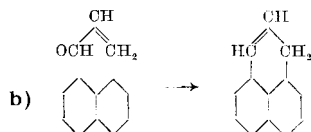
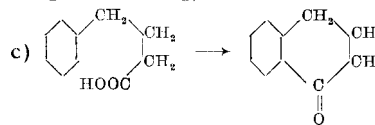


auch ihre Salze, Chloride, Amide und Ester verwandt werden. Man erzielt bei Zimmertemperatur und einstündiger Reaktionsdauer mit der 10–20fachen Menge (HF) Ausbeuten von 58–75%. Wird bei 100–130° unter Druck gearbeitet, so kommt man mit der 3–4fachen Menge (HF) aus und erhält Ausbeuten von durchweg über 80%. Da (HF) die meisten in Frage kommenden Stoffe löst, erfolgt die Reaktion in homogener Phase und daher mit guter Ausbeute. Bei völlig wasserfreiem Arbeiten verläuft der Umsatz am leichtesten, in manchen Fällen hat man aber noch mit 42% Fluorwasserstoff Erfolg; jedoch nimmt mit steigendem Wassergehalt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab, man kommt dann ohne Druckkochen nicht mehr aus. Nun noch einige Sonderfälle: Der Ringschluß muß nicht immer zwischen 2- und 6'- erfolgen, befindet sich in 5'- eine Amino-Gruppe, so reagiert die Carboxyl-Gruppe mit ihr unter Lactam-Bildung¹⁴⁾. — o-Benzoyl-benzoesäure bildet kein Anthrachinon⁸²⁾. — Aus o-(8-Methyl-2-naphthylmethyl)-benzoesäure entsteht vorwiegend 1'-Methyl-2,3-benz-10-anthron, während man mit Zinkchlorid in Acetanhydrid ausschließlich ein 1,2-Benz-anthranylacetat erhält¹⁰⁷⁾. — Vom 1-(o-Carboxy-phenyl)-peri-naphthan kommt man zum 4,4'-Trimethylen-2,3-benz-fluoren statt zum erwarteten 1',9-Dimethylen-1,2-benz-anthron. —



Peri-Kondensation mehrkerniger Ringsysteme mit Acrolein. Nach Belieben können 1 oder 2 Mol Acrolein angelagert werden, man kommt so vom Phenanthren zum Hydro-perylen oder vom Anthracen zum Hydro-1,2-benz-pyren. Auch stört es nicht, wenn der Kohlenwasserstoff in peri-Stellung eine Oxy-Gruppe trägt^{17,121)}. Im Gegensatz zu der Reaktion mit (HF) war es bis dahin mit Schwefelsäure nicht möglich, mehr als 1 Mol Acrolein anzulagern. An Stelle von Acrolein können auch seine Derivate oder Allyl-Verbindungen treten¹¹⁴⁾. — Meist wird mit einem Überschuß an Acrolein und der 3–16fachen Menge (HF) gearbeitet, zweckmäßig bei Zimmertemperatur und 1–24stündiger Reaktionsdauer; in einigen Fällen genügt auch 80% Fluorwasserstoff. Natürlich kann die peri-Kondensation auch ausgehend von den Derivaten der β -1-Naphthyl-propionsäure erfolgen^{122,123)}. Die erzielten Ausbeuten sind gut, jedoch nicht genau angebar, da ein Gemisch verschieden hydrierter Pro-

dukte entsteht; bei den Naphthylpropionsäuren betragen sie 81–93%. Die sonst übliche Behandlung der Naphthylpropionsäuren mit PCl_5 und anschließend mit AlCl_3 oder SnCl_4 (Säurechlorid-Methode) gibt dagegen schlechte Ausbeuten. Sonderfälle: α -Naphthol und Acrolein ergeben nicht Naphthindanon, sondern das ungesättigte Naphthindenon¹⁷⁾. Acenaphthen und Crotonsäure kondensieren nicht in peri-, sondern in 2,3-Stellung⁸²⁾. β -1-Naphthyl-propionsäure bildet neben 81% peri-Naphthindanon noch 6% 4,5-Benz-hydrindon-(1) (Ringschluß in 1,2- statt in peri-Stellung)¹²²⁾.



