aluminiumoxyd zum Bereiten der Schichten verwendet werden. Eine dieser Regeln bezieht sich auf Monosubstitutionsprodukte und besagt, daß die Substituenten  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{Hal}$  in der aufgeschriebenen Reihenfolge eine Abnahme der Adsorption bewirken.

Während sich die Reihenfolge der funktionellen Gruppen bei  $\alpha$ -substituierten Pyridinen nur geringfügig von derjenigen bei Aromaten unterscheidet, treten deutliche Abweichungen bei der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Substitution auf. Besondere Beachtung verdient das unterschiedliche Verhalten der Hydroxy-pyridine und der Pyridin-carbinole. Das *para*-Hydroxy-pyridin bleibt beim Chromatographieren am Startpunkt zurück und übertrifft damit die Adsorptionsaffinität der Pyridin-carbonsäuren, welche nur wenig über die Startlinie hinauswandern und unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht getrennt werden.

Tabelle 1

Stellung der Substituenten	Fließmittel	Reihenfolge abnehmender Adsorption
	A	$-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{Hal}$
	E	$-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{Hal}$
	A	$-\text{COOH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{Hal}$
	E	$-\text{COOH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{Hal}$
	A	$-\text{OH}$ , $-\text{COOH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$
	E	$-\text{OH}$ , $-\text{COOH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$

A = Aceton E = Essigsäureäthylester

Wie wir bei dünn-schichtchromatographischen Trennungen heterozyklischer Stickstoffverbindungen feststellen konnten, unterscheiden sich die drei Isomeren eines monosubstituierten Pyridins vielfach in ihren  $R_f$ -Werten und lassen sich voneinander trennen. Das veranlaßte uns, das Adsorptionsverhalten von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -substituierten Pyridinen vergleichend zu untersuchen. Die dabei erhaltenen Adsorptions-Affinitätsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; sie erweitern die von BROCKMANN für Aromaten aufgestellte Regel auf heterozyklische Verbindungen der Pyridinreihe.

Die Chromatographie wurde an Schichten aus Kieselgel G (Merck AG) durchgeführt. Als Fließmittel dienten Aceton und Essigsäureäthylester, und es ergab sich mit beiden ein übereinstimmender Verlauf der Adsorptionsreihen, wenn man von dem Platzwechsel der Methyl- und Aldehydgruppe in *meta*-Stellung absieht, da hier die Unterschiede der  $R_f$ -Werte innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 0,02 R_f$ ) liegen. Wir werden an anderer Stelle noch ausführlich über Einzelheiten der Versuchsdurchführung berichten.

HANS-JOACHIM PETROWITZ

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

\* Eingegangen am 6. März 1964.

<sup>1</sup> H. BROCKMANN und F. VOLPERS, *Chem. Ber.* 82 (1949) 95-104.

## Eine einfache Darstellung von reinem Kohlenstofftetrafluorid\*

$\text{CF}_4$  ist eine sehr nützliche Substanz zur Füllung von Dampfdruckthermometern nach A. STOCK<sup>1</sup> für den Temperaturbereich von  $-180$  bis  $-128^\circ\text{C}$  z. B. in mit

flüssigem Stickstoff gekühlten Pentanbädern<sup>2</sup>. Das hochreine dazu erforderliche  $\text{CF}_4$  wird nach RUFF und KEIM<sup>3</sup> aus Ruß oder Norit durch direkte Fluorierung

\* Eingegangen am 7. März 1964.

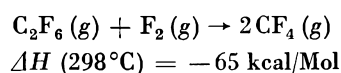
<sup>1</sup> A. STOCK, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, 1933, S. 190.

<sup>2</sup> W. MENZEL und F. MOHRY, *Z. anorg. allg. Chem.* 210 (1933) 256.

<sup>3</sup> O. RUFF und R. KEIM, *Z. anorg. allg. Chem.* 192 (1930) 249, 201 (1931) 255.

im Fluorstrom hergestellt. Dabei entsteht wegen der undefinierten Natur des Ausgangsmaterials eine große Zahl von Nebenprodukten, die eine mühsame Aufarbeitung notwendig machen. Auch die Fluorierung von CO nach KWASNIK<sup>4</sup> ergibt COF<sub>2</sub> und andere Nebenprodukte.

Jeder Fluorchemiker verfügt über Teflonabfälle. Teflon wird bereits bei 120°C von F<sub>2</sub> langsam angegriffen, wie wir jeweils nach mehreren Monaten Betrieb an der Anodenisolation unserer Fluorzelle<sup>5</sup> beobachten konnten. Lässt man F<sub>2</sub> aus einem Teflonrohr in die Luft austreten, so kann man an der Mündung eine prächtige, grünesäumte blaue Flamme anzünden, in der Teflon mit F<sub>2</sub> zu CF<sub>4</sub> verbrennt: Für die Fluorierung einer C-C-Bindung ist die Enthalpieänderung der folgenden Reaktion zu entnehmen:



Diese Reaktion haben wir in der folgenden Weise zur CF<sub>4</sub>-Darstellung verwendet. Teflondrehspäne werden locker in ein vorfluoriertes Pyrexrohr gepackt, an das

<sup>4</sup> W. KWASNIK, *FIAT Rev.* 23 (1949) 168.

