

Adsorptionsversuche an Linde-Molekularsieben

O. Stelzer, Bonn

Wie verschiedene Arbeiten zeigen, ergibt die Partialdruckanalyse des Enddrucks von Öldiffusionspumpen, die mit Kohlenwasserstoffen als Treibmittel arbeiten, ein Spektrum, das hauptsächlich aus Bruchstücken dieser Kohlenwasserstoffe besteht.

Neben der bisher meist verwandten Methode des Ausfrierens durch Kühlfallen haben in letzter Zeit die Sorptionsfallen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Von besonderem Interesse sind dabei Sorbentien, die unter dem Namen „Linde-Molekularsiebe“ laufen. Von uns wurden Adsorptionsmessungen an Chabasit 5A $\frac{1}{8}$ inch-Stäbchenform mit gesättigten und ungesättigten normal- und iso-Kettenkohlenwasserstoffen von C₃ bis C₇ im Druckbereich von 10^{-8} bis 10^{-3} Torr durchgeführt. Es wurde bei Temperaturen von -78,5 °C, 12 °C und 130 °C gemessen.

Die Befunde, daß mit abnehmender Temperatur die adsorbierte Menge bei konstantem Druck zunimmt und daß die Adsorptionswärmen bei 20°C etwa 1,5-mal so groß sind wie die Kondensationswärmen am Siedepunkt, lassen eine physikalische Adsorption vermuten. Bei gleichen Bedingungen nimmt die adsorbierte Menge von C₃ bis C₅ zu, um danach wieder geringer zu werden. Die Ketten von C₃ bis C₅ zeigen eine reine Dampfdruckabhängigkeit, da die auf p/p₀ normierten Isothermen zusammenfallen; bei C₆ und C₇ fallen die Isothermen wieder zusammen, liegen aber um einen Faktor 10 tiefer; damit macht sich wahrscheinlich ein sterischer Einfluß bemerkbar. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, daß die Iso-Verbindungen um einen Faktor 10 weniger adsorbiert werden, als die entsprechenden Normalverbindungen.

dungen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen ein größtenteils gleiches Verhalten.

Quellung und Kristallisation von in Aceton eingetauchtem Polyglykoltetraphthalat

H. G. Zachmann, Mainz

Polyglykoltherephthalat kristallisiert unter normalen Umständen nur oberhalb von 70 °C, beim Quellen in Aceton dagegen auch bei Raumtemperatur und darunter. Die Kristallisation des gequollenen Materials geht, unter Ausbildung von Sphärolithen, in weniger als 2 min vor sich. Es besitzt danach etwa die gleiche Dichte und die gleiche mesomorphe Gitterstruktur wie ein im ungequollenen Zustand bei 140 °C auskristallisiertes Material.

Die Untersuchung des zeitlichen Quellverlaufs von 120 µ dicken, thermisch verschiedene vorbehandelten Proben ergab, daß die Diffusion infolge der eintretenden Erniedrigung der Einfriertemperatur anomal verläuft und der Diffusionskoeffizient stark konzentrationsabhängig ist. Eine vorher amorphe Probe, die erst bei der Quellung kristallisiert, benötigt zur Sättigung weniger als 1 h und nimmt maximal 11 Gewichtsprozent Aceton auf, während eine Probe, die vorher im Vakuum z. B. bei 140°C kristallisiert worden war, über 100 h benötigt und nur 6% Aceton aufnimmt. Auch bei einer anschließend an eine Entquellung vorgenommenen erneuten Quellung, bei der jetzt beide Proben von Anfang an kristallin und mit etwa gleicher Dichte und Gitterstruktur vorliegen, bleibt dieser Unterschied bestehen. Er muß daher wohl durch Unterschiede in der Morphologie -- etwa im Feinbau der Sphärolithe -- oder in der Struktur der nichtkristallinen Bereiche bedingt sein.

