

## 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 Ausland angenommen*

## Über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase

### Summary

The oxidation of acetaldehyde in the liquid phase with molecular oxygen (air) at 75°C and 30 at has been studied. Acetic acid is formed generally through the intermediate peracetic acid, but also by a simultaneous step through diacetyl. The latter is formed by dimerisation of acetyl-radicals and gives through further oxidation, beside acetic acid, a certain amount of carbon dioxide and water. By the means of kinetic analysis, it is shown that two routes lead to the simultaneous formation of carbon dioxide and methane. One is the direct degradation of acetaldehyde and the other is the degradation of acetic acid. The former is neither influenced by catalyst concentration nor by air-throughput, but the degradation of acetic acid can be practically avoided by increasing the amount of the catalyst. Catalyst concentration and air-throughput are alternating with each other in that sense that with increasing catalyst concentration and decreasing air-throughput, the selectivity of acetic acid formation is increased. On the basis of the kinetic analyses a new formulation of the microreaction mechanism is proposed.

Für die Herstellung synthetischer Essigsäure existieren hauptsächlich drei bedeutende Verfahren, unter denen bis heute an erster Stelle die Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase steht. Daneben spielen die Flüssigphasenoxydation von Butan sowie die Gasphasenoxydation von Äthanol eine gewisse Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den Zusammenhang zwischen Begasungsdichte und Katalysatorkonzentration auf die Ausbeute an Essigsäure abzuklären und aufgrund eines makrokinetischen Modells vermehrten Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Um die Charakteristik einer Oxydationsreaktion zu studieren, ist es in der Regel notwendig, sich zu vergegenwärtigen, daß die Reaktion in der kinetischen Region abläuft. Dies bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Diffusion des Sauerstoffes abhängig ist.

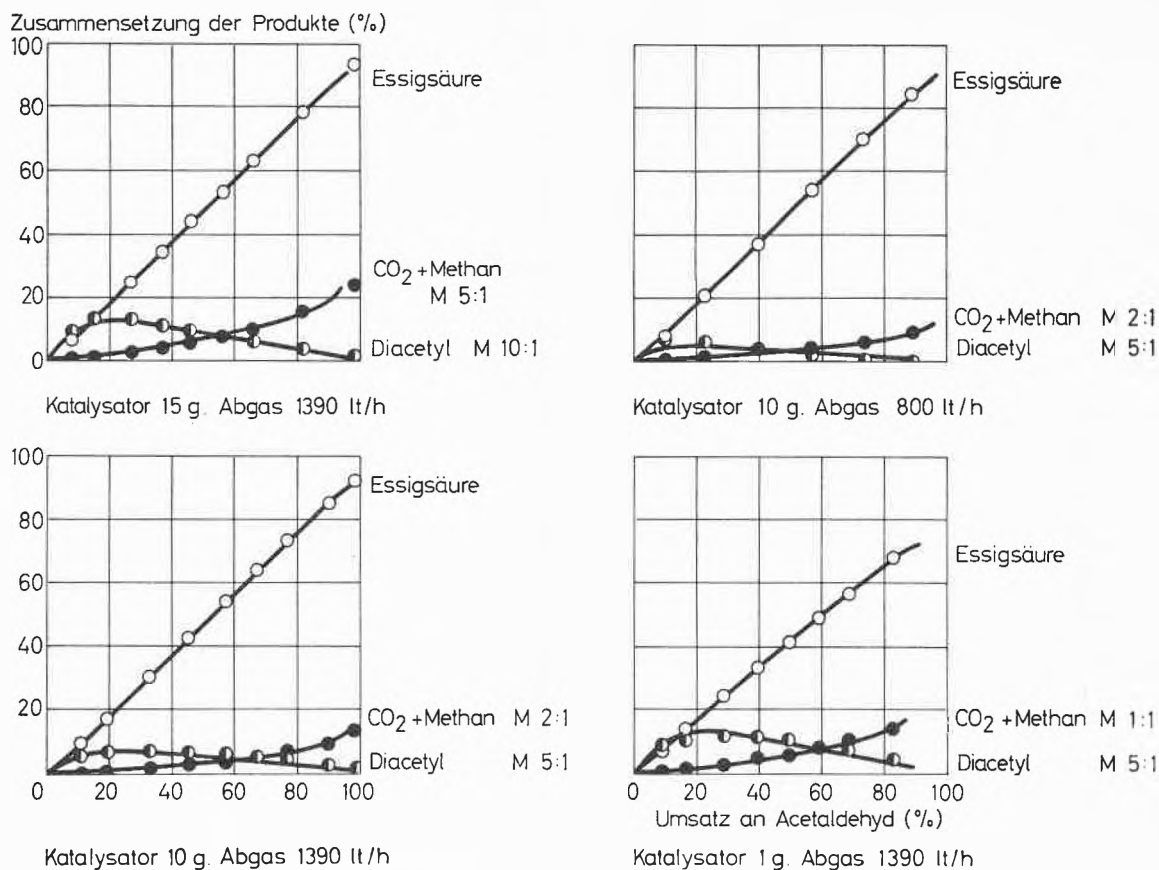


Abb. 1. Kinetische Kurven der Bildung von Essigsäure, Diacetyl sowie Kohlendioxid und Methan für verschiedene Katalysatorkonzentrationen und Luftdurchsätze. Punkte = gemessen, Kurven = berechnet

Die Acetaldehydoxydation ist eine leicht ablaufende Reaktion, und so stellt beispielsweise bei 70°C bis zu recht hohen Begasungsdichten die Diffusion des Sauerstoffes in die flüssige Phase bzw. die Zuführungsgeschwindigkeit des Oxydationsgases den limitierenden Schritt dar. Daß die vorliegenden Versuche im Diffusionsgebiet durchgeführt wurden, liegt darin begründet, daß die Ausbeute an Essigsäure von der Katalysatorkonzentration wie auch von der Begasungsdichte abhängig ist.

Aus diesem Grund wurde als Integrationsvariable nicht die Zeit, sondern der Umsatz eingeführt [vgl. Gleichungen (1) bis (3)]. Auf diese Weise konnten relative Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, denen im Vergleich zueinander eine Aussagekraft zugeschrieben werden kann.

In Abb. 1 sind zur Illustration einige typische Kurvenbilder wiedergegeben, wie sie bei der Acetaldehydoxydation erhalten werden. Es ist ersichtlich, daß Diacetyl ein unbeständiges Zwischenprodukt darstellt, da es ein Maximum durchläuft, während die Anteile an Kohlendioxid und Methan mit steigendem Umsatz stetig zunehmen. Aufgrund einer genauen kinetischen Analyse der Meßdaten (Punkte), bei der eine ganze Reihe solcher Kurven mit Hilfe eines Analogrechnergerätes simuliert und überprüft wurden, konnte folgendes Makroreaktionsschema festgelegt werden:

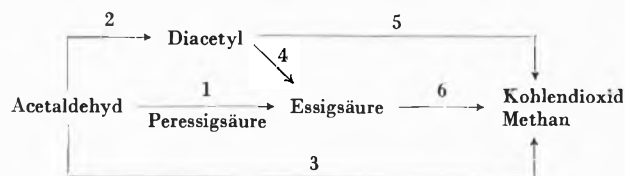


Abb. 2. Makroreaktionsschema

Unter der Annahme dieses Mechanismus ergeben sich folgende Umsatzgleichungen:

$$\frac{d[\text{AcOH}]}{d[\text{AcH}]} = \frac{k_1[\text{AcH}] + k_4[\text{DiAc}] - k_6[\text{AcOH}]}{(k_1 + k_2 + k_3)[\text{AcH}]} \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{DiAc}]}{d[\text{AcH}]} = \frac{k_2[\text{AcH}] - k_4[\text{DiAc}] - k_5[\text{DiAc}]}{(k_1 + k_2 + k_3)[\text{AcH}]} \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2 + \text{CH}_4]}{d[\text{AcH}]} = \frac{k_3[\text{AcH}] + k_5[\text{DiAc}] + k_6[\text{AcOH}]}{(k_1 + k_2 + k_3)[\text{AcH}]} \quad (3)$$

In Tabelle 1 sind die mit dem Analogrechnergerät aufgrund der Gleichungen (1) bis (3) ermittelten relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Es handelt sich hierbei, wie bereits erwähnt, nicht um absolute, sondern um relative Größen.