<sup>5</sup> E. SCHUMACHER und M. SCHAEFER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 144.

nach einer Abschmelzstelle eine Kühlfalle in flüssigem Sauerstoff angeschmolzen ist. Dieser Teil wird anstelle des Reaktors R in unsere Fluorapparatur<sup>5</sup> mit Glas-Kupfer-Einschmelzungen eingesetzt. Nun leitet man einen von HF und O<sub>2</sub> befreiten F<sub>2</sub>-Strom über die Teflonspäne und zündet durch gelindes Erwärmen von außen am Anfang der Spanschicht. Mit weißlicher Flamme verbrennen dann die Späne praktisch ohne Rückstand. Die Reaktion lässt sich durch Kontrolle des F<sub>2</sub>-Stroms bequem steuern. In der Kühlfalle sammeln sich CF<sub>4</sub> und höhere Fluorkohlenstoffe. Der Anteil der letzteren hängt von der Fluorierungstemperatur ab. Um möglichst viel CF<sub>4</sub> zu erhalten, füllen wir in die zweite Hälfte des Pyrexrohres Reinnickelspäne, die auf über 500°C aufgeheizt werden. An diesen tritt im F<sub>2</sub>-Strom eine Nachverbrennung der flüchtigen Fluorkohlenstoffe zu CF<sub>4</sub> ein. Nach Abschmelzen der Kühlfalle wird bei flüssiger O<sub>2</sub>-Temperatur zuerst mit der Wasserstrahlpumpe, danach mit der Ölpumpe gelöstes F<sub>2</sub> abgesaugt. Schließlich destilliert man das CF<sub>4</sub> daraus in eine Teflonkühlfalle. Nach zweimaliger Destillation ist das Gas tripunktskonstant und kann zur Füllung von Dampfdruckthermometern verwendet werden.

E. SCHUMACHER und TH. STALDER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des éléments par spectrométrie gamma, après activation neutronique\*

### I. Introduction

En relation avec les analyses par activation neutronique que nous effectuons dans nos laboratoires, nous avons été amenés à mettre au point des méthodes permettant d'une part l'étude des interférences dues aux éléments accompagnant, dans un échantillon à analyser, l'élément à doser et activé en même temps que lui et d'autre part la détermination rapide et précise des limites de dosage des éléments par activation. Ces problèmes ont été résolus au moyen de représentations nomographiques.

### II. Formule de l'activation

La formule classique (1) de l'activation telle que nous la trouvons en général et qui permet de déterminer le nombre de désintégrations par seconde dû à un radioisotope formé dans des conditions bien déterminées d'activation:

$$(1) \quad A_t = \Phi \cdot \sigma \cdot \frac{p \cdot 0,602 \cdot \alpha}{M} \cdot (1 - e^{-0,693 t/T})$$

s'avère être incomplète lorsqu'il s'agit de déterminer le nombre d'impulsions représenté par la surface d'un

\* Communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Fribourg le 22 février 1964.

photopic obtenu après enregistrement du spectre d'énergie gamma.

En effet, cette formule ne tient pas compte de certains facteurs et notamment du rendement de l'émission, une désintégration n'étant pas nécessairement suivie d'une émission gamma. Le nombre d'impulsions mesuré dépend également du rendement du détecteur, c'est-à-dire du rendement avec lequel un scintillateur transforme le photon gamma incident en une scintillation dont l'intensité doit être proportionnelle à son énergie. Ce rendement varie avec les dimensions, dans le cas particulier, du cristal de NaI (TI) et avec la position de la source radioactive. Enfin, lors du dosage des éléments basé sur la formation de radioisotopes de courte période, il est indispensable de faire intervenir le facteur de décroissance.

La connaissance de tous ces facteurs nous permet d'établir une formule générale (2) au moyen de laquelle il est alors possible de déterminer le nombre d'impulsions réel enregistré sur un photopic.

$f_E$  est une constante pour un rayonnement gamma émis par un radioisotope donné, sa valeur peut être déterminée sans difficulté, on la nommera: activité relative de saturation.  $f_S$  représente le facteur de saturation et  $f_D$  le facteur de décroissance.

$$(2) \quad N_{E(t')} = \underbrace{\frac{\sigma \cdot \alpha \cdot \varepsilon}{M}}_{f_E} \cdot \kappa \cdot \Phi \cdot 0,602 \cdot \underbrace{(1 - e^{-0,693 t/T})}_{f_S} \cdot \underbrace{(e^{-0,693 t'/T})}_{f_D}$$

$N_{E(t')}$  = nombre d'impulsions enregistré sur le photopic correspondant à une énergie ( $E$ ) d'un rayonnement gamma émis par le radioisotope formé (ips/g)

$\sigma$  = section efficace d'activation de l'isotope activé (barns) pour la réaction ( $n, \gamma$ )

$\alpha$  = abondance isotopique de l'isotope activé

$\varepsilon$  = rendement de l'émission gamma d'énergie  $E$ , caractérisant le radioisotope formé

$M$  = poids atomique de l'élément considéré

$\kappa$  = rendement du scintillateur pour l'énergie ( $E$ ) du rayonnement gamma considéré

$\Phi$  = flux de neutrons thermiques

$T$  = période du radioisotope formé (même unité que  $t$  et  $t'$ )

$t$  = temps d'activation (même unité que  $T$  et  $t'$ )

$t'$  = temps de décroissance (même unité que  $T$  et  $t$ )

### III. Détermination nomographique des interférences

En nous basant sur les trois termes  $f_E$ ,  $f_S$  et  $f_D$  de la formule (2) nous avons construit un premier nomogramme permettant la détermination rapide des éléments qui seront à considérer comme gênants lors d'un dosage et de se rendre compte de l'importance de l'interférence due à chacun d'eux. Posons:

$$n_R = f_E \cdot f_S \cdot f_D$$

$n_R$  représentant le nombre relatif d'impulsions, il nous est possible d'établir nomographiquement une relation entre ces quatre variables ( $n_R$ ,  $f_E$ ,  $f_S$  et  $f_D$ ). Nous nous sommes basés sur le principe de construction des abaques cartésiens superposés.