[VB 648]

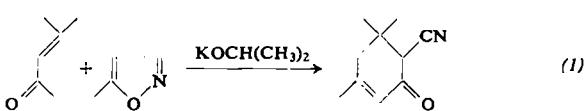
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr

am 19. September 1962

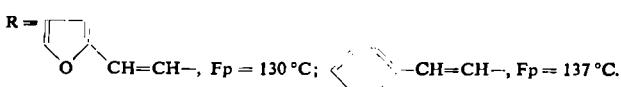
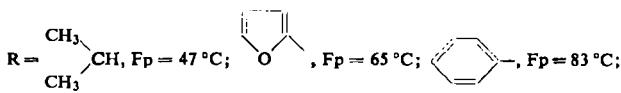
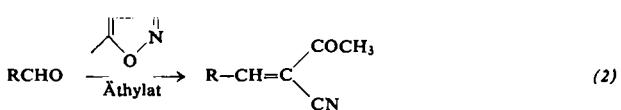
C. H. Eugster, Zürich

Kondensationsreaktionen mit Isoxazolen

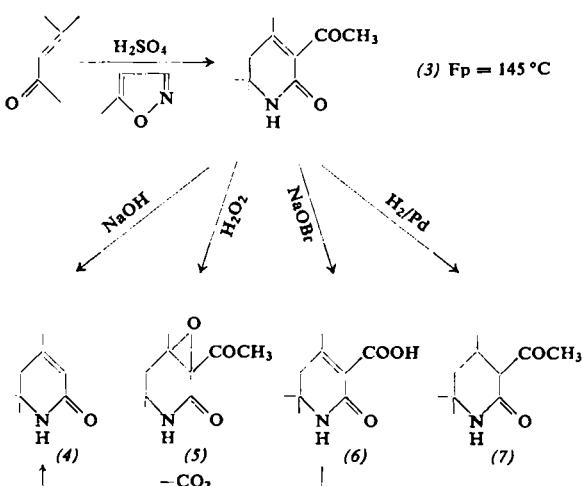
An Stelle des schwer zu handhabenden monomeren Cyanacetons kann 5-Methylisoxazol für Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Ketone verwendet werden. Reaktionsprodukte sind substituierte β -Ketonitrile vom Typus (1):



Auch Jodmethylate von Mannichbasen lassen sich benutzen. Mit Aldehyden tritt Kondensation zu den bisher noch nicht bekannten Alkyliden-cyanacetonen ein:



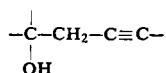
Unter sauren Bedingungen kondensiert 5-Methylisoxazol mit α,β -ungesättigten Ketonen zu 3-Acetyl-5,6-dihydropyridonen vom Typ (3)



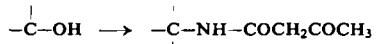
In derselben Weise ergibt 5-Phenylisoxazol die 3-Benzoyl-dihydrooxazidone.

Damit werden 3-Acyl-lactame (7) nunmehr präparativ leicht zugängliche Substanzen.

An Stelle der α,β -ungesättigten Ketone können auch β -Hydroxy- oder β -Haloketone eingesetzt werden. Propargylcarbinole:



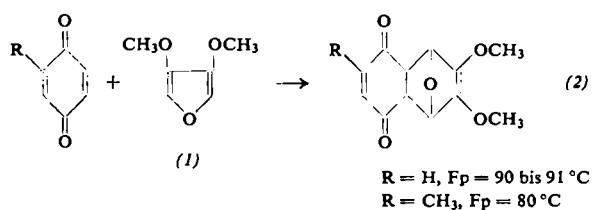
geben nach Zusatz von $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ zur Reaktionslösung dieselben 3-Acyl-dihydropyridone. Tertiäre Carbinole liefern substituierte Acetoacetamide:



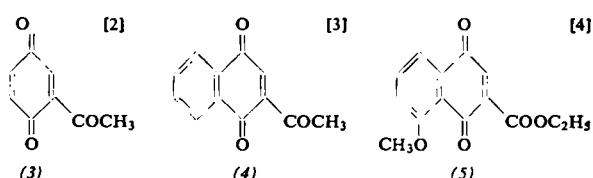
Die neue Reaktion stellt eine Erweiterung der *Ritter-Graf*-Reaktion dar. Sie ist dieser gegenüber aber wegen des bifunktionellen Charakters des Acetoacetamid-Restes vielseitiger.

Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen Furanen und Chinonen

Chinone konnte man bisher nicht mit Furan nach Diels-Alder umsetzen. Die Reaktion gelingt jedoch leicht mit dem aktivierte 3,4-Dimethoxyfuran (1):