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Katalysatormenge und des Luftdurchsatzes bei der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase

Eduktzusammensetzung: Acetaldehyd 43 Mol (Paraldehydgehalt etwa 1 bis 3%)  
 Wasser 6 Mol  
 Katalysator  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
 Reaktionsbedingungen: Temperatur 75°C  
 Druck 30 atü  
 Rührer 1500 U/min

Katalysator g	Abgasmenge Liter/h	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
40	1390	0,045	0,0030	0,0012	0,532	0,226	0,00013
	1600	0,047	0,0039	0,0011	0,641	0,352	0,00015
	1890	0,049	0,0050	0,0012	0,746	0,282	0,00024
	2000	0,050	0,0055	0,0020	0,820	0,237	0,00034
30	1390	0,044	0,0031	0,0013	0,520	0,165	0,00012
	1600	0,045	0,0052	0,0015	0,527	0,142	0,00028
	1890	0,047	0,0056	0,0011	0,700	0,235	0,00030
	2000	0,048	0,0057	0,0010	0,800	0,210	0,00051
20	1390	0,042	0,0035	0,0011	0,424	0,225	0,00025
	1890	0,045	0,0060	0,0013	0,677	0,253	0,00064
	2000	0,046	0,0070	0,0019	0,650	0,236	0,00103
15	1390	0,041	0,0037	0,0014	0,425	0,073	0,00120
10	800	0,036	0,0030	0,0012	0,248	0,290	0,00086
	1390	0,041	0,0050	0,0014	0,350	0,184	0,00111
	1600	0,041	0,0055	0,0012	0,390	0,251	0,00283
	1890	0,043	0,0074	0,0014	0,490	0,215	0,00237
	2000	0,045	0,0085	0,0013	0,411	0,344	0,00400
5	1390	0,040	0,0060	0,0015	0,200	0,150	0,00311
	1890	0,042	0,0085	0,0017	0,214	0,294	0,00410
1	1390	0,040	0,0080	0,0017	0,039	0,460	0,00490

Die Bildung der Spaltprodukte (Kohlendioxid und Methan) hat einen Abfall der Ausbeute an Essigsäure zur Folge. Nach dem eingangs aufgestellten Makromechanismus wird neben Acetaldehyd auch Essigsäure in Kohlendioxid und Methan gespalten. Diese Annahme beruht sowohl auf Literaturangaben<sup>1</sup> als auch auf dem Kurvenverlauf in Abb. 1. Um diese Annahme zu erhärten, wurden die experimentellen Werte für Methan von jedem einzelnen Versuch nach dem Reaktionsschema in Abb. 3 mit dem Analogrechnergerät simuliert.

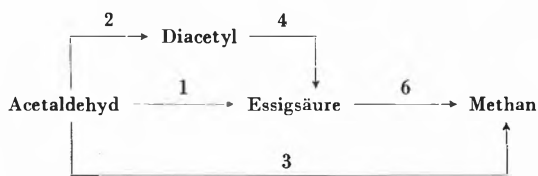


Abb. 3. Reaktionsschema

Damit war die Möglichkeit gegeben, zu zeigen, daß sowohl Essigsäure wie auch Acetaldehyd in die beiden Spaltprodukte abgebaut werden. Natürlich wurden bei dieser Überprüfung die eingangs bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten am Analogrechnergerät fix eingestellt. In Abb. 4 ist eine Auswahl solcher Kurven

<sup>1</sup> I. V. BEREZIN und A. M. RAGIMOVA, *Zhur. Fiz. Khim.* 36 (1962) 581.

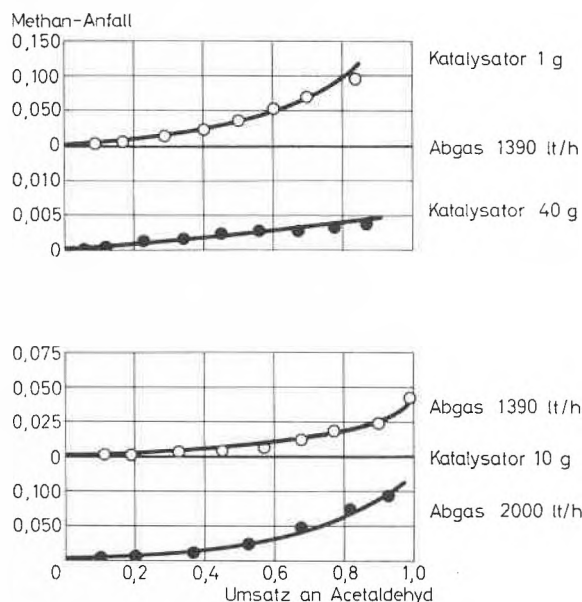


Abb. 4. Methankonzentration in Funktion des Acetaldehydumsatzes

wiedergegeben. Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten beweist die Richtigkeit des aufgestellten Makromechanismus. Speziell aber wird damit der Zerfall der Essigsäure zu Kohlendioxid und Methan bewiesen.

Nachfolgend soll näher auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Luftdurchsatz eingegangen werden. In Abb. 5 sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Abgasmenge bei 10 g Katalysatorzusatz dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die direkte Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure ( $k_1$ ) mit steigendem Luftdurchsatz zunimmt. Dasselbe gilt aber auch für die Bildung von Diacetyl aus Acetaldehyd, Essigsäure aus Diacetyl sowie den Essigsäurezerfall, während der Acetaldehyd- und Diacetylzerfall in Spaltprodukte ungefähr konstant bleiben.

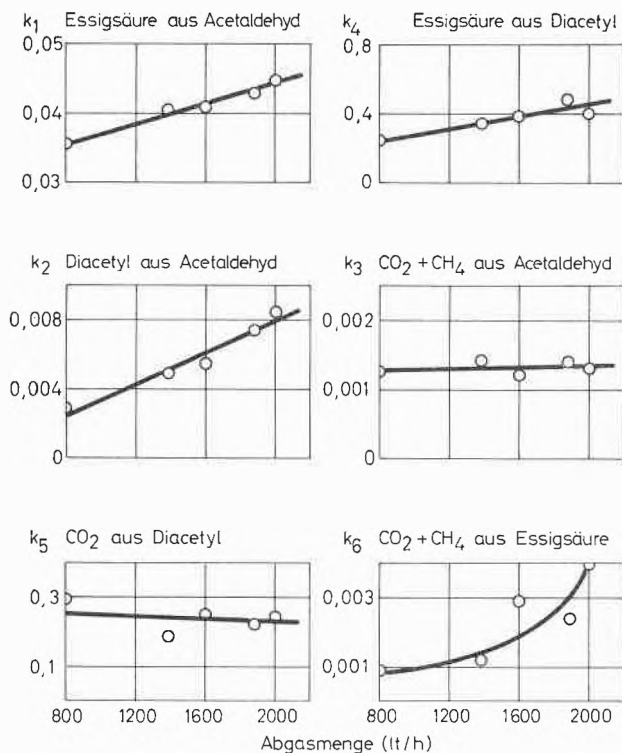


Abb. 5. Einfluß des Luftdurchsatzes auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure. Katalysatorzusatz = 10 g

Klarer geht der Zusammenhang zwischen Essigsäureausbeute und Luftdurchsatz aus den Selektivitäten einiger Teilreaktionen hervor. Essigsäure kann über zwei Reaktionswege gebildet werden, nämlich über Peressigsäure (Hauptreaktion) oder über Diacetyl. Dabei liefert aber nur die Hauptreaktion selektiv das gewünschte Produkt. Ein Ansteigen des Verhältnisses von  $k_2/k_4$  sowie  $k_2/k_5$  bedeutet eine Anreicherung von Diacetyl im Reaktionsgemisch und damit verbunden eine vermehrte Bildung von unerwünschtem Kohlendioxid (Abb. 6). Das Verhältnis von  $k_1/(k_2 + k_3)$  fällt mit zunehmendem Luftdurchsatz; dies bedeutet, daß die Nebenreaktionen in den Vordergrund treten. Dasselbe gilt auch für das Verhältnis  $(k_1 + k_4)/k_6$ , d.h. die Bildung von Essigsäure zum Zerfall derselben. Es zeigt sich somit, daß mit zu-

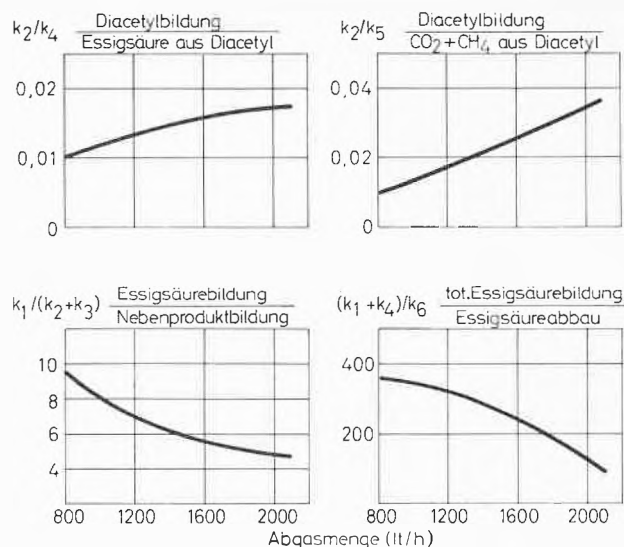


Abb. 6. Selektivitäten in Abhängigkeit des Luftdurchsatzes bei der Oxydation von Acetaldehyd. Katalysatorzusatz = 10 g

nehmender Begasungsdichte die Ausbeute an Essigsäure abnimmt.

Demgegenüber werden mit zunehmender Katalysatorkonzentration (Abb. 7) die erwünschten Reaktionen beschleunigt, während die andern verzögert oder aber praktisch konstant gehalten werden.