Sur un diagramme ( $G$ ), nous représentons par des points les positions que prennent les radioisotopes en fonction de leur période, inscrite sur l'axe des abscisses et de la valeur du terme  $f_E$ , inscrit sur l'axe des ordonnées. La valeur du terme  $f_E$  choisie pour chaque radioisotope correspond au rayonnement gamma pour lequel le rendement de l'émission ( $\varepsilon$ ) est le plus grand. Sur un premier transparent (papier à l'acétate) nous reproduisons la courbe d'activation ( $A$ ) obtenue en portant sur l'axe des ordonnées les valeurs du facteur de saturation ( $f_S$ ) et sur l'axe des abscisses les valeurs correspondantes du rapport temps d'activation sur période ( $t/T$ ). Sur un second transparent, nous reproduisons la courbe de décroissance ( $D$ ) en portant sur l'axe des ordonnées les valeurs du facteur de décroissance ( $f_D$ ) et sur l'axe des abscisses le rapport temps de décroissance sur période ( $t'/T$ ). Le module des échelles logarithmiques doit être identique pour les trois représentations.

En superposant les deux transparents ( $A$  et  $B$ ) au diagramme ( $G$ ) et en les déplaçant dans des conditions bien établies, il nous est possible de déterminer sans difficulté et rapidement les radioisotopes susceptibles (à poids égal des éléments activés) de présenter sur le photopic, correspondant à l'énergie du rayonnement gamma considéré, un nombre d'impulsions plus grand,

égal ou plus petit que celui obtenu sur le photopic du radioisotope formé par activation de l'élément à doser et ceci pour un temps d'activation et de désintégration donné. La valeur du nombre relatif d'impulsions ( $n_R$ ) peut être lue directement, pour chaque radioisotope, sur l'axe des abscisses du diagramme ( $G$ ).

### IV. Détermination nomographique des limites de dosage

En considérant tous les termes de l'équation (2), il nous est possible de construire un second nomogramme au moyen duquel nous pourrions déterminer rapidement et avec une bonne précision soit le nombre d'impulsions par seconde obtenu par gramme d'élément irradié (cps/g) soit le nombre de gramme de l'élément nécessaire pour obtenir une impulsion par seconde (g/cps). Ce nomogramme est une combinaison de diagrammes et d'abaques à points alignés. Etant donné le grand nombre de variables, un seul abaque est insuffisant puisqu'il ne peut résoudre qu'une équation entre trois variables. Nous avons donc construit des abaques successifs à échelles parallèles en utilisant des variables auxiliaires.

Nous ne citerons ici que le principe suivant lequel nous avons décomposé l'équation (2):

$$N_{E(t')} = f_S \cdot f_D \cdot f_E \cdot 0,602 \cdot \kappa \cdot \Phi$$

Posons:

$$f_S \cdot f_D = a_1$$

$$a_1 \cdot f_E \cdot 0,602 = a_2$$

$$\kappa \cdot \Phi = a_3$$

$$a_2 \cdot a_3 = N_{E(t')}$$

$a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  étant des variables auxiliaires et servant uniquement de supports intermédiaires, leurs échelles ne seront pas nécessairement graduées. Chacune des quatre relations précédentes peut se représenter par un abaque à trois échelles logarithmiques parallèles. Ces abaques partiels seront associés par leurs échelles communes pour former un abaque général du type à alignements multiples.

Sur un premier diagramme, nous traçons la courbe d'activation  $A$  ( $f_S$  en fonction de  $t/T$ ) et la courbe de décroissance  $D$  ( $f_D$  en fonction de  $t'/T$ ). Sur un second diagramme nous reproduisons la courbe du rendement du scintillateur ( $\kappa$  en fonction de l'énergie  $E$  du rayon gamma incident). Ces deux diagrammes sont couplés directement à l'abaque général.

Les valeurs de  $N_{E(t')}$  obtenues au moyen de ce nomogramme sont comparables à celles que l'on calcul au moyen de la formule générale (2) et sont très voisines de celles déterminées pratiquement par divers auteurs.

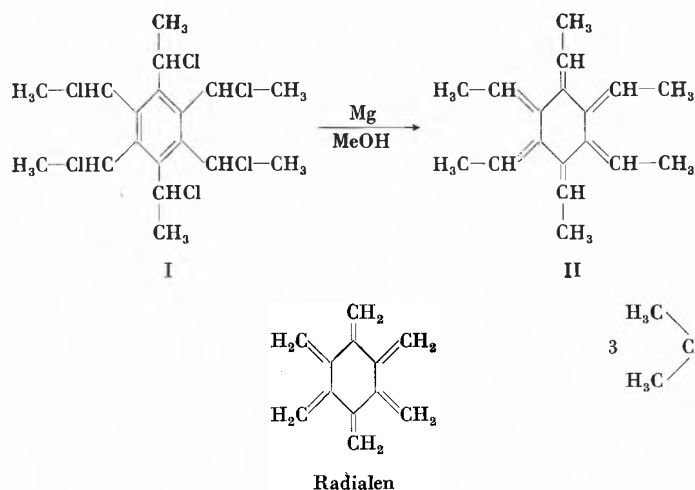
Cette communication est un résumé d'une publication à paraître ultérieurement.

W. HAERDI

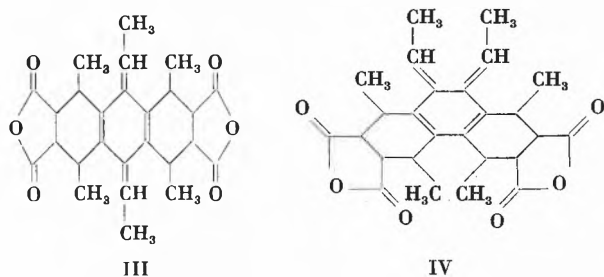
Laboratoires de Chimie Analytique et de Chimie Minérale de l'Université, Ecole de Chimie de Genève

## Über neue Reaktionen der Hexaalkylbenzole\*

Über die Reaktionen der Hexaalkylbenzole war bisher wenig bekannt. Wir haben daher einige Umsetzungen des Hexamethyl- und Hexaäthylbenzols studiert. Bei der Chlorierung von Hexaäthylbenzol in der Hitze tritt nach A. WICK<sup>1</sup> eine Substitution sämtlicher Äthylgruppen unter Bildung von Hexachlorbenzol ein. Die Chlorierung im Licht liefert Hexa- $\alpha$ -chloräthylbenzol (I), das bei der Behandlung mit Magnesium in Methanol anstelle des erwarteten Hexavinylbenzols einen neuen Kohlenwasserstoff C<sub>18</sub>H<sub>24</sub> lieferte, der sich nach dem Kernresonanzspektrum als Hexaäthylidencyclohexan (II) erwies. Dieser Körper erscheint hiermit als Hexamethylderivat des noch unbekanntes Hexamethylencyclohexans, für das der Name Radialen vorgeschlagen wurde.



