

Bei der Isopropylierung von Toluol und Cumol unter Normalbedingungen (Tabelle 1) unterscheidet sich die Isomerenverteilung des Hauptproduktes bei den beiden Katalysatorsystemen sehr stark. Bei den Versuchen 1 und 3 sowie 2 und 4 stimmen dagegen die *para*-:*meta*-Verhältnisse sehr gut überein.

Bemerkenswert ist ferner, daß wir bei Propylierungsgraden von 0,27 bzw. 1,26 mit keinem anderen Katalysatorsystem wesentlich höhere *p*-Diisopropylbenzol- bzw. *o*-Cymol-Werte erhalten konnten. Die Ergebnisse zeigen, daß (2) aufgrund seiner geringeren Acidität ein schwächerer Isomerisierungs-Katalysator als AlCl_3/HCl ist.

1,1,3-Trimethylisopropylindenium-tetrachloroaluminat (2)

In 215 Gew.-Teile eines technischen Aromatengemisches (Benzol 8, Cumol 78, *m*-Diisopropylbenzol 8, *p*-Diisopropylbenzol 4, Triisopropylbenzol 2 Gew.-%) leitet man bei 50 bis 70 °C in Gegenwart von 0,5 Gew.-Teilen AlCl_3 8 Gew.-Teile Propen und 30 Volumteile HCl ein. 200 g der unteren Phase des Reaktionsgemisches werden mit Wasser zersetzt; aus dem organischen Anteil wird die unterhalb 240 °C siedende Fraktion abdestilliert. Der Rückstand wird auf 0 °C abgekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und in 120 g Methanol in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich 52 g (1) vom $F_p = 50\text{--}51^\circ\text{C}$ ab. ~ 60 g (0,3 mol) (1) werden in 250 g Hexan gelöst. Man leitet etwa 151 HCl/Std. ein und gibt unter starkem Rühren innerhalb von 75 min langsam 40 g (0,3 mol) sublimiertes AlCl_3 zu. Das Reaktionsgemisch wird durch Kühlung bei 35–40 °C gehalten. Nach der Reaktion kristallisieren 109 g (88%) dunkelgelbes (2) vom $F_p = 78\text{--}80^\circ\text{C}$ aus.

Eingegangen am 2. Januar und 3. Februar 1969 [Z 953]

[*] Dr. M. Strohmeyer, Dr. K. H. Hiller und Dr. K. Witte
Badische Anilin- und Soda-Fabrik
67 Ludwigshafen

[1] M. Strohmeyer, K. H. Hiller u. H. Scholz, Dt. Pat.-Anm.
B 89216 IV/b/12 o (1966), BASF.

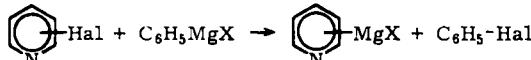
[2] W. Huber, persönliche Mitteilung.

Neue Methode zur Darstellung von Organo-magnesium-Verbindungen des Pyridins^[1]

Von H. H. Paradies und M. Görbing [*]

Pyridylmagnesiumverbindungen werden in bekannter Weise unter gleichzeitiger Zugabe von Äthylbromid und Halogenpyridin zu Magnesium dargestellt^[2]; sie reagieren analog wie Grignard-Verbindungen^[3,4].

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Struktur^[5] dieser Verbindungsklasse setzten wir Halogenderivate des Pyridins mit Phenylmagnesiumbromid oder -jodid in wasserfreien polaren Lösungsmitteln um.



Es läuft weder bei 2-Brompyridin ein normaler Additions-Eliminierungs-Mechanismus^[6,7] ab, noch im Falle 3-Halogenpyridin ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus^[7,8]. Gaschromatographisch wurden nach Hydrolyse der in hohen Ausbeuten entstehenden Pyridylmagnesium-bromide bzw. -jodide weder 2-Phenylpyridin noch 3- oder 4-Phenylpyridin gefunden. Entscheidend für den Reaktionsablauf des neuen Darstellungsverfahrens ist, daß die Produkte unlöslich in den organischen Solventien anfallen.