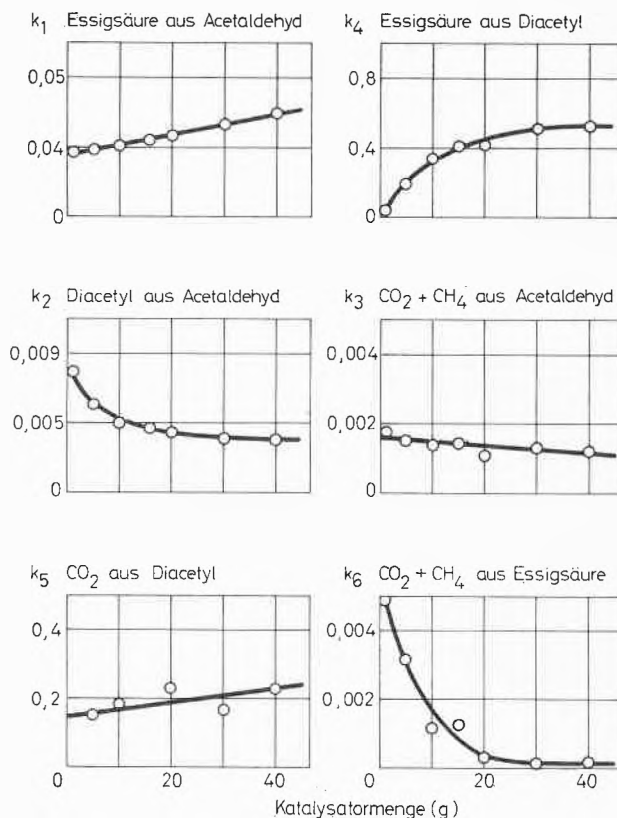


Abb. 7. Einfluß der Katalysatormenge auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure. Abgasmenge = 1390 Liter/h

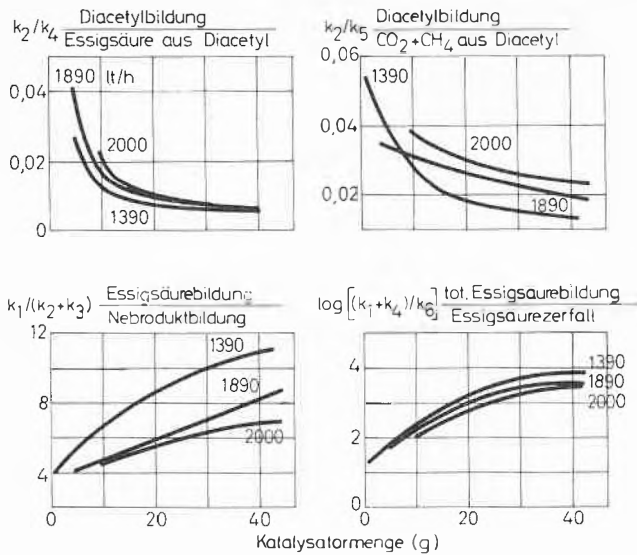


Abb. 8. Selektivitäten in Abhängigkeit der Katalysatormenge für verschiedene Abgasmengen (Liter/h) bei der Oxydation von Acetaldehyd

Deutlicher kommt dies noch bei der Betrachtung der Selektivität zum Ausdruck (Abb. 8).  $k_2/k_4$  wie auch  $k_2/k_5$  zeigen abnehmende Tendenz, während  $k_1/(k_2 + k_3)$  sowie  $(k_1 + k_4)/k_6$  zunehmen. Dies bedeutet eine vermehrte Bildung von Essigsäure und ein Zurückdrängen der Nebenreaktionen durch den Katalysator.

Wie weit sich diese recht interessanten Ergebnisse verallgemeinern lassen, bleibt noch eine offene Frage. Von den Untersuchungen ausgehend können auch gewisse Rückschlüsse auf den Mikroreaktionsmechanismus gezogen werden. Dieser läßt sich aufgrund unserer Befunde in der in Abb. 9 dargestellten Art formulieren:

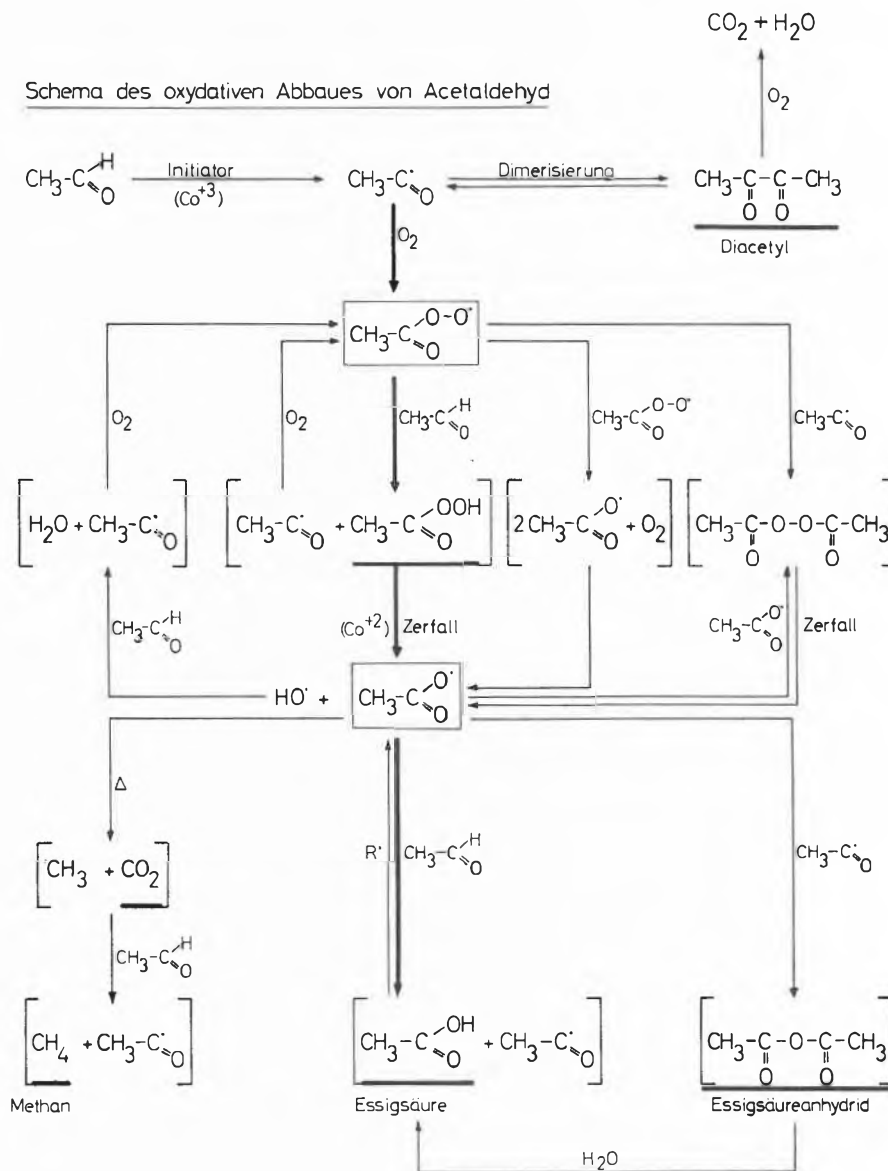
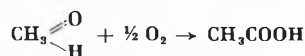


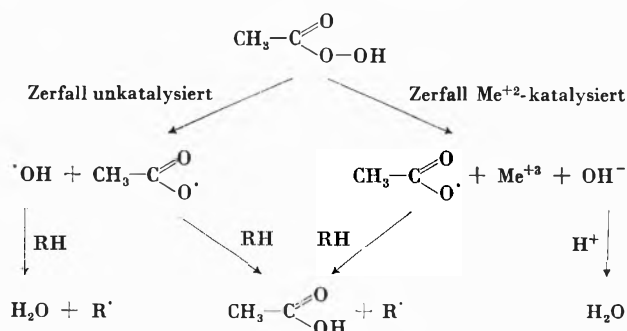
Abb. 9. Schema des oxydativen Abbaues von Acetaldehyd

Der vorgeschlagene Mechanismus liefert eine plausible Erklärung für alle festgestellten Produkte und ist durch die kinetischen Messungen erhärtet. Der Abbau der Essigsäure zu Kohlendioxid und Methan ist folgender Gegebenheit zuzuschreiben:

Aufgrund der Bruttoreaktion



müßte kein Reaktionswasser gebildet werden. In Wirklichkeit verläuft die Hauptreaktion aber über Peressigsäure als Zwischenprodukt, wobei Wasser entsteht:



Gegen Reaktionsende abstrahieren im Falle der unkatalysierten Reaktion die sehr reaktiven Hydroxyl-

radikale<sup>2</sup> statt vom Aldehyd von der Essigsäure ein H-Atom, da letztere in hoher Konzentration vorliegt, und es erfolgt ein Abbau dieser an und für sich recht stabilen Verbindung. Demgegenüber führt der katalysierte Zerfall der Peressigsäure<sup>3</sup> zu Hydroxylionen, die bezüglich Essigsäureabbau unwirksam sind, und es ergibt sich als Endeffekt eine erhöhte Ausbeute an Essigsäure.

### Experimentelles

Als Reaktionsgefäß diente ein Rührautoklav aus V 4 A-Stahl mit 5 Liter Volumen. Als Oxydationsgas wurde ölfreie Preßluft verwendet. Pro Versuch gelangten 1895 g (43 Mol) Acetaldehyd, der 1 bis 3% Paraldehyd sowie 100 g Wasser zum Lösen des Kobaltacetates (Katalysator) enthielt, zur Oxydation. Alle Versuche wurden bei 75°C, 30 atü, 1500 U/min Rührerdrehzahl und für den betreffenden Versuch konstanter Abgasmenge durchgeführt. Die Abgase wurden laufend mittels Rauchgasprüfer bzw. «Oxymat» der Firma Siemens AG auf Kohlendioxid bzw. Sauerstoff analysiert. Methan und Acetaldehyd in den Abgasen wurden gaschromatographisch bestimmt. Von der flüssigen Phase wurden periodisch Proben von einigen Millilitern entnommen und darin die Essigsäure titrimetrisch sowie die übrigen Verbindungen gaschromatographisch bestimmt.