Entsprechend der Anwesenheit von drei konjugierten Doppelbindungen im Hexamethylradialen, reagiert dieses nach Arbeiten von G. KORMANY<sup>2</sup> mit dienophilen Verbindungen, wie Maleinsäureanhydrid, Benzo- und Naphthochinon, Acrolein, Tetracyanoäthylen usw. Eigenartigerweise treten dabei nur zwei der vorhandenen Doppelbindungssysteme in Reaktion. Für das Umsetzungsprodukt mit Maleinsäureanhydrid von der Formel C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> kommen folgende beiden Formeln (III und IV) in Frage:



Durch Destillation über Natronkalk bei etwa 400°C konnten als Abbauprodukte Anthracen und methylierte Anthracene nachgewiesen werden, so daß damit die lineare Struktur bewiesen ist.

Die Einwirkung von Propylchlorid auf Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid ergab, nach Arbeiten von A. GATI, Hexa-*n*-propylbenzol. Dieses lieferte, ähnlich wie das Hexaäthylbenzol, bei der Bromierung im Licht das Hexa- $\alpha$ -brompropylbenzol, das bei der Dehalogenierung in das Hexaäthylradialen überging. Seine Struktur wurde ebenfalls durch das Kernresonanzspektrum bewiesen.

Durch die zyklisierende Trimerisierung von Diisopropylacetylen (V) konnte das bisher unbekanntes Hexaisopropylbenzol (VI) erhalten werden. Sein Kernresonanzspektrum (Abb. 1) stimmt eindeutig mit dem Erwarteten überein.

Von dem Hexaisopropylbenzol konnten wegen der dichten Packung der Substituenten bisher analoge Derivate noch nicht erhalten werden.

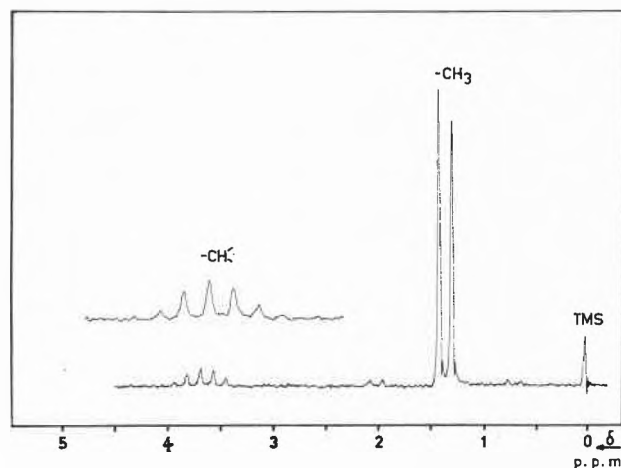
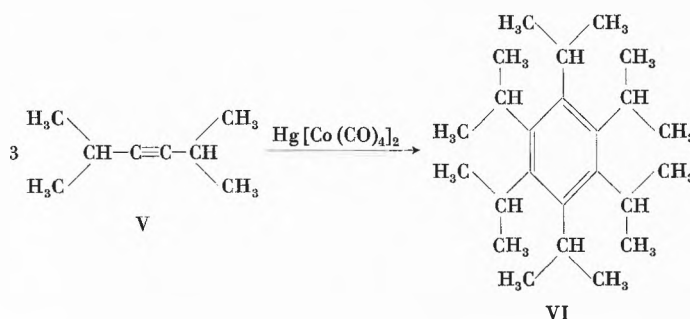