Typische Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Pyridylmagnesiumbromid:

2 mmol 3-Chlorpyridin werden in 30 ml wasserfreiem Äther (THF) unter nachgereinigtem N_2 gelöst. Innerhalb von 10 min läßt man eine ätherische (oder THF-) Lösung von 10 ml

Phenylmagnesiumbromid (40-proz.) zutropfen. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach 15 min beendet. Das feinkristalline Produkt wird auf einer Glasfritte (1 G 2) gesammelt, im N_2 -Strom über CaCl_2 getrocknet und unter N_2 aufbewahrt. Entsprechende Reaktionen mit Phenylmagnesiumjodid geben nicht so gute Ausbeuten:

Hal-C ₆ H ₄ N	Ausbeute (%) [9]		Lösungsmittel
	X = Br	J	
2-Cl-	85	60	Äther
3-Cl-	80	60	Äther
4-Cl-	63	40	THF
2-Br-	90	60	THF THF, Äther
3-Br-	95	60	THF THF, Äther
4-Br-	70	31	THF

Die weißen, kristallinen Pyridylmagnesium-bromide und -jodide sind geruchlos im Gegensatz zu den nach^[3] dargestellten Produkten. Sie schmelzen bis 350 °C nicht und sind in wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich. Mit Benzaldehyd setzen sie sich um zu den entsprechenden sekundären Alkoholen, die durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert wurden. Die d-Werte aus Guinier-Aufnahmen sowie die Analysenergebnisse zeigen eindeutig, daß die nach dem Verfahren von Proost und Wibaut^[4] und nach dem hier beschriebenen Verfahren dargestellten Verbindungen identisch sind.

Eingegangen am 8. Januar 1969 [Z 955]

[*] Dr. H. H. Paradies [**]

Biochemisches Laboratorium des Institutes für Humangenetik der Universität Münster
Maren Görbing
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[**] Neue Adresse: Medical Research Council

Laboratory of Molecular Biology
Hills Road
Cambridge (England)

[1] 1. Mitteilung über Organomagnesium-Verbindungen des Pyridins.

[2] S. A. Harris, Iowa State Coll. J. Sci. 6, 425 (1932); Chem. Abstr. 27, 279 (1933).

[3] J. Overhoff u. W. Proost, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 7 (1938).

[4] W. Proost u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 971 (1940).

[5] Zur Röntgenstrukturanalyse werden Einkristalle gezüchtet.

[6] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 77, 557 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 543 (1965).

[7] Th. Kauffmann, A. Risberg, J. Schulz u. R. Weber, Tetrahedron Letters 1964, 3563.

[8] R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960).

[9] Zur Bestimmung der Ausbeute s. A. F. Clifford u. R. R. Olson, Analytic. Chem. 33, 544 (1960).

Untersuchung der Superadditivität beim photographischen Entwicklungsprozeß mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven an der Silberelektrode

Von M. Brezina, W. Jaenicke und H. Raithel [*]

Mischungen bestimmter Entwicklersubstanzen bewirken höhere Entwicklungsgeschwindigkeit als die reinen Komponenten (bezogen auf gleiche Gesamtzahl). Dieses als Superadditivität bezeichnete Phänomen wurde bisher anhand von Messungen des Zeitverlaufs der photographischen Schwärzung untersucht; eine vollkommene Erklärung steht noch aus.

Da der Effekt auch bei physikalischer Entwicklung von Silberkeimen auftritt, für die die Elektrodentheorie der photographischen Entwicklung gesichert ist^[1], sollte er auch mit elektrochemischen Methoden zu untersuchen sein. Wir haben die Systeme Hydrochinon / 1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phen-

idon)^[2] und Hydrochinon / *p*-Methylaminophenol (Metol)^[3] an einer stationären Silberscheibe-elektrode in phosphat-, borat- oder carbonatgepufferter Lösung im pH-Bereich zwischen 8 und 11,3 mit und ohne Zusatz von Sulfit studiert. Die Strom-Spannungs-Kurven wurden mit einem Radiometer-PO4-Polarographen bei 400 mV/min von negativen zu positiven Potentialen und zurück registriert.

Phenidon erweist sich auch in Gegenwart von SO_3^{2-} als nahezu reversibles Redoxsystem mit einem Umsatz von einem Elektron je Molekül. Hydrochinon wird irreversibel oxidiert. Seine Überspannung ist von der Elektrodenvorbehandlung abhängig; sie nimmt mit dem pH-Wert ab und erhöht sich beträchtlich in Gegenwart von Sulfit und/oder Gelatine (bis zu 200 mV). Schon bei Zusatz kleiner Mengen (1 %) Phenidon zu Hydrochinon wird die Überspannung verringert; dadurch nimmt die Stufenhöhe zu, bis sich das Hydrochinon mit wachsendem Phenidonanteil fast reversibel verhält. Dabei tritt auch bei kleinsten Konzentrationen an Phenidon niemals eine kinetische Stufe des Phenidons auf: Eine Regeneration des Phenidons durch Hydrochinon in homogener Phase lässt sich daher als Ursache der Reaktionsbeschleunigung ausschließen. Die katalytische Wirkung des Zusatzes muß also durch einen Heterogenprozeß, z. B. über eine spezifische Adsorption hervorgerufen werden, wobei Phenidon als Elektronenüberträger wirkt. Metol verhält sich ähnlich wie Phenidon.

Eine Beschleunigung der Entwicklung mit Phenidon durch Zusatz von Hydrochinon ist durch einen solchen Prozeß nicht zu deuten. In diesem Fall ist zu berücksichtigen, daß Phenidon ein Elektron. Hydrochinon in Gegenwart von Sulfit hingegen vier Elektronen je Molekül umsetzen kann, so daß bei Verwendung äquimolarer Gemische auch hier eine Beschleunigung beobachtet werden muß.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 957]

[*] Dr. M. Brezina

Institut für Polarographie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR)
z. Zt. Universität Erlangen-Nürnberg (Humboldt-Stipendiat)
Prof. Dr. W. Jaenicke und cand. chem. H. Raithel
Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Schuhstraße 19

[1] Vgl. W. Jaenicke, Photogr. Sci. Engng. 6, 185 (1962); W. E. Lee u. T. H. James, ibid. 6, 32 (1962).

[2] G. F. van Veelen, Photogr. Sci. Engng. 13, 9 (1969).

[3] J. F. Willems u. G. F. van Veelen, Photogr. Sci. Engn. 6, 49 (1962).

Siebenwertiges Plutonium

Von C. Keller und H. Seiffert [*]

Nachdem vor kurzem von *Krot* und *Gel'man*^[1] durch Oxidation von Np^{VI} mit Ozon in alkalischer Lösung siebenwertiges Neptunium wahrscheinlich gemacht und später durch Verwendung anderer Oxidationsmittel gesichert werden konnte^[2], gelang uns die Darstellung von Li_5NpO_6 , der ersten kristallinen Verbindung mit Np^{VII} ^[3]. Ähnliche Untersuchungen ergaben auch Anzeichen für die Existenz von Plutonium mit der Oxidationszahl $> +6$ ^[3]. Nunmehr konnten wir Pentalithium-plutonium(vii)-hexoxid, Li_5PuO_6 , in reiner Form erhalten.

Darstellung von Li_5PuO_6 : Eine feinpulverisierte Mischung von Li_2O und PuO_2 (ca. 3:1; ein Überschuß an Li_2O hat sich als notwendig erwiesen) wird im gereinigten Sauerstoffstrom langsam ($\approx 6^\circ\text{C}/\text{min}$) auf $430 \pm 10^\circ\text{C}$ erhitzt und solange

bei dieser Temperatur (ca. 2 Std.) belassen, bis keine Gewichtszunahme mehr festzustellen ist (zur Messung vgl.^[4]). Typischer Ansatz: $83,51 \text{ mg Li}_2\text{O} + 252,46 \text{ mg PuO}_2$ ($\text{Li}:\text{Pu} = 5,95:1$) – Δm bei 430°C (ca. 2 Std., $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$): $22,40 \pm 0,1 \text{ mg}$; daraus berechnet sich eine Wertigkeit des Plutoniums von $6,98 \pm 0,02$.

Das Röntgendiagramm des grünlich-schwarzen Li_5PuO_6 läßt sich hexagonal indizieren mit den Gitterkonstanten $a = 5,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $c = 14,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$ (?), d_{10} für $\text{Li}_5^{239}\text{PuO}_6 = 3,53 \text{ g/cm}^3$). Li_5PuO_6 ist isotyp mit den formelgleichen Verbindungen von Np^{VII} ^[3], Tc^{VII} ^[5] und Re^{VII} ^[6]. Wahrscheinlich gleiche Kristallstruktur haben auch die ternären Oxide $\text{Li}_5\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$, $\text{Li}_5\text{M}^{\text{V}}\text{O}_6$ und $\text{Li}_5\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_6$ wie zuerst *Scholder*^[7] feststellte. Plutonium ist allerdings das erste Element, bei dem alle vier Verbindungstypen auftreten^[8–10]. Daher ist es nicht überraschend, daß an partiell oxidierten Proben mit einer mittleren Pu-Oxidationszahl zwischen +6 und +7 nur eine Phase, d. h. ein Mischkristall von Li_6PuO_6 mit Li_5PuO_6 , beobachtet wird (vgl.^[8,9]). Eine genaue Kristallstrukturbestimmung des Verbindungstyps Li_xMO_6 wurde von *Trömel* und *Hauck* an Li_8SnO_6 durchgeführt^[11].

Da sowohl Re^{VII} als auch Tc^{VII} ternäre Oxide mit anderen Alkali- und Erdalkalimetallen bilden, sollten auch entsprechende Verbindungen des siebenwertigen Plutoniums darstellbar sein. Dies ergibt sich qualitativ z. B. daraus, daß das Reaktionsprodukt der Umsetzung $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{PuO}_2 + \text{O}_2$ ($\approx 400^\circ\text{C}$) bei Auflösung in Wasser das für Pu^{VII} typische Absorptionsspektrum zeigt.

Li_5PuO_6 löst sich in Wasser und LiOH -Lösungen mit grüner Farbe. Diese Lösungen sind nicht beständig, sie gehen innerhalb 2–3 min quantitativ in gelbe Lösungen von Pu^{VI} über, und zwar um so schneller, je niedriger die LiOH -Konzentration ist. Aus qualitativen Beobachtungen^[8] ist zu schließen, daß Pu^{VII} in verdünnter LiOH -Lösung zwei Absorptionsbanden bei 400–410 nm bzw. bei 620–630 nm zuzuordnen sind. Eine Oxidation $\text{Pu}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Pu}^{\text{VII}}$ in LiOH -Lösung ist durch Zugabe von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in der Wärme möglich. Pu^{VII} ist wie Np^{VII} nur in alkalischer Lösung beständig; beim Ansäuern findet sofort Reduktion zu Pu^{VI} statt.

Eingegangen am 20. Dezember 1968 [Z 956]

[*] Doz. Dr. C. Keller und H. Seiffert

Lehrstuhl bzw. Institut für Radiochemie
Universität und Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] N. N. Krot u. A. D. Gel'man, Doklady Akad. Nauk. SSSR 177, 124 (1967); s. auch Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-tr-251 (1968).

[2] V. I. Spicyn, N. N. Krot, M. P. Mefod'eva u. A. D. Gel'man, Doklady Akad. Nauk SSSR 181, 128 (1968); s. auch Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-tr-278 (1968).

[3] C. Keller u. H. Seiffert, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 51 (1969).

[4] C. Keller, Advances Chem. Ser. 71, 228 (1967).

[5] C. Keller u. B. Kanellakopulos, J. inorg. nuclear Chem. 27, 787 (1965).

[6] R. Scholder u. K. L. Huppert, Z. anorg. allg. Chem. 334, 209 (1964).

[7] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).

[8] C. Keller u. L. Koch, Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-196 (1964); L. Koch, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1964.

[9] C. Keller, L. Koch u. K. H. Walter, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1205 (1965).

[10] C. Keller u. K. H. Walter, Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-280 (1965); K. H. Walter, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1965.

[11] M. Trömel u. J. Hauck, Z. Naturforsch. 23b, 110 (1968).