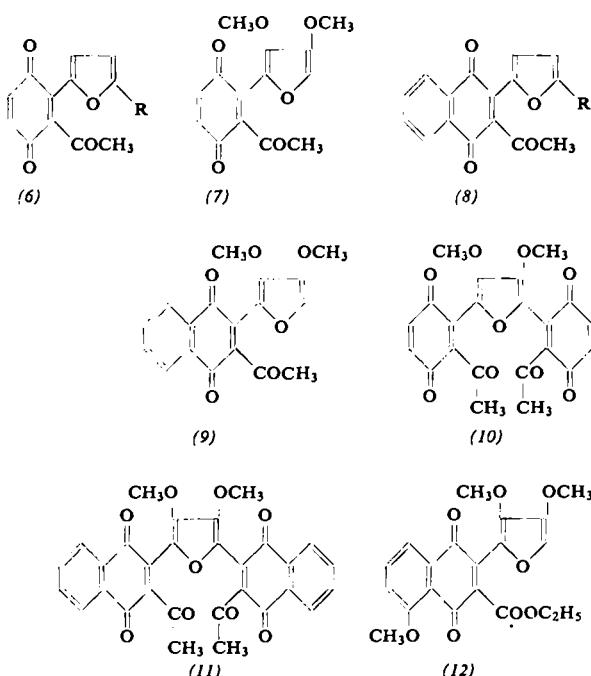


Reaktionsprodukte sind Endioläther vom Typus (2) [1]. Anders verläuft die Reaktion mit negativ substituierten Chinonen, z. B. mit (3), (4) und (5).



- [1] C. H. Eugster u. A. Hofmann, Chimia 15, 518 (1961).
[2] C. H. Eugster u. P. Bosshard, Chimia 15, 528 (1961).

Ihre Umsetzungsprodukte mit Furanen sind die ortho-furylierten Chinone, bzw. deren Hydrochinone (6-12).



- (5) $\text{Fp} = 102-103^\circ\text{C}$; (6) $\text{R} = \text{H}$ $\text{Fp} = 123-124^\circ\text{C}$
 $\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{Fp} = 121-122,5^\circ\text{C}$
(7) $\text{Fp} = 87^\circ\text{C}$
(8) $\text{Fp} = 123-124^\circ\text{C}$ ($\text{R} = \text{H}$)
 $\text{Fp} = 129-130^\circ\text{C}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$)
(9) $\text{Fp} = 140-142^\circ\text{C}$, Hydrochinon $\text{Fp} = 120-122^\circ\text{C}$
(10) Hydrochinon $\text{Fp} = 193,5-194^\circ\text{C}$; Chinon kein Fp
(11) $\text{Fp} = 201-204^\circ\text{C}$
(12) $\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$.

Über Reaktionen an (6) ($\text{R}=\text{H}$) wurde berichtet [5]. Sie verlaufen am Furanrest unter Beteiligung der orthoständigen Carbonyl-Gruppe.

[VB 649]

[3] C. H. Eugster u. P. Bosshard, Chimia 16, 45 (1962).

[4] C. H. Eugster u. R. Good, Chimia 16, 343 (1962).

[5] C. H. Eugster u. P. Bosshard, Chimia 15, 530 (1961).

Verein Österreichischer Chemiker

Wien, am 12. Oktober 1962

Aus den Vorträgen:

Ringschlußreaktionen in der Zuckerreihe

V. Prey, Wien

Durch Acyloinkondensation des Tetramethylzuckersäure-dimethylesters, nach einer Methode zur Darstellung makrocyclischer Acyloine, erhält man in guter Ausbeute Mono-hydroxytetrahydroxycyclohexanon. Dessen Entmethylierung ergibt eine Substanz mit den typischen Reaktionen, dem IR-Spektrum und dem R_f -Wert (im Dünnschichtchromatogramm) der epi-meso-Inosose. Nach der Konformationslehre sind vier Inososen, von denen zwei energetisch begünstigt sind, darunter die epi-meso-Inosose, zu erwarten. Durch Reduktion der Inososen erhält man ein Gemisch von Inositen, in dem der meso-Inosit und der epi-Inositol durch Dünns-

schichtchromatographie festgestellt werden können. Durch einen biochemischen Test ergibt sich, daß der meso-Inositol zu 64 % vorhanden ist.

Kalorimetrische Untersuchungen von Koordinationsreaktionen

V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Wien

Die Chloridionen-Affinitäten von Acceptorchloriden wie SbCl_5 , FeCl_3 , TiCl_4 sind in Lösung von Phosphoroxychlorid auf Grund spektrophotometrischer und potentiometrischer Ergebnisse bekannt. Die Chloridionen-Koordination verläuft dabei gegen die Konkurrenz der Solvatation (O-Koordination), da die Acceptorchloride zunächst mit dem Lösungsmittel über den Sauerstoff koordinierte Solvate bilden. Um ein Maß der Acceptorstärken der Chloride gegenüber dem