Abb. 1. NMR-Spektrum von Hexaisopropylbenzol

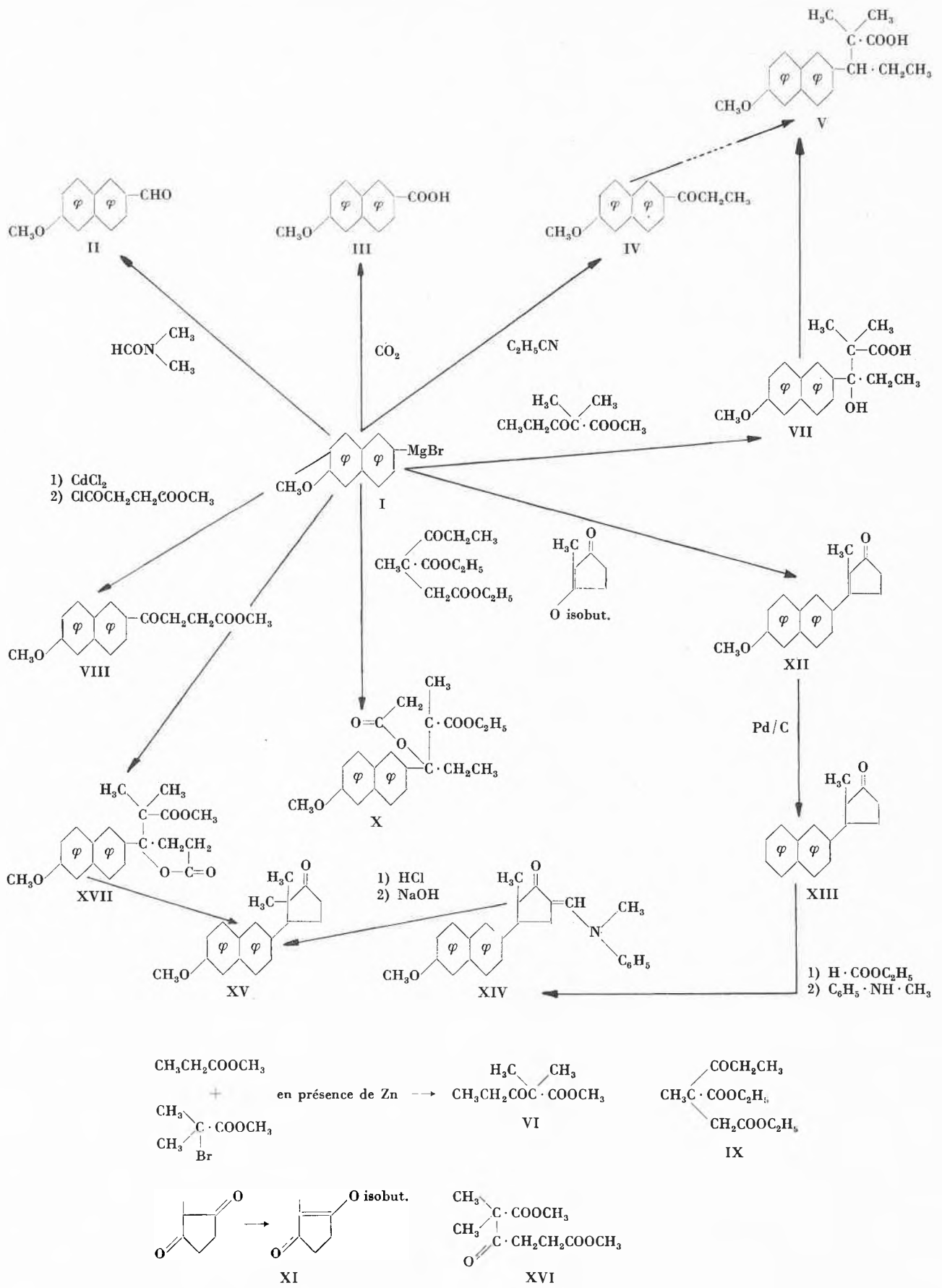
\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. Februar 1964 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg.

<sup>1</sup> *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 19.

<sup>2</sup> *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2533.







Signalons en passant que nous avons repris la synthèse de MUKHERJI, mais nous n'avons pas réussi, malgré plusieurs essais, à retrouver les rendements de cet auteur.

Mis en réaction avec le propionitrile, l'organomagnésien de la bromonéroline nous permet d'obtenir avec en bon rendement la propionylnéroline (IV), produit de départ pour la synthèse de l'acide allénolique de HOREAU et JACQUES<sup>8</sup> (V).

Mais ce même acide allénolique a été préparé par nous d'une autre manière: l'organomagnésien de la bromonéroline réagit très bien avec l' $\alpha$ -propionyl- $\alpha$ -diméthylacétate de méthyle VI. On obtient ainsi un carbinol tertiaire VII qui, en suivant la technique de HOREAU et JACQUES, conduit à l'acide allénolique V.

Rappelons ici que l' $\alpha$ -propionyl  $\alpha$ -diméthylacétate de méthyle est préparé par l'action du  $\alpha$ -bromoisobutyrate de méthyle en présence de zinc sur le propionate de méthyle suivant une méthode générale de préparation des  $\beta$ -cétosters disubstitués que nous avons mise au point<sup>9</sup>.

On peut aussi transformer cet organomagnésien en organocadmien, en ajoutant à sa solution tétrahydrofurannique du chlorure de cadmium. Il est indispensable ensuite de remplacer le tétrahydrofuranne par du benzène, si on veut faire réagir sur l'organocadmien un chlorure d'acide, par exemple le chlorure de  $\beta$ -carbo-méthoxypropionyle. On obtient l'acide  $\beta$ -(méthoxy-6 naphthoyl-2) propionique. L'échange des solvants est indispensable parce que le premier solvant est attaqué par le chlorure d'acide<sup>10</sup>. Le rendement est environ de 25% (VIII).

Nous avons aussi préparé l'acide bisdihydrodoisynolique en utilisant toujours l'organomagnésien de la bromonéroline.

La séquence de la réaction est la suivante: l' $\alpha$ -propionylpropionate d'éthyle, préparé par action d'éthylate de sodium sur le propionate d'éthyle<sup>11</sup>, est condensé avec le bromoacétate d'éthyle (IX). On fait réagir ensuite sur le  $\beta$ -cétostere non énoisable ainsi obtenu le magnésien de la bromonéroline; il se forme directement l'ester paraconique (X), synthétisé par une autre voie par GASTAMBIDE<sup>12</sup>. Après le traitement d'usage, le résidu est cristallisé dans l'oxyde d'isopropyle. Cette lactone X, suivant le schéma de GASTAMBIDE, conduit à l'acide bisdihydrodoisynolique.

Nous avons entrepris ensuite l'étude de la préparation d'autres substances apparentées aux stéroïdes, en utilisant toujours le magnésien de la bromonéroline comme produit de départ.

Nous avons condensé ce magnésien avec une  $\beta$ -dicétone cyclique, aisément accessible depuis quelques an-

nées. Il s'agit de la méthyl-2 cyclopentanedione-1,3 préparée selon SANNIÉ et PANOUSE<sup>13</sup>.

Cette cétone est transformée en son éther d'énol (XI) isobutylique<sup>14</sup> et cet éther est condensé avec le magnésien de la bromonéroline.

Nous obtenons ainsi la cétone éthylénique (XII) et cela avec un bon rendement. La double liaison est réduite catalytiquement en présence de Pd/C et un peu d'alcali<sup>15</sup> (XIII).

Je voudrais signaler ici que les deux cétones donnent une réaction positive avec le réactif ZIMMERMANN-FRÈREJACQUE, rappelant ainsi les 17-zéto stéroïdes.