G. GUT und M. WIRTH

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

<sup>2</sup> W. A. WATERS, *Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1964, S. 36.

<sup>3</sup> C. E. H. BAWN *et al.*, *Proc. Roy. Soc. 237 A* (1956) 322. Y. KAMIYA *et al.*, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 2021.

## Tricyclo [3,3,1,0<sup>1,5</sup>] nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester, 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,1,0<sup>1,5</sup>] nonan und 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,2,0<sup>1,5</sup>] decan \*

Trizyklische Verbindungen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen, III<sup>1</sup>

### Summary

The compound II is obtained by condensation of the tetramesyate Ic with sodium diethyl malonate in toluene. The dithiacomounds III and V are formed by refluxing of Ic respectively 1,1,2,2-tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutane-tetramesylate with Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in dioxane/ethanol. The oxydation of III with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in acetic acid gives the tetrahydrothiapyranderivate IV.

Zur Nomenklatur ist einleitend zu bemerken, daß D. GINSBURG<sup>2</sup> für diese Verbindungsklasse den Namen Propellane einführte.

Trizyklische Verbindungen mit zwei, allen Ringen gemeinsamen C-Atomen, die als eine Komponente einen Cyclopropan-Ring enthalten, werden mehrfach be-

schrieben<sup>3</sup>. Gemeinsam ist diesen Synthesen, daß der Cyclopropan-Ring als letzter an ein bizyklisches System angegliedert wird.

Wir prüften die Brauchbarkeit des 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylats (Ic) für die Darstellung von Propellanen.

### Tricyclo [3,3,1,0<sup>1,5</sup>] nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester (II)

E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN<sup>4</sup> versuchten den Aufbau von isozyklischen Propellanen unter Anwendung

<sup>3</sup> W. G. DAUBEN und P. LAUG, *Tetrahedron Letters* [London] 1962, 453; A. KASAL, V. CERNY und F. ŠORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 28 (1963) 411 [*Chem. Abstr.* 59 (1963) 3983]; J. W. ROWE, A. MELERA, D. ARIGONI, O. JEGER und L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1; P. RADLICK und W. ROSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3461; J. R. WILLIAMS und H. ZIFFER, *Chem. Comm.* 1967, 194; E. VOGEL und H. O. ROTH, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145.

<sup>4</sup> E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 38.

\* Eingegangen am 12. September 1968.

<sup>1</sup> II. Mitteilung: E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 51.

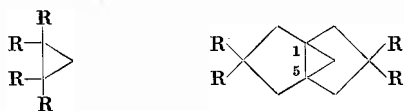
<sup>2</sup> J. ALTMAN, E. BABAD, J. ITZCHAKI und D. GINSBURG, *Tetrahedron* [London] *Suppl.* 8, Part I (1966) 279.

der Ringschlußmethode von E. BUCHTA und Mitarbeitern<sup>5</sup>.

Durch 20stündiges Kochen von 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutan-tetramesylat mit Natrium-Malonsäure-diäthylester in absolutem Xylol erhielten sie den gewünschten Tricyclo [3,3,2,0<sup>1,5</sup>]-decan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester nur in 0,5 prozentiger Ausbeute. Als Hauptprodukt entstand 3-Oxa-tricyclo [3,3,2,0<sup>1,5</sup>] decan-dicarbonsäure-(7,7)-diäthylester.

Wir setzten 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylat (Ic) mit Natrium-Malonsäure-diäthylester um. Überraschenderweise entstand nach 6stündigem Kochen unter Rückfluß in absolutem Toluol II in 53 prozentiger Ausbeute.

Ic wurde auf folgendem Wege dargestellt: Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1,1,2,2)-tetraäthylester<sup>6</sup> (Ia) wurde mit LiAlH<sub>4</sub> in 64 prozentiger Ausbeute zum 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan (Ib) reduziert. Um die Bildung eines zyklischen Äthers, wie er bei der Veresterung mit *p*-Toluolsulfochlorid auftreten würde<sup>4</sup>, zu umgehen, wurde mit Methansulfochlorid in Pyridin zu Ic umgesetzt.



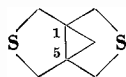
Ia: R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
Ib: R = CH<sub>2</sub>OH  
Ic: R = CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

II: R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

### 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,1,0<sup>1,5</sup>] nonan (III)

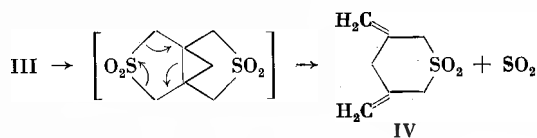
Thia- und Dithia-propellane sind in jüngster Zeit mehrfach dargestellt worden<sup>4, 7, 8</sup>.

Wir erhielten 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,1,0<sup>1,5</sup>] nonan (III) durch 18stündiges Kochen des Tetramesylats Ic und Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in Dioxan/Äthanol in 66 prozentiger bzw. durch 21stündiges Erhitzen auf 110 bis 120°C in Dimethylsulfoxid in 72 prozentiger Ausbeute.



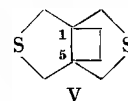
III

Kurzes Aufkochen von III mit 30 prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig liefert in 16 prozentiger Ausbeute 3,5-Dimethylen-2,3,5,6-tetrahydro-thiapyran-1,1-dioxid (IV). Die Bildung von IV läßt sich so deuten, daß das primär gebildete Disulfon in SO<sub>2</sub> und IV fragmentiert.



### 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,2,0<sup>1,5</sup>] decan (V)

3,7-Dithia-tricyclo [3,3,2,0<sup>1,5</sup>] decan (V) erhielten wir durch 22stündiges Kochen von 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutan-tetramesylat<sup>4</sup> mit Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in Dioxan/Äthanol in 77 prozentiger Ausbeute.



V

Durch halbstündiges Erwärmen von V in Eisessig mit 30 prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Wasserbad bildet sich das Disulfon.

Das Massenspektrum von III zeigt folgende Fragmentierung: Der Molekül-Peak M<sup>+</sup> liegt bei 158 m/e (base peak). M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-SH}$  125 m/e  $\xrightarrow{-H_2S}$  91 m/e; M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-H_2S}$  124 m/e; M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-CH_2SH}$  111 m/e  $\xrightarrow{-HC\equiv CH}$  85 m/e; M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-CH_2-S-CH_3}$  97 m/e.

Der Molekül-Peak von V liegt bei 172 m/e (base peak).

M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-SH}$  139 m/e  $\xrightarrow{-H_2S}$  105 m/e; M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-CH_2SH}$  125 m/e  $\xrightarrow{-H_2S}$  91 m/e; M<sup>+</sup>  $\xrightarrow{-CH_2-S-CH_3}$  111 m/e  $\xrightarrow{-HC\equiv CH}$  85 m/e.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrometer Nr. 86 mit NaCl-Optik in KBr, die NMR-Spektren mit einem Jeol-C60-Spektrometer und TMS als innerer Standard und die Massenspektren mit einem Varian-MAT-CH 4-B-Spektrometer aufgenommen.

#### 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan (Ib)

Zu einer Suspension von 20 g gepulvertem LiAlH<sub>4</sub> in 500 cm<sup>3</sup> absolutem Tetrahydrofuran (THF) läßt man eine Lösung von 57 g Ia<sup>6</sup> in 400 cm<sup>3</sup> absolutem THF so zutropfen, daß die Lösung mäßig rückflußt. Anschließend erhitzt man noch 8 Stunden unter Rückfluß. Nach Kühlung mit Eis/NaCl wird vorsichtig mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, kurze Zeit in der Kälte und dann 5 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Hydroxide werden abgesaugt und im Soxhlet 24 Stunden mit der Mutterlauge extrahiert. Die Lösung wird filtriert und das THF abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 18 g (64% der Theorie) Ib in farblosen Kristallen. Zur Analyse wird mehrmals aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 108 bis 110°C.

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (MG: 162,2). Ber.: C 51,84, H 8,70; gef.: C 51,95, 52,14, H 8,45, 8,82.

IR-Spektrum: 3330, 2950, 2890, 1482, 1454, 1120, 1045, 1030, 1022, 979, 970 und 924 cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O): τ = 6,22 (AB-Quartett, J<sub>AB</sub> = 12 Hz) (8H, CH<sub>2</sub>OH); τ = 9,29 (s) (2H, Cyclopropan-CH<sub>2</sub>).

#### 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylat (Ic)

100 cm<sup>3</sup> trockenes Pyridin werden unter Kühlung mit Eis/NaCl mit 35 g Methansulfochlorid versetzt. Anschließend

<sup>5</sup> Vgl. z. B. E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 692 (1966) 42; E. BUCHTA und W. MERK, *Naturwiss.* 52 (1965) 130.

<sup>6</sup> L. EBERSON, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 314 [*Chem. Abstr.* 55 (1959) 18858].

<sup>7</sup> L. A. PAQUETTE und J. C. PHILIPS, *Tetrahedron Letters* [London] 1967, 4645.

