

tert.-Butylacetat als Alkylierungsmittel

Von H. Fernholz und H. J. Schmidt [**]

Herrn Professor O. Horn zum 65. Geburtstag gewidmet

Carbonsäure-tert.-alkylester lassen sich leicht durch Anlagerung eines tertiären Olefins an eine Carbonsäure in Gegenwart von Polyphosphorsäure als Katalysator darstellen^[1]. Die Polyphosphorsäure bewirkt dabei ausschließlich die Anlagerung tertiärer Olefine. Beispielsweise besteht ein Verfahren zur Abtrennung von Isobutylen aus technischen Olefinfraktionen darin, daß man die Olefinfraktion durch ein Polyphosphorsäure-Essigsäure-Gemisch leitet^[2].

Das dadurch leicht zugängliche tert.-Butylacetat zerfällt nicht nur sehr leicht in seine Komponenten Isobutylen und Essigsäure, sondern reagiert wie Isobutylen und kann somit als „maskiertes“ Isobutylen aufgefaßt und verwendet werden. Dabei ist tert.-Butylacetat hinsichtlich Handhabung, Reaktionsführung und Ausbeuten dem Isobutylen überlegen.

Tabelle 1. Beispiele für die tert.-Butylierung aromatischer Verbindungen und Überführung von Nitrilen in *N*-tert.-Butyl-carbonsäureamide (Ritter-Reaktion).

Ausgangsprodukt	mol Ausg./mol TBA [a]	g H ₂ SO ₄ /mol TBA	T (°C)	Reaktionsprodukte	Ausb. (%)
Benzol	2	100	45	tert.-Butylbenzol + 1,4-Di-tert.-butylbenzol	76
Toluol	2	100	60	1-tert.-Butyl-4-methylbenzol	19
Phenol	0.7	67	20	<i>p</i> -tert.-Butylphenol + 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol	96
Phenol	1.1	20	125	<i>p</i> -tert.-Butylphenol	5
Hydrochinon	0.5	20	50	2,5-Di-tert.-butyl-hydroquinon	86
Anisol	2	20	125	<i>p</i> -tert.-Butyl-anisol	96
Acetonitril	1	100	40	<i>N</i> -tert.-Butyl acetamid	87
Acrylnitril	1	100	40	<i>N</i> -tert.-Butyl-acrylamid	91
Benzonitril	1	108	40	<i>N</i> -tert.-Butyl-benzamid	88
3-Nitrobenzonitril	1	108	40	3-Nitro- <i>N</i> -tert.-butyl-benzamid	94
Malonsäuredinitril	0.5	100	40	3-Nitro- <i>N</i> -tert.-butyl-benzamid <i>N,N'</i> -Di-tert.-butyl-malonsäurediamid	95

[a] mol Ausgangsprodukt pro mol tert.-Butylacetat.

Die Alkylierung von Aromaten läßt sich am besten so ausführen, daß man zu einem Gemisch aus aromatischer Verbindung und konz. Schwefelsäure innerhalb von 2 Std. unter Röhren die in Tabelle 1 angegebene Menge an tert.-Butylacetat gibt, 1–3 Std. weiter röhren läßt und das Reaktionsprodukt abtrennt und reinigt. Zur Ausführung der Ritter-Reaktion mischt man das Nitril mit tert.-Butylacetat und tropft zu diesem Gemisch unter Röhren und Kühlung die konz. Schwefelsäure in der Weise zu, daß die in Tabelle 1 angegebene Temperatur nicht überschritten wird. Danach wird das Reaktionsgemisch 1–2 Std. weiter gerührt und in Eiswasser gegossen. Das dabei ausgefällte Amid wird isoliert und gereinigt.

Eingegangen am 6. Mai 1969 [Z 994]

[**] Prof. Dr. H. Fernholz und Dr. H. J. Schmidt
Farwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning
6230 Frankfurt/Main – 80

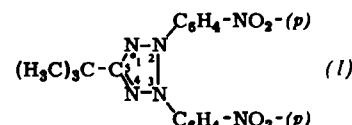
[1] a) H. Fernholz u. E. Mundlos, DBP 1128428 (8. Aug. 1959), Farwerke Hoechst AG; b) H. Fernholz u. H. J. Schmidt, DBP. 1196190 (5. Sept. 1962), Farwerke Hoechst AG.