Nous avons bloqué ensuite la position en  $\alpha$  de la cétone; ce blocage se fait soit selon la technique de BUCHTA<sup>16</sup> ou, encore mieux, selon JOHNSON et POSVIC<sup>17</sup>, c'est-à-dire que la cétone est chauffée avec le formiate d'éthyle en présence de sodium ou d'éthylate de sodium et le produit obtenu est traité par la monométhylaniline. Les rendements de ces deux opérations sont excellents (XIV).

L'introduction d'un deuxième groupement méthyle (en position 13 des stéroïdes) a été réalisée par la méthode préconisée par JOHNSON et PAPPO<sup>18</sup>, en utilisant le *t*-butylate de potassium et l'iodure de méthyle; le produit est traité ensuite successivement par l'acide et par la potasse. On obtient ainsi une substance qu'on peut considérer comme une équilénine dont le noyau C est esquissé par un méthyle en position 13 des stéroïdes (XV).

Enfin, nous avons mis au point une deuxième méthode de préparation de cette «équilénine ouverte». Le produit de départ est l' $\alpha\alpha$ -diméthyl  $\beta$ -cétoadipate de méthyle (XVI). Cette cétone est préparée selon la méthode générale de préparation des  $\beta$ -cétosters disubstitués que nous avons déjà évoquée: il s'agit de la réaction de l' $\alpha$ -bromoisobutyrate de méthyle sur le succinate de méthyle en présence de zinc.

Ce  $\beta$ -cétostere est condensé avec le magnésien de la bromonéroline en donnant une lactone (XVII). Cette lactone est ouverte par le gaz bromhydrique; il se forme un dérivé éthylénique qui est réduit par le Pd/C. La fonction ester est saponifiée et le cycle pentagonal est formé suivant le procédé de BLANC. On obtient ainsi le produit final (XV) et d'après les essais biologiques effectués par COURRIER<sup>19</sup>, l'activité de notre cétone représente la moitié de l'activité de l'équilénine.

<sup>13</sup> C. SANNIÉ et J. J. PANOUSE, *Bull. Soc. Chim.* 1955, 1036.

<sup>14</sup> H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.* 1957, 1453.

<sup>15</sup> H. A. WEIDLICH et M. MEYER-DELIUS, *Chem. Ber.* 72 (1943) 1939.

<sup>16</sup> E. BUCHTA, J. WOLFRUM et H. ZIEHER, *Chem. Ber.* 72 (1958) 1552.

<sup>17</sup> W. S. JOHNSON et H. POSVIC, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1361.

<sup>18</sup> W. J. JOHNSON, B. BANISTER, R. PAPPO et J. E. PIKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 6354.

<sup>19</sup> R. COURRIER, A. HOREAU et J. JACQUES, *C.R. Acad. Sci.* 233 (1951) 1542.

HENRI LAPIN

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones,  
Collège de France, Paris V°

<sup>8</sup> A. HOREAU et J. JACQUES, *C. R. Soc. Biol.* 141 (1947) 159.

<sup>9</sup> H. LAPIN et A. HOREAU, *Chimia* 15 (1961) 551.

<sup>10</sup> G. MARTIN, *C. R. Acad. Sci.* 245 (1957) 1933.

<sup>11</sup> J. M. MAC ELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 3125.

<sup>12</sup> M. GASTAMBIDE-ODIER, P. CARNERO, J. CHEVALIER, B. GASTAMBIDE, M. J. LAROCHE et A. GOTTARD, *Bull. Soc. Chim.* 1963, 1777.

## Zur Kenntnis der partiellen katalytischen Hydrierung von Nitrocyclohexan\*

Die katalytische Hydrierung von aliphatischen Nitroverbindungen ist im Gegensatz zur Reduktion von aromatischen Nitrokörpern bis vor kurzem nur wenig bearbeitet worden, und speziell über die partielle Hydrierung von Nitroalzyklen liegen wohl mehrere Patente, die sich teils widersprechen, jedoch wenig systematische Untersuchungen vor. Von technischem Interesse ist insbesondere die partielle Hydrierung von Nitrocyclohexan zum Cyclohexanonoxim und Cyclohexylhydroxylamin, welche bekanntlich bei der Caprolactamsynthese als Zwischenprodukte dienen können. Es wurde bisher allgemein angenommen, daß die Hydrierung des Nitrocyclohexans über die Stufen Cyclohexanonoxim – Cyclohexylhydroxylamin zum Cyclohexylamin führt. Die Frage stellte sich daher, inwieweit es durch kinetische Studien gelingt, die Hydrierung selektiv bis zur Oxim- bzw. Hydroxylaminstufe zu führen.

Als Katalysatoren für diese Hydrierungen kommen die bekannten Edelmetallhydrierkatalysatoren, ferner Nickel- und Kobaltmetallkatalysatoren und andererseits Metalloxidkatalysatoren (Mischkatalysatoren) in Frage. Für systematische kinetische Untersuchungen eignet sich letztere Gruppe weniger. Die Hydrierung an Nickel und Kobalt führt andererseits unter den für diese Katalysatoren benötigten Reaktionsbedingungen bis zum Amin, ohne daß die Zwischenstufen gefaßt werden können. Für die partielle Hydrierung unter milden Bedingungen und z. T. in salzsaurem Medium eignen sich die Edelmetallkatalysatoren weit besser, und die folgenden Ausführungen sollen sich daher auf die Hydrierung an Platin- und Palladiumkatalysatoren beschränken.

Insbesondere Palladium auf Aktivkohle stellt einen für die partielle Hydrierung sehr geeigneten Kontakt dar, und durch systematische Versuche gelang es dann, zu zeigen, daß bei milden Bedingungen die Hydrierung von Nitrocyclohexan mit über 90prozentiger Selektivität zu Cyclohexylhydroxylamin geführt werden kann; 4 bis 5% wurden zu Oxim umgesetzt, rund 5% zu Cyclohexylamin.

