

Reduktone

G. Hesse, Erlangen

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M., am 24. Januar 1963

Die Reduktone enthalten die Gruppierung



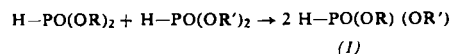
die ein neuartiges Verhalten, z. B. amphotere Salzbildung und Reduktionsvermögen zeigt. Weder die Kohlenstoff-Doppelbindung noch die Carbonylgruppe lassen sich in üblicher Weise reduzieren; letztere gibt auch keine Oxime. Die Reduktone sind mit Dicarbonylalkoholen isomer oder tautomer und werden meist daraus hergestellt. Am beständigsten sind die Formen, welche coplanare Chelate bilden können. Angrenzende aromatische Systeme können die Carbonylgruppen in ihre Resonanz einbeziehen und dadurch die Ausbildung der Reduktongruppe stören. Erstmals hergestellt wurden cis-trans-isomere Dimethyläther des Diphenylreduktions, Ninhydrinreduktion und sein Äther, 4,4-Dimethyl- und 4,4,5,5-Tetramethylreduktionsäure. Triosereduktion wurde erstmals über Distyrylcarbinol und Tartrondialdehyd synthetisiert. Cyclopentan-1,2,3-trion und 2,5-Diketocarbonsäuren können sich in Dien-diole, die sich wie vinyloge Reduktone verhalten, umlagern. Typische Umwandlungen der Reduktongruppierung sind Redox-Disproportionierung sowie Oxydation mit Luft, Silberoxyd, Diazoniumsalzen und Perjodsäure. [VB 684]

Über Lösungsvermittlung und die Synthese neuer Lösungsvermittler

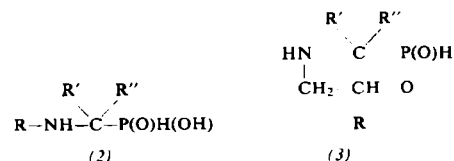
N. Kreutzkamp, Berlin-Dahlem

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 14. Februar 1963

Gemischte Diester der phosphorigen Säure (1) können durch Umsetzung der leicht zugänglichen symmetrischen Diphosphite in Gegenwart von etwas phosphoriger Säure erhalten werden:



Wird als R ein stark hydrophober und als R' ein stark hydrophiler Rest gewählt (z. B. $\text{R} = -\text{C}_{18}\text{H}_{35}$, $\text{R}' = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$), so besitzen die Ester lösungsvermittelnde und emulgierende Eigenschaften und zeigen eine stark antioxydative Wirkung. Da letztere auf die Oxydationsstufe +3 des Phosphors zurückzuführen ist, wurden auch Phosphonigsäuren in die Untersuchung einbezogen. Die aus primären Aminen, Carbonylverbindungen



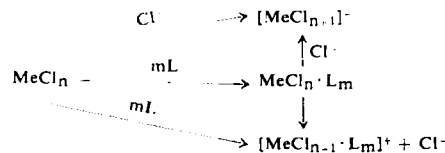
und unterphosphoriger Säure darstellbaren Amino-phosphonigsäuren (2) sind besonders geeignet. In die Säuren (2), die als Natriumsalze eingesetzt werden, können als Reste R, R' und R'' hydrophobe und hydrophile Gruppen in mannigfacher Kombination eingeführt und dadurch die Eigenschaften als Lösungsvermittler, Netzmittel und Emulgatoren vielfach variiert werden. Die besten Wirkungen besaßen ringförmige Ester (3), die aus den entsprechenden hydroxysubstituierten Säuren (2) durch Erhitzen gewonnen wurden. [VB 689]

Wasserfreie Acceptorchloride in nicht-wässrigen Lösungen

V. Gutmann, Wien

GDCh-Ortsverband Berlin, 28. Januar 1963

Die charakteristischen Reaktionen eines Acceptorchlorides in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel (L) wurden an einem Schema näher erläutert.



Ionisation ist möglich a) durch direkten Halogenidionen-Übergang, b) aus dem Solvatkomplex und c) unter Bildung von Autokomplexen, welche über die Solvatkomplexe führt.

Nach einer Diskussion von Dissoziations- und Assoziationsmöglichkeiten wurden Gleichgewichte mit Chloridionen-Donoren diskutiert; die dabei festgestellten Koordinationsformen und die Chloridionen-Affinitäten der Acceptorchloride wurden besprochen. Chlorokomplexe entstehen in Acetonitril aus Triphenylchlormethan und Acceptorchloriden, welche das $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ -Ion unsolvatisiert enthalten, ohne Rücksicht auf die Natur des Acceptorchlorides. Als Ligandeneffekt wird die Erscheinung bezeichnet, daß Di- und Tetrachloride schwache, Tri- und Pentachloride starke Chloridionen-Acceptoren sind. Dabei wird ein freies Elektronenpaar als Pseudoligand gezählt (Ligandeneffekt des freien Elektronenpaares), d. h. SbCl_3 verhält sich als Pseudotetrachlorid, und TeCl_4 als Pseudopentachlorid. Es gelang, die relativen Chloridionen-Donorstärken der „Acceptorchloride“ in einigen Systemen festzulegen. [VB 677]

Neues zum Substitutionsproblem bei den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen

GDCh-Ortsverband Essen, am 13. Dezember 1962

F. Asinger, Aachen

Bei der Monosubstitution der höhermolekularen, geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe wird der Substituent statistisch über die Kohlenstoffkette verteilt, wie Versuche zur Chlorierung, Nitrierung und Sulfochlorierung ergeben haben. Das Ausmaß der Substitution ist am Moleküleinde infolge der herabgesetzten Reaktionsfähigkeit des primären Wasserstoffatoms der Methylgruppe geringer. Nun wurde die Aufklärung der Verhältnisse bei der Disubstitution an Hand der Sulfochlorierung und Nitrierung in Angriff genommen. Für die Sulfochlorierung wurde n-Hexan-1-sulfochlorid, für die Nitrierung 1-Nitro-n-octan als Ausgangsmaterial verwendet, also Verbindungen, die einen Substituenten in bereits bekannter Stellung enthalten, was die Mannigfaltigkeit an möglichen Disubstitutionsprodukten herabsetzt.

Die Disulfochloride wurden thermisch zu den Dichloriden desulfiert, wobei nachgewiesen wurde, daß die Chloratome den gleichen Platz an den gleichen C-Atomen einnehmen, an denen vorher die Sulfochloridgruppen gebunden waren. Die Dichloride konnten quantitativ gaschromatographisch bestimmt werden. Es zeigte sich, daß eine geminale und vicinale Disubstitution nicht stattfindet, eine 1,3-Disubstitution noch sehr stark gehemmt ist, während von hier ab wieder statistische Verteilung des zweiten Substituenten über die Kohlenstoffkette zu beobachten ist.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Chlorierung von n-Hexan-1-sulfochlorid vor, eine Reaktion, die bekanntlich