<sup>8</sup> J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKNAT, N. RESHEF und D. GINSBURG, *Tetrahedron* [London] 24 (1968) 975.

läßt man unter Rühren eine Lösung von 8 g Ib in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin zutropfen, rührt noch 3 Stunden bei -10°C und gießt auf Eis. Das Mesylat fällt dabei als zähe Masse an. Man kocht in Methanol auf, wobei Ic nach einiger Zeit kristallin wird, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol/Aceton (1:2) um. 20 g (85% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 124 bis 131°C. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ist der Schmp. bei 132°C.

Analyse: C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub> (MG: 474,6). Ber.: C 27,83, H 4,68, S 27,02; gef.: C 28,00, H 4,63, S 26,73.

IR-Spektrum: 3050, 2950, 1479, 1470, 1420, 1355, 1179, 1130, 1025, 950, 850, 782 und 739 cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (d<sub>6</sub>-Aceton): τ = 5,50 (AB-Quartett, J<sub>AB</sub> = 11,5 Hz) (8H, CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>); τ = 6,82 (s) (12H, OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); τ = 8,53 (s) (2H, Cyclopropan-CH<sub>2</sub>).

#### Tricyclo[3,3,1,0<sup>1,5</sup>]nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester (II)

14 g Natrium werden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Xylol granuliert. Nach dem Erkalten wird das Xylol dekantiert und das Granulat mit 600 cm<sup>3</sup> absolutem Toluol in einen 2-Liter-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr) übergeführt. Unter Rühren läßt man 120 g Malonsäure-diäthylester zutropfen und erhitzt, nachdem sich das meiste Natrium umgesetzt hat, im Ölbad auf 140°C. Nach einiger Zeit geht der ausgefallene Na-Malonester in Lösung. Man gibt 35 g Ic zu und erhitzt 6 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 130°C. Die Lösung zeigt nach dieser Zeit nur eine schwache Trübung. Man läßt abkühlen, gießt in einen Scheidetrichter und schüttelt 3 mal mit etwa 150 cm<sup>3</sup> Wasser und 1 mal mit verdünnter HCl aus. Anschließend wäscht man mit H<sub>2</sub>O neutral und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Toluol und der überschüssige Malonester werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Claisen-Kolben fraktioniert. Man erhält 21,5 g Rohprodukt vom Sdp.<sub>0,02</sub> 173 bis 179°C, wobei die Hauptmenge bei 179°C übergeht. Redestillation liefert neben einer geringen Menge niedrig siedenden Vorlaufs 16 g (53% der Theorie) II vom Sdp.<sub>0,04</sub> 167 bis 168°C. Das farblose, viskose Öl wird beim Abkühlen kristallin. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhält man II in farblosen Nadeln vom Schmp. 53 bis 54°C. Für die Analyse wird noch mehrmals aus Petroläther umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 59 bis 60°C steigt.

Analyse: C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (MG: 410,5). Ber.: C 61,45, H 7,37; gef.: C 61,64, H 7,52.

IR-Spektrum: 3000, 1730, 1463, 1450, 1370, 1304, 1252, 1234, 1189, 1099, 1066 und 1019 cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): τ = 5,83 (Quartett) (8H, Ester-CH<sub>2</sub>); τ = 7,57 (AB-Quartett, J<sub>AB</sub> = 14 Hz) (8H, Fünfring-CH<sub>2</sub>); τ = 8,78 (t) (12H, Ester-CH<sub>3</sub>); τ = 9,48 (s) (2H, Cyclopropan-CH<sub>2</sub>).

#### 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,0<sup>1,5</sup>]nonan (III)

a) In einem 250-cm<sup>3</sup>-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler) werden 5 g Ic in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und anschließend mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 10 g Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O und 30 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt. Man kocht 19 Stunden unter Rückfluß und gießt nach dem Abkühlen in etwa 500 cm<sup>3</sup> Wasser. Nun extrahiert man mehrmals mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherphasen 2 mal mit Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Äther wird im Vakuum bei 20 bis 25°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand nimmt man in wenig Petroläther auf und gibt auf eine Säule (50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral; Woelm, Aktivitätsstufe 1), eluiert mit 300 bis 400 cm<sup>3</sup> Petroläther und dampft den Petroläther bei Raumtemperatur im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit CaO innig vermengt und bei 80 bis 90°C/11 Torr langsam sublimiert. Man erhält 1,1 g (66% der Theorie) III in farblosen Kristallen von cam-

pherartigem Geruch, die bei 46 bis 48°C schmelzen. Nach mehrmaligem Sublimieren liegt der Schmp. bei 50 bis 52°C.

b) 5 g Ic, 10 g Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O und 100 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfoxid werden unter Rühren 21 Stunden auf 110 bis 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 400 cm<sup>3</sup> Wasser, extrahiert einige Male mit Pentan, wäscht 2 mal mit Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man dampft bei Raumtemperatur im Vakuum ein, löst den Rückstand in wenig Pentan, gibt auf eine Säule (30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral; Woelm, Aktivitätsstufe 2) und arbeitet analog a) weiter. Ausbeute: 1,2 g (72% der Theorie).

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (MG: 158,2). Ber.: C 53,16, H 6,37, S 40,47; gef.: C 53,22, H 6,45, S 39,89.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7,12 (AB-Quartett, J<sub>AB</sub> = 12 Hz) (8H, CH<sub>2</sub>S); τ = 8,42 (s) (2H, Cyclopropan-CH<sub>2</sub>).

#### 3,5-Dimethylen-2,3,5,6-tetrahydro-thiapyran-1,1-dioxid (IV)

500 mg III und 2 g 30prozentiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig kurz aufgekocht. Man dampft am Rotationsverdampfer zur Trockene ein, kocht den Rückstand in Ligroin auf, filtriert und erhält nach dem Abkühlen 79 mg (16% der Theorie) farblose Nadeln vom Schmp. 152 bis 154°C. Zur weiteren Reinigung wird IV bei 130°C/0,02 Torr sublimiert und mehrmals aus Ligroin umkristallisiert; Schmp. 156 bis 157°C.

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (MG: 158,2). Ber.: C 53,16, H 6,37, S 20,24; gef.: C 53,22, H 6,40, S 21,00.

IR-Spektrum: 3160, 3030, 2980, 2840, 1651, 1421, 1401, 1324, 1309, 1291, 1265, 1178, 1130, 1121, 912, 895 und 875 cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>/d<sub>6</sub>-Aceton): τ = 5,18 (s) und τ = 5,25 (s) (4H, =CH<sub>2</sub>); τ = 6,49 (s) (4H, CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>); τ = 7,18 (Quintett, J = 1 Hz) (2H, =C-CH<sub>2</sub>-C=).

#### 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,0<sup>1,5</sup>]decan (V)

5 g 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutan-tetramesylat<sup>4</sup> werden - wie bei III a) beschrieben - mit 10 g Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan und 30 cm<sup>3</sup> Äthanol 22 Stunden gekocht und analog aufgearbeitet. Gereinigt wird V an einer Säule aus 50 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Aktivitätsstufe 2), nach Sublimation bei 120°C/11 Torr erhält man 1,37 g (77% der Theorie) V vom Schmp. 150 bis 155°C als farblose Masse von schwach campherartigem Geruch. Nach mehrmaliger Sublimation steigt der Schmp. auf 166 bis 168°C (Sintern ab 130°C).

Analyse: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (MG: 172,2). Ber.: C 55,80, H 7,03, S 37,17; gef.: C 56,17, H 7,02, S 36,91.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): τ = 7,42 (AB-Quartett, J<sub>AB</sub> = 11,8 Hz) (8H, CH<sub>2</sub>S); τ = 8,11 (s) (4H, Cyclobutan-CH<sub>2</sub>).

Disulfon: 158 mg V und 580 mg 30prozentiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Es wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 75 mg (36% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 230°C. Zur Analyse wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 238 bis 239°C (Zers.).

Analyse: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (MG: 236,2). Ber.: C 40,68, H 5,12, S 27,10; gef.: C 41,02, H 5,11, S 27,15.

IR-Spektrum: 3025, 2975, 2925, 1430, 1405, 1320, 1285, 1210, 1128 und 1104 cm<sup>-1</sup>.

ARNO KRÖNIGER dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER

Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg (BRD)



## Zur $\text{Cu}^{2+}$ -katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Hydrazin bzw. Hydroxylamin\*<sup>1</sup>

### Summary

The catalysis by  $\text{Cu}^{2+}$  and by the  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-bipyridyl-1:1-complex of the peroxydative reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NH}_2\text{OH}$ , respectively were characterized. The stability constants of the complexes  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ -bipyridyl- $\text{NH}_2\text{NH}_2$  and  $\text{Cu}^{2+}$ -bipyridyl- $\text{NH}_2\text{OH}$  were calculated. The degree of formation of these complexes is compared with the pH at which the reactions start.

Es ist bekannt, daß die katalytische Reaktion (1), wenn man eines der beiden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle durch ein oxydierbares Substrat ersetzt, in eine peroxydatische Reaktion (2) übergeht (vgl. z. B.<sup>2</sup>).



Als Substrate bzw. als H-Donoren wählten wir in diesem Fall die zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  isomeren Verbindungen  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Sowohl Reaktion (1) als auch (2) – mit den genannten Substraten – wird durch  $\text{Cu}^{2+}$  bzw. den  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex katalysiert.