Für den Reaktionsmechanismus von besonderem Interesse ist Abb. 1, welche die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer veranschaulicht:

Man sieht daraus, daß eine Verlängerung der Reaktionszeit wohl zu Cyclohexylamin führt, daß hingegen eine Verkürzung einen unvollständigen Umsatz ergibt, ohne daß der Cyclohexanonoximanteil ansteigt.

Es stellte sich somit die Frage, ob mit Palladium die Hydriergeschwindigkeit des Oxims zum Hydroxylamin gegenüber der Hydrierung der Nitrogruppe dermaßen rasch verläuft, daß das Oxim nicht gefaßt werden kann,

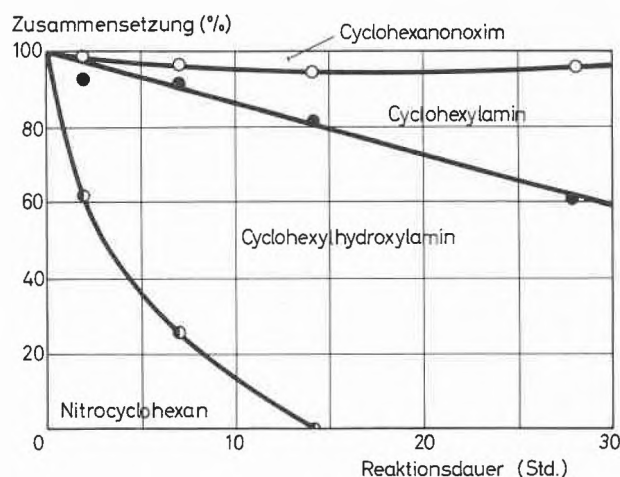


Abb. 1. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

oder ob die Hydrierung mit Palladium überhaupt nicht über das Cyclohexanonoxim führt. Entsprechende Versuche mit Cyclohexanonoxim als Edukt haben dann wirklich gezeigt, daß die Oximgruppe unter den gewählten Bedingungen mit Palladium nicht hydriert wird und daß somit das Oxim keine Zwischenstufe bei der Hydrierung der Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe darstellen kann. Wird hingegen unter den gleichen Bedingungen anstelle von Palladium Platin auf Aktivkohle als Katalysator eingesetzt, so stellt man fest, daß die Nitrogruppe vollständig bis zur Aminogruppe reduziert wird, und es entsteht quantitativ Cyclohexylamin, d. h. daß an Platin diese letzte Hydrierstufe bedeutend rascher verläuft. Beim Arbeiten mit sehr kurzen Verweilzeiten werden jedoch, im Gegensatz zu Palladium, größere Mengen an Cyclohexanonoxim erhalten. Damit steht mit Sicherheit fest, daß zwei verschiedene Reaktionswege vorliegen, die je nach Katalysator (Palladium oder Platin) beschriftet werden.

Zur Abklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens der beiden Edelmetallkatalysatoren wurde u. a. die Hydrierung von 1-Nitrocyclohexen untersucht. Der Palladiumkatalysator ergab nun überraschenderweise in erster Stufe nicht eine Addition in  $\frac{1}{4}$ -Stellung, sondern die Hydrierung der Doppelbindung zum Nitrocyclohexan, welches dann, wie vorhin bereits erwähnt, bis zum Cyclohexylhydroxylamin hydriert wird:

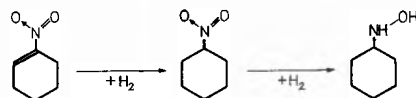


Abb. 2. Hydrierung von Nitrocyclohexen an Palladium

Analoge Versuche mit Platin anstelle von Palladium als Katalysator ergaben unter denselben Bedingungen als Hauptprodukt das Cyclohexanonoxim neben ge-

\* Gekürzte Fassung des Vortrages von P. GUYER an der Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Freiburg, 29. Februar 1964.

wissen Mengen an Cyclohexylamin und nur kleinen Anteilen an Nitrocyclohexan. Der Hauptreaktionsverlauf mit Platin kann demnach wie in Abb. 3 dargestellt formuliert werden:

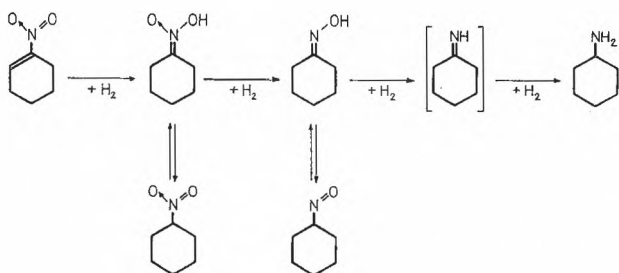


Abb. 3. Hydrierung von Nitrocyclohexen an Platin

Eine Bestätigung, daß die beiden Edelmetallkatalysatoren gegenüber der C=C-Doppelbindung und der Nitrogruppe eine stark voneinander abweichende Aktivität aufweisen, gelang zusätzlich durch Testversuche mit Zimtsäure. In einer vollautomatischen Kleinapparatur zur Bestimmung der Hydriergeschwindigkeit wurden beide Kontakte zur Hydrierung der Zimtsäuredoppelbindung eingesetzt, anschließend zur Hydrierung der Nitrogruppe. Es ergaben sich folgende Verhältniszahlen der Hydriergeschwindigkeiten:

An Palladium wurde die Doppelbindung 7,8mal rascher hydriert als an Platin. Platin hingegen hydrierte die NO<sub>2</sub>-Gruppe 1,8mal rascher als Palladium.

Dies gibt die Bestätigung der obenerwähnten Annahme, daß bei der Hydrierung von Nitrocyclohexen mit Palladium zunächst praktisch nur die Doppelbindung abgesättigt wird und Nitrocyclohexan entsteht, während mit Platin eine Anlagerung in ¼-Stellung unter Bildung der Aciform erfolgt; diese wird an Platin äußerst rasch zum Oxim weiterhydriert.