[2] H. Fernholz u. H. J. Schmidt, Erdöl u. Kohle 18, 523 (1965).

Kristallisiertes Tetrazolinyl-Radikal

Von F. A. Neugebauer [**]

Bildung^[1], Konstitution^[2] und Spindichteverteilung^[3] der Tetrazolinyle, der Radikalstufe zwischen Formazan und Tetrazoliumsalz, sind ESR-spektroskopisch an Radikal-Lösungen eingehend untersucht worden. Durch Dehydrierung von 3-tert.-Butyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)formazan (Fp = 212–213 °C) mit Di-*p*-tolylaminyl-Radikal in Benzol bei 40 °C erhielten wir jetzt 5-tert.-Butyl-2,3-bis(4-nitrophenyl)tetrazolinyl, das erste Tetrazolinyl-Radikal (1) in Substanz, das aus Benzol/Benzin in grünschwarzen Nadeln, Zers.-P. 126 bis 127 °C, anfällt.



(1) liegt im Festzustand und in Lösung bis 77 °K monomer vor; UV-Spektrum in Dioxan: λ_{max} : 590 nm (log ε = 3.59), 432 (4.09), 385 (4.03), 275 (4.18). Das Tieftemperaturspektrum bei 80 °K ergibt nur geringe spektrale Veränderungen, die der bekannten Temperaturabhängigkeit von Elektronenspektren entsprechen. Die mit der magnetischen Waage gemessenen magnetischen Momente μ_{eff}/μ_B betragen bei 298 °K: 1.67, bei 195 °K: 1.66 und bei 90 °K: 1.65. Diese Werte entsprechen einem Radikalgehalt von 94 %. Das ESR-Spektrum in Benzol besteht aus neun Gruppen: $a_{1,4}^N = 5.6$, $a_{2,3}^N = 6.1$, $a^{H(o)} = 1.0$ und $a^{H(m)} = 0.5$ Gauss.

In schwach saurem Medium (z. B. Methanol) zerfällt (1) sofort in das Ausgangsformazan und 5-tert.-Butyl-2-(4-nitrophenyl)tetrazol.

Die Stabilität von (1) ist wie beim Diphenyl-pikrlyhydrazyl^[4] und bei den Verdazylen^[5] eine Folge der nahezu gleichgroßen Spindichten an den Stickstoffpaaren N-1, N-4 und N-2, N-3.

Eingegangen am 7. Mai 1969 [Z 995]

[**] Dr. F. A. Neugebauer
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] Te-Liang Kuo, K'o Hsueh T'ung Pao 1963 (8), 55; R. T. Lofberg, Nature (London) 206, 503 (1965); O. W. Maender u. G. A. Russell, J. org. Chemistry 31, 442 (1966); Y. Deguchi u. Y. Takagi, Tetrahedron Letters 1967, 3179.

[2] F. A. Neugebauer, Tetrahedron Letters 1968, 2129.

[3] F. A. Neugebauer u. G. A. Russell, J. org. Chemistry 33, 2744 (1968).

[4] S. Goldschmidt u. K. Renn, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 628 (1922); C. A. Hutchison, R. C. Pastor u. A. G. Kowalsky, J. chem. Physics 20, 534 (1952).

[5] R. Kuhn u. H. Trischmann, Mh. Chem. 95, 457 (1964).

Impulsradiolyse bei hohem Druck: Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen^[**]

Von U. Schindewolf, H. Kohrmann und G. Lang [**]

Physikalische und chemische Eigenschaften solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak^[1] (elektrische Leitfähigkeit^[2], Absorptions-^[3,4], Reflexions-^[4] und ESR-Spektrum^[5], physikalische^[6] und chemische Gleichgewichte^[7]) hängen stark vom Druck ab. Die in Metall-Ammoniak-Lösungen durch Dissoziation des Metalls entstehenden solvatisierten Elektronen reagieren nur langsam mit dem Lösungsmittel und haben eine hohe Lebensdauer (> Monate).