Bei der peroxydatischen Reaktion (2) zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  entsteht  $\text{N}_2$  (vgl.<sup>3</sup>), bei der mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  als Substrat wird wahrscheinlich vorwiegend ebenfalls  $\text{N}_2$ , daneben aber eventuell auch noch  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (vgl.<sup>4</sup>), gebildet. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls – pseudo-erster Ordnung in bezug auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  – bestimmt<sup>5</sup>. Die  $k$ -Werte für die verschiedenen Systeme sind in Abhängigkeit vom pH (= Aktivitätskurven) in der Abbildung dargestellt<sup>7</sup>.

Die durch den  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex katalysierte Reaktion (1) setzt etwa bei pH 6 ein [Kurve (a) der Abbildung]; bei den beiden peroxydatischen

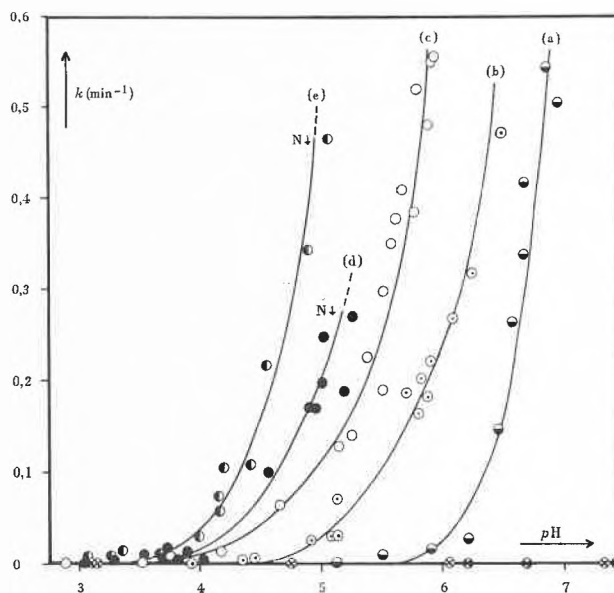


Abb. 1. Peroxydatische Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (je  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), katalysiert durch den  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex (b) bzw.  $\text{Cu}^{2+}$  (d) (je  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) bzw. die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_2\text{OH}$  (je  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), wiederum katalysiert durch  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipyridyl (c) und  $\text{Cu}^{2+}$  (e) (je  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), sowie zum Vergleich die katalytische Reaktion ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), katalysiert durch den  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipyridyl-1:1-Komplex (a) ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), charakterisiert durch die Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abnahme, pseudo-erster Ordnung in bezug auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in Abhängigkeit vom pH<sup>5,7</sup>

Reaktionen (2) mit  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$  liegt der Beginn der Katalyse bei tieferen pH-Werten (etwa 4 bis 5) [Kurve (b) bzw. (c) der Abbildung]. Interessant ist, daß die zuletzt genannten Reaktionen bei noch tieferem pH einsetzen, wenn auf den Trägerliganden 2,2'-Bipyridyl verzichtet wird, d. h. nur noch  $\text{Cu}^{2+}$  als Katalysator dient [Kurve (d) bzw. (e) der Abbildung]. Die katalytische Reaktion (1) läßt sich unter diesen Bedingungen nicht untersuchen, da Niederschläge auftreten<sup>6</sup>; bei höheren pH-Werten ist dies auch bei (2) mit  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$  der Fall.

Die beobachtete Verschiebung der Reaktionen zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$  nach höheren pH-Werten in Gegenwart des  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplexes an Stelle von  $\text{Cu}^{2+}$  wird unter der Annahme verständlich, daß die Reaktionen über Komplexe höherer Ordnung – wie z. B. den  $\text{Cu}^{2+}$ -Peroxo-, den  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_2\text{NH}_2$ -Bipyridyl-Komplex usw. – verlaufen: Bipyridyl besetzt zwei Koordinationsstellen des  $\text{Cu}^{2+}$  und beeinträchtigt so die Ausbildung dieser Komplexe. Um diese Annahme zu überprüfen, bestimmten wir aus  $\text{Cu}^{2+}$ - bzw. ( $\text{Cu}^{2+}$ -Bipyridyl)-Überschußtitationen – wie in <sup>8</sup>

\* Eingegangen am 27. September 1968.

<sup>1</sup> 19. Mitteilung über «Metallionen und  $\text{H}_2\text{O}_2$ »; vorhergehende Mitteilung: H. ERLNMEYER †, P. WALDMEIER und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1795.

<sup>2</sup> H. SIGEL und H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1266; H. SIGEL, *ibid.* 50 (1967) 582.

<sup>3</sup> F. A. COTTON und G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 313.

<sup>4</sup> *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System-Nr. 3: Sauerstoff, Lieferung 7, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 2293, vgl. auch System-Nr. 23: Ammonium, Verlag Chemie, Berlin 1936, S. 572; C. P. LLOYD und W. F. PICKERING, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 1907; N. HLASIVCOVÁ, J. NOVÁK und J. ZÝKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 32 (1967) 4403, 4410.

<sup>5</sup> Berechnet nach  $k = (2,30/t) \cdot \log ([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_t)$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Gemessen wurde wie in <sup>6</sup> beschrieben.

<sup>6</sup> H. SIGEL und U. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 671.

<sup>7</sup> Ohne Katalysator-Zusatz verlaufen die peroxydatischen Reaktionen zwischen  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  äußerst langsam, d. h. die entsprechenden Aktivitätskurven sind mit der Null-Linie der Abbildung identisch.

<sup>8</sup> H. SIGEL, *Chimia* 21 (1967) 489.

beschrieben – die Stabilitätskonstanten der binären Komplexe  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_2\text{OH}$  [Gleichgewicht (3)] sowie die der ternären  $\text{Cu}^{2+}\text{-Bipyridyl-NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}\text{-Bipyridyl-NH}_2\text{OH}$  [Gleichgewicht (4)]; die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.



Tabelle 1. Stabilitätskonstanten  $K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$  bzw.  $K_{\text{CuBipy}\cdot\text{L}}^{\text{CuBipy}}$  der  $\text{Cu}^{2+}$ -1:1- bzw. ( $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-Bipyridyl)-1:1-Komplexe mit  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_2\text{OH}$  – sowie Aciditätskonstanten  $K_{\text{HL}}^{\text{H}}$  der Liganden L – in wässriger Lösung ( $I = 0,1 \text{ M} - \text{NaClO}_4$ ;  $t = 25^\circ$ ; bestimmt wie in <sup>8</sup> beschrieben)<sup>9</sup>

Ligand L	$pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$	$\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$	$\log K_{\text{CuBipy}\cdot\text{L}}^{\text{CuBipy}}$
$\text{NH}_2\text{NH}_2$	$8,07 \pm 0,03$	4,2	$\sim 3,5$
$\text{NH}_2\text{OH}$	$5,97 \pm 0,02^9$	2,8 <sup>9</sup>	2,2

Erwartungsgemäß sind die binären Komplexe stabiler als die ternären, d. h. die Stabilitätsdifferenzen zwischen

<sup>9</sup> Diese Konstanten wurden auch von I. SZILARD (*Acta Chem. Scand.* 17 [1963] 2674) bestimmt, sie stimmen mit den unsrigen befriedigend überein.

den jeweiligen binären und ternären Komplexen – entsprechend  $\Delta \log K = \log K_{\text{CuBipy}\cdot\text{L}}^{\text{CuBipy}} - \log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$  – sind negativ. Die Stabilitätsdifferenzen  $\Delta \log K$  von etwa –0,6 bis –0,7 logarithmischen Einheiten sind von der Größenordnung, wie man sie für die Anlagerung einzähliger N-Liganden an den  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex erwartet<sup>8</sup>.

Der Ausbildungsgrad der  $\text{Cu}^{2+}$ -Hydrazin- bzw. -Hydroxylamin-Komplexe stimmt mit der Reihenfolge der Aktivitätskurven (b) bis (e) weitgehend überein; so sind z. B. etwa 10% der folgenden Komplexe bei dem jeweils in Klammer angegebenen pH-Wert ausgebildet:  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipyridyl- $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (pH  $\sim 5,7$ );  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipyridyl- $\text{NH}_2\text{OH}$  (pH  $\sim 5,0$ );  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (pH  $\sim 5,0$ ) und  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_2\text{OH}$  (pH  $\sim 4,3$ ). Dieser Befund stützt die obige Annahme, daß Komplexe dieser Art an der Reaktion beteiligt sind.

Über detaillierte kinetische Untersuchungen (vgl.<sup>10</sup>) an diesen Systemen soll später berichtet werden.

Den Herren Drs. B. PRIJS und R. GRIESSER danken wir für Anregungen, der Firma Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

HANS ERLNMEYER †, CLAUD FLIERL und HELMUT SIGEL  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

<sup>10</sup> TH. KADEN und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 947.

## NMR-Identification of $\alpha$ -Methylstyrene Dimers

The dimerization of  $\alpha$ -methylstyrene in sulphuric acid results in a mixture of dimeric isomers, the composition of which is not well known. The gas-chromatographic analysis of this mixture by AITKEN<sup>1</sup> gave four incompletely separated peaks, but the author did not know which dimers gave rise to particular peaks.