Durch diese Studien über den Reaktionsmechanismus wurde die Tatsache offenbar, daß der Nitro-Aci-Tautomerie des Nitrocyclohexans für deren partielle Hydrierung eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Gleichgewichtsverhältnisse können folgendermaßen dargestellt werden:

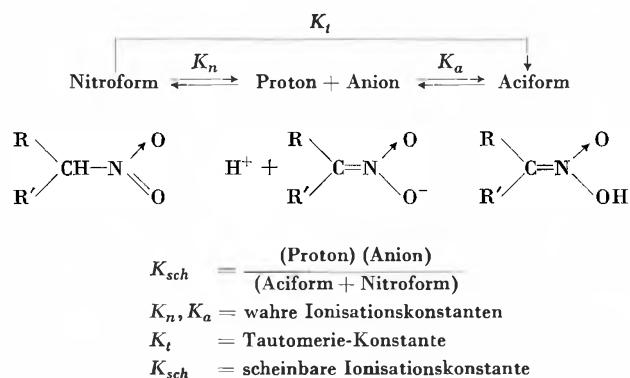


Abb. 4. Gleichgewichtsverhältnisse der Nitro-/Aci-Tautomerie

Bei der Messung dieser Gleichgewichte erfaßt man allerdings nur die scheinbare Ionisationskonstante ( $K_{sch}$ ). Da man jedoch annehmen darf, daß der Anteil der Aciform stets gering ist und deshalb gegenüber der Konzentration der Nitroform vernachlässigt werden darf, kann  $K_{sch} \sim K_n$  gesetzt werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit,  $K_n$  und  $K_a$  durch Messungen zu bestimmen und daraus  $K_t$  zu berechnen.

Von Y. I. TUR'YAN<sup>1</sup> wurden die Verhältnisse beim Nitrocyclohexan mit einer polarographischen Methode untersucht. Daraus ließ sich der Wert von  $K_n = 1,1 \cdot 10^{-5}$  bestimmen. Der Wert für  $K_a$  wurde durch eigene Messungen ermittelt. Mit Hilfe eines Titrigraphen wurden durch sehr rasche Titration die  $pK$ -Werte von Nitronsäure bestimmt; das Mittel aus drei Messungen betrug 4,96, und es ergibt sich somit ein  $K_a$ -Wert von  $1,1 \cdot 10^{-5}$ . Die Nitronsäure des Nitrocyclohexans ist demnach in ihrer Stärke mit der Essigsäure vergleichbar. Die Tautomerie-Konstante  $K_t$  beträgt somit  $5,5 \cdot 10^{-4}$ .

Wird vom stabilen Natriumsalz der Aciform ausgegangen, so kann die Nitronsäure demnach nur mit Hilfe einer starken Säure, wie z. B. Mineralsäure, in Freiheit gesetzt werden. Aus Korrosionsgründen wurde versucht, ob nicht auch starke organische Säuren in Frage kommen könnten. Es mußte aber festgestellt werden, daß auch Ameisensäure infolge des gepufferten Systems noch zu schwach war und Trichloressigsäure andererseits sich auf den Katalysator ungünstig auswirkte und zudem infolge hydrolytischer Spaltung die gleichen unangenehmen Eigenschaften wie Salzsäure selbst aufweist.

Die freie Aciform kann sich nun sowohl in die Nitroform wie auch nach der Nefschens Reaktion zum Keton umlagern. Dabei ist das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten für den Anteil der beiden Komponenten bestimmend. Die Geschwindigkeitsbestimmungen der Nefschens Reaktion haben ergeben, daß die freie Aciform des Nitrocyclohexans unter Bedingungen, wie sie bei der Hydrierung vorliegen, höchstens wenige Sekunden beständig ist. Es muß somit von einer stabilen Verbindung der Aciform, wie dem Natriumsalz, ausgegangen werden, und diese darf erst unter Hydrierbedingungen direkt am Katalysator in die freie Aciform übergeführt werden. Für die diskontinuierlichen Versuche wurde dies wie folgt gelöst:

In einem Schaukelautoklaven aus Hastelloy C wurde eine Suspension von Platin auf Aktivkohlekatalysator in konzentrierter Salzsäurelösung, verdünnt mit Methanol, unter einem Wasserstoffdruck von 200 at vorgelegt. Eine methanolische Lösung des Natriumsalzes des Nitrocyclohexans wurde dann kontinuierlich eingepumpt. Damit wurde erreicht, daß die Konzentration der Aciform stets sehr klein war. Es wurden so bei Um-

<sup>1</sup> Y. I. TUR'YAN, Y. M. TYURIN und P. M. ZAITSEV, *Dokl. Akad. Nauk USSR* 134 (1960) 850.

sätzen von 90% des Nitrocyclohexans Ausbeuten an Cyclohexanonoxim bis über 70% erhalten, während nur etwa 5% Cyclohexanon gebildet wurden.

Man sieht daraus, daß es auf diese Weise gelingt, die Nefsche Reaktion weitgehend zu unterbinden, daß aber das Oxim teilweise weiterhydriert zu Cyclohexylhydroxylamin und Cyclohexylamin. Dies kann andererseits vermieden werden durch fortlaufende Entfernung des gebildeten Oxims, d. h. Übergang zu einer kontinuierlichen Fahrweise.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß mit Palladium als Katalysator die partielle Hydrierung mit sehr guten Ausbeuten zu Cyclohexylhydroxylamin möglich ist, während andererseits die Hydrierung der Aciform des Nitrocyclohexans an einem Platin-katalysator recht selektiv zu Cyclohexanonoxim geführt werden kann.

P. GUYER und H. J. MERZ

Technisch-Chemisches Laboratorium der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich