

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-Trimethylisopropylindium-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 Fp = 50–51 °C ab. – 60 g (0,3 mol) (1) werden in 250 g Hexan gelöst. Man leitet etwa 15 l 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 Fp = 78–80 °C aus.

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

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

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

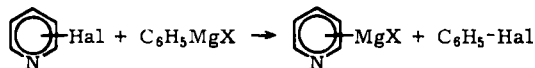
[2] W. Huber, persönliche Mitteilung.

Neue Methode zur Darstellung von Organomagnesium-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 ₅ H ₄ N | Ausbeute (%) [9] | | Lösungsmittel | |
|-------------------------------------|------------------|----|---------------|------------|
| | X = Br | J | 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. Raithe^[*]

Mischungen bestimmter Entwicklersubstanzen bewirken höhere Entwicklungsgeschwindigkeit als die reinen Komponenten (bezogen auf gleiche Gesamtanzahl). 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-