The present paper describes the complete analysis of dimerization products of  $\alpha$ -methylstyrene in sulphuric acid by NMR spectrometry. Separation of the investigated components was achieved in gas-chromatographic columns with SE 30 as liquid phase<sup>2</sup>. The resulting gas chromatogram consists of six peaks, corresponding to six components. As the resolution decreases with increasing the feed, small sample quantities have been fed into the column consecutively. The components have been treated in this way several times in order to separate them sufficiently. The resulting quantities (except component 3 and component 4) have been very small and ought to be diluted with  $\text{CCl}_4$  for taking NMR spectra,

<sup>1</sup> T. AITKEN (B. X. Plastics Ltd.), B. P. 979677 (1962).

<sup>2</sup> A. ŠVOB, D. J. DEUR-SIETAR and V. JARM, to be published in *J. Chromatogr.*

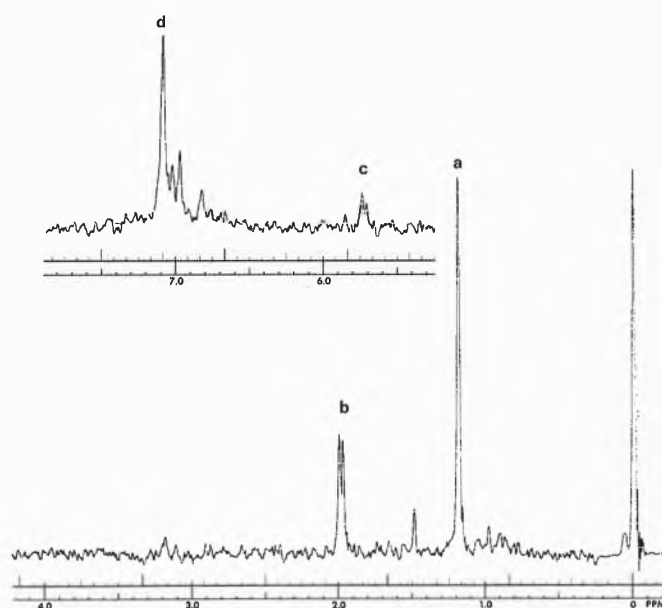


Fig. 1. NMR-spectrum of component 1

what greatly decreased the signal-to-noise ratio. The NMR spectra and corresponding integral curves have been taken with a Varian A-60 spectrometer.

The spectrum of component 1 (Fig. 1) shows a distance-splitting doublet-quartet pattern *b-c*, which indicates a  $H_3C-C=CH-$  configuration. Relative intensity (Table I) indicates the singlet *a* to belong to two equivalent methyl groups. The following structure has, therefore, been assumed:

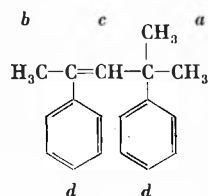


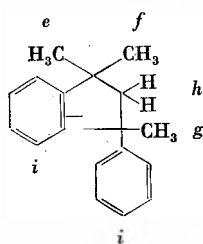
Table I. Component 1

Group	p. p. m.	Relat. int.
<i>a</i>	1.19	5.7
<i>b</i>	1.99	2.9
<i>c</i>	5.73	1.4
<i>d</i>	~ 7.0	10.4

Table II. Component 2

Group	p. p. m.
<i>e, f, g</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 1.03 \\ 1.34 \\ 1.67 \end{array} \right.$
<i>h</i>	2.28
<i>i</i>	~ 7.1

Component 2 has been found, by comparing its NMR spectrum (Table II) with that of the commercial product, to have cyclic structure. The signal *h* is in fact the two inner lines of an AB quartet, showing the two methylenic H's to be nonequivalent. The structure is as follows:



The signal *l* in the spectrum of component 3 (Table III) is typical of terminal methylenic H's. The singlet *k* most probably belongs to a rotatable methylene group. Thus the following structure has been determined, with no visible coupling between the vinyl methylene group and the other one:

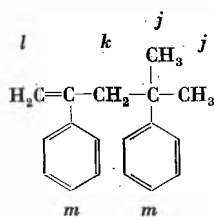


Table III. Component 3

Group	p. p. m.	Relat. int.
<i>j</i>	1.15	5.9
<i>k</i>	2.74	2.0
<i>l</i>	4.92	2.0
<i>m</i>	~ 7.1	10.5

Table IV. Component 4

Group	p. p. m.	Relat. int.
<i>n</i>	1.50	} 8.6
<i>o</i>	1.53	
<i>p</i>	6.03	1.0
<i>r</i>	~ 7.2	10.5

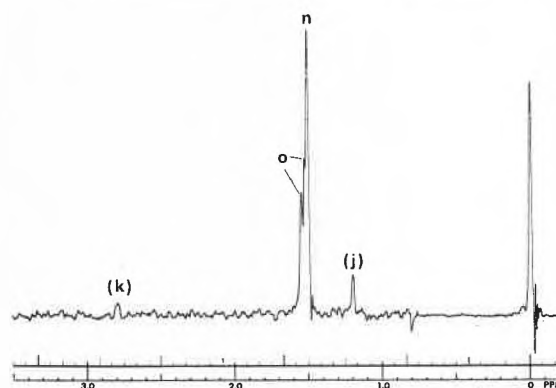
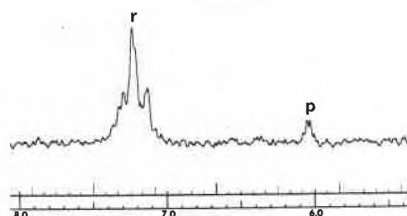
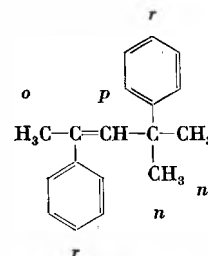


Fig. 2. NMR-spectrum of component 4

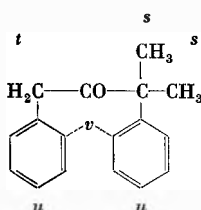
The spectrum of component 4 (Fig. 2) is analogous to that of component 1, *r* corresponding to *d*, *p* to *c*, *o* to *b*, and *n* to *a* (peaks *k* and *j* show traces of component 3). This suggests components 1 and 4 may be geometrical isomers. All peaks except *o* (*b*) are shifted downfield in component 4 (Table IV); the consideration of diamagnetic screening on plastic models shows component 4 to be the *trans* form, component 1 being the *cis* form. Thus, component 4 has the following structure:



The phenyl signal of component 5 (Table V) has two distinct areas, *v* and *u*, strongly coupled. The component has been shown by IR to have a carbonyl group; no conjugated chromophores have been detected by UV and the CO group can, therefore, be only in  $\beta$  position to

Table V. Component 5			Table VI. Component 6		
Group	p. p. m.	Relat. int.	Group	p. p. m.	Relat. int.
<i>s</i>	1.48	5.8	<i>w</i>	1.30	6.2
<i>t</i>	3.18	1.8	<i>z</i>	2.60	2.1
<i>u</i>	~ 7.2	8.3	<i>x</i>	6.72	1.0
<i>v</i>	~ 7.8	2.0	<i>y</i>	~ 7.2	10.0

phenyl rings. It is not difficult to propose the following structure which takes account of these facts, as well as of the singlets *t* and *s*. The carbonyl group deshields the two nearest phenyl H's, giving rise to signal *v* (the rotation of the rings is hindered, for steric reasons, as demonstrated by means of plastic models). Component 5 is obviously a product of oxidation during or after polymerization.



In the spectrum of component 6 (Fig. 3, Table VI) weak coupling causing narrow-spaced triplet-doublet splitting (*x* and *z*) can be observed, indicating a  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$  configuration (peaks *s* and *t* show traces of component 5). Peak *w* belongs, no doubt, to two equivalent methyl groups. Chemical analysis has found 1–2 oxygen atoms per molecule, while IR indicates ether bonds. This shows component 6 to be also a product of oxidation. An exact structure could not be ascribed to component 6, but most probably it contains the common  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{Ph}$  group plus another phenyl ring plus  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$ .

The NMR results suggest the composition of  $\alpha$ -methylstyrene dimerization products to be as follows (the components are numbered in the order as they come out from the gas-chromatographic column):

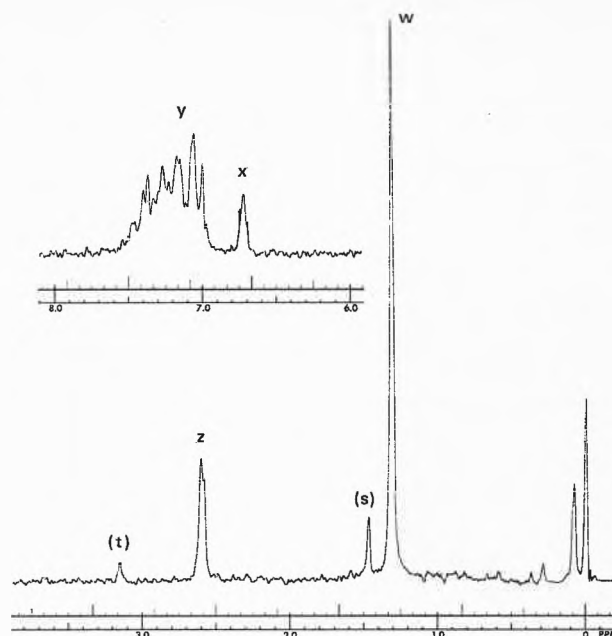


Fig. 3. NMR-spectrum of component 6

- component 1: *cis*-2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentene,  
 „ 2: 1,1,3-trimethyl-3-phenylindane,  
 „ 3: 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene,  
 „ 4: *trans*-2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentane,  
 „ 5: 1,3-diphenyl-3-methyl-2-butanone,  
 „ 6: structure not completely determined.

The results published in this paper are in good agreement with those obtained by gas chromatography by use of KOVATS' retention indices<sup>2</sup>.

A. J. ŠVOB

Organsko kemijska industrija OKI, Zagreb (Yugoslavia)

and

B. K. ČERNICKI

Industrija nafte INA, Institut, Zagreb (Yugoslavia)

### III. Mitteilung zur «Addition von Maleinimiden an Azine»<sup>1</sup> und «Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid»<sup>2</sup>

#### Summary

The assumed 1:1-addition product between benzaldazine and N-*n*-butylmaleinimide has been found to be a mixture or an unstable molecular addition compound of 1 part bisimide L (one of the 3 isomeric 1:2-addition products of benzaldazine and N-butylmaleinimide) and 1 part of benzaldazine. Thus, the azetidene structures of both the «1:1-adduct» and bisimide L are obsolete. A new stereostructure for bisimide L is proposed.

\* Eingegangen am 17. Oktober 1968.

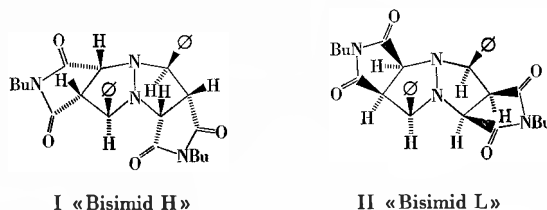
Das früher<sup>1,2</sup> beschriebene «1:1-Additionsprodukt» aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid vom Smp. 140 bis 143° hat sich als Gemisch bzw. leicht spaltbare Molekülverbindung von 1 Mol «Bisimid L» (Addukt aus 1 Mol Benzaldazin + 2 Mol N-Butylmaleinimid) mit 1 Mol Benz-

<sup>1</sup> TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL, *Chimia* 19 (1965) 393.

<sup>2</sup> TH. WAGNER-JAUREGG, L. ZIRNGIBL und H. GÜNTHER, *ibid.* 20 (1966) 442.

aldazin erwiesen<sup>3</sup>. Das Bisimid L kann darin zu einem kleinen Teil durch das isomere «Bisimid M» ersetzt sein.

Die Nichtexistenz des als Azetidinderivat formulierten 1:1-Additionsproduktes<sup>2</sup> läßt auch eine Bis-azetidinstruktur des Bisimides L<sup>2</sup> als unwahrscheinlich erscheinen. Es gewinnen die in unserer ersten Arbeit<sup>1</sup> für die Bisimide angenommenen Perhydro-pyrazolo-[1,2-a]pyrazol-Strukturformeln erneut an Glaubhaftigkeit. Für das Bisimid H kann die ursprünglich angegebene räumliche Anordnung der Substituenten (I) beibehalten werden. Dem Bisimid L möchten wir jetzt aufgrund einer neueren Deutung des NMR-Spektrums<sup>4</sup> die Formulierung II zuschreiben:



I «Bisimid H»

II «Bisimid L»

Die Strukturermittlung des isomeren Bisimides M (Hauptprodukt der Additionsreaktion) macht noch Schwierigkeiten, u. a. wegen des niedrigen Signals von  $4,88 \tau$  für eines der Wasserstoffatome im NMR.

Eine ausführlichere Diskussion der Verhältnisse und die Beschreibung der Versuche soll später erfolgen.

TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL

Siegfried AG, Zofingen

<sup>3</sup> Den ersten Hinweis darauf verdanken wir Dr. S. W. TAM, zur Zeit Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass., USA), der unsere Substanzen massenspektroskopisch eingehend untersuchte.

<sup>4</sup> Wir verdanken diese Dozent Dr. H. GÜNTHER, Organisch-Chemisches Institut der Universität Köln.

## Die katalytische Reaktion von alkylsubstituierten Heterozyklen mit NO\*

### Summary

Alkylaromatic and alkylsubstituted heterocyclic compounds form nitriles with nitric oxide in the presence of Ag-catalysts at 650 to 900°K.

High conversion rates were found in the nitrosation of the methyl derivatives of pyridine, thiophen, thiazole and furane in the presence of Re-catalysts, prepared by the reduction of  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ -supported carbon-types with  $\text{NaBH}_4$ .

Die Verfahrensweise, alkylsubstituierte Aromaten oder Pyridine mit NO umzusetzen, ist auch auf Derivate des Thiophens, Furans und Thiazols anwendbar<sup>1</sup>. Diese als Dampfphasennitrosierung bezeichnete Reaktion wurde erstmalig im Jahre 1955 von E. I. Du Pont de Nemours Co. beschrieben<sup>2</sup>.

Die Reaktion läßt sich vereinfacht mit folgender Gleichung darstellen:



Die von der Firma beschriebenen Katalysatoren, wie Silberkontakte auf  $\text{SiO}_2$ -Trägern oder A-Kohle<sup>3</sup>,  $\text{PbTiO}_3$ <sup>4</sup> oder Mischungen, die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  auf  $\text{CaO}$ -Trägern enthalten, weisen jedoch erhebliche Nachteile auf und sind für den praktischen Einsatz bei der Dampfphasennitrosierung von Methylheterozyklen nicht verwendbar.

Für einen technischen Einsatz entfallen A-Kohle-Träger, da NO bei erhöhten Temperaturen mit Kohlenstoff zu CO und  $\text{N}_2$  reagiert. Die anderen Katalysatoren,

besonders das  $\text{PbTiO}_3$ , zeigen bei geringer Lebensdauer eine ungenügende Selektivität bei niedrigem Umsatz des Kohlenwasserstoffs. Außerdem ist die Dichte der  $\text{PbTiO}_3$ -Kontakte mit etwa  $4 \text{ kg/dm}^3$  sehr hoch.

Ausgezeichnete Ergebnisse wurden mit Rheniumkatalysatoren erzielt, die in folgender Weise hergestellt wurden:

Zu 200 g gekörnten  $\text{SiO}_2$ -Gels wird eine Lösung von 10% Ammoniumperhenat in 450 ml Wasser gegeben. Die bis zur Trockne eingedampfte Mischung wird dann mit einer wäßrigen Natriumborhydrid-Lösung reduziert.

Mit einem in dieser Weise hergestellten Kontakt konnte die Dampfphasennitrosierung von 2-, 3- und 4-Methylpyridin, 2-Methylthiophen, 2-Methylfuran und 4-Methylthiazol erfolgreich durchgeführt werden. Als Reaktionsgefäß diente ein Integralreaktor<sup>5</sup>, der mit einem regelbaren Salzbad bis zu einer Temperatur von 580°C beheizt werden konnte. Die Dosierung der gasförmigen Komponenten erfolgte über Strömungsmesser, die der Methylheterozyklen mit einer Dosierpumpe.

Die zur Reaktion gebrachte Gasmischung wurde in den Grenzen von 5 bis 15% Methylheterozyklus, 5 bis 20% NO und 65 bis 90%  $\text{N}_2$  variiert. Das Zumischen von Wasserdampf oder Argon anstelle von  $\text{N}_2$  brachte keine Verbesserung des Umsatzes an Methylheterozyklen oder der Selektivität der Reaktion.

Die Umsatzhöhe beträgt unter optimalen Bedingungen bei allen Methylheterozyklen zwischen 26 und 40%. Die Ausbeute an Cyanheterozyklen beträgt mehr als 95%. In folgender Tabelle sind die optimalen Reaktionsbedingungen für die untersuchten Substanzen zusammengestellt:

<sup>5</sup> E. FISCHER, *Chem.-Ing.-Techn.* 38 (1966) 35. E. FISCHER, *Ind. Chim. Belgique* 32 (1967) 972.

\* Eingegangen am 23. Oktober 1968.

<sup>1</sup> E. FISCHER, zum Patent angemeldet.

<sup>2</sup> E. I. Du Pont de Nemours Co., A. P. 2 736 739 (1955).

<sup>3</sup> E. I. Du Pont de Nemours Co., A. P. 3 023 226 (1962).

<sup>4</sup> E. I. Du Pont de Nemours Co., A. P. 3 184 415 (1965); A. P. 3 125 538 (1964); A. P. 3 141 902 (1964); A. P. 3 157 688 (1964).

Verbindung	Reaktionsgas			Belastung h <sup>-1</sup>	Temperatur °C	Ausbeute, bezogen auf Einsatz %
	% HC	% NO	% N <sub>2</sub>			
2-Methylthiophen	12	18	70	9000	520	32
2-Methylpyridin	14	14	72	12000	494	36
3-Methylpyridin	7	14	79	7500	550	37
4-Methylpyridin	10	20	70	16000	550	40
4-Methylthiazol	5	5	80	14000	550	26
2-Methylfuran	15	20	65	14000	495	38

\* HC = Methylheterozyklus

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Dampfphasennitrosierung sehr gut geeignet ist, cyansubstituierte Heterozyklen auf einfache Weise aus den analogen methylsubstituierten Verbindungen herzustellen. Aufgrund der hohen Selektivität und der relativ niedrigen Wärmetönung weist die Dampfphasennitrosierung ge-

genüber der Ammonoxydation bei der Darstellung von cyansubstituierten heterozyklischen Verbindungen beträchtliche Vorteile auf.

EBERHARD FISCHER

Sektion Chemie der Universität Rostock (DDR)  
Fachbereich Technische Chemie