Kondensation von β - oder γ -Aryl-fettsäuren zu Hydroketonen. Die von L. F. Fieser u. Mitarb. durchgeführten Versuche erstrecken sich auf Derivate von Benzol, Acenaphthen, Diphenyl, Phenanthren, Pyren, Reten, Benzanthracen sowie Naphthalin, und es wurden auf diesem Weg erhalten Tetralon, Hydrindon sowie hydrierte Ketone von 1,2-Benz-anthracen, Pyren, Benzpyren und Triphenylen^{82,124,40)}. Ringschluß findet statt mit der 7–30fachen Menge (HF) in 1–26 h bei Zimmertemperatur. Die Ausbeuten liegen durchweg über 70%. Sonst werden meist Dehydrierungsmittel wie Schwefelsäure und Phosphorpentoxid sowie ferner die Säurechlorid-Methode verwendet; aber einmal wirkt Schwefelsäure leicht sulfonierend und gibt zur Bildung teeriger Rückstände Anlaß, zum andern liegen die mit (HF) erzielten Ausbeuten fast durchweg höher, und schließlich versagen die erwähnten Methoden in mehreren Fällen vollkommen, wo die Reaktion mit (HF) spielend verläuft. (Hydrindon-1 aus Hydrozimsäure, 5-Methoxy-8-phenyl-tetralon-(1) aus γ -(4-Methoxy-3-diphenyl)-buttersäure⁸²⁾.)

Über den Mechanismus des Ringschlusses zwischen Kohlenwasserstoffen und bifunktionellen Verbindungen von der Art des Acroleins besteht noch keine Klarheit. L. F. Fieser vermutet, daß zuerst unter Wasseraustritt eine Acylierung erfolgt und dann Anlagerung der Doppelbindung (wie oben gezeichnet)⁸²⁾. W. S. Calcott nimmt im Gegenteil bei den peri-Kondensationen erst eine Alkylierung über die Doppelbindung und dann Wasserabspaltung an, da Alkylierungen in (HF) leichter erfolgen als Acylierungen¹⁷⁾. Schließlich bleibt auch die Möglichkeit zu erwägen, ob sich aldol-artige Zwischenprodukte bilden, wie sie von O. Bally u. R. Scholl formuliert wurden¹²⁵⁾.

Eingeg. 7. September 1943. [A. 42.]

¹²¹⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2145905; Chem. Ztrbl. 1939 II, 230.
¹²²⁾ L. F. Fieser u. M. D. Gates, J. Amer. chem. Soc. 62, 2335 [1940].
¹²³⁾ L. F. Fieser u. F. C. Novello, ebenda 62, 1855 [1940]; G. Lock u. E. Walter, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1163 [1942].

¹²⁴⁾ L. F. Fieser u. W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 61, 1647 [1939]; L. F. Fieser u. L. M. Joshel, ebenda 61, 2958 [1939]; L. F. Fieser u. R. C. Clapp, ebenda 63, 319 [1941]; L. F. Fieser u. W. H. Daudt, ebenda 63, 782 [1941].
¹²⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1656 [1911].

Die Geschwindigkeit des homogenen thermischen Zerfalls alicyclischer Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. A. EUCKEN, Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß man in dem homogenen thermischen Zerfall höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe in kleinere bzw. weniger gesättigte Molekeln einen sehr komplizierten Vorgang vor sich hat, so daß hier eine vollständige Aufklärung des sich abspielenden Reaktionsmechanismus noch nicht möglich war¹⁾. Dagegen zeigt der Benzol-Ring aromatischer Kohlenwasserstoffe nur eine sehr geringe Zerfallsneigung, während die alicyclischen Kohlenwasserstoffe in bezug auf ihre Stabilität eine Mittelstellung einnehmen. Dabei hat sich herausgestellt, daß hier der Zerfallsvorgang im großen ganzen einfacher ist als bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen, so daß man bei diesen Stoffen gegenwärtig bereits in der Lage ist, über den Reaktionsmechanismus einige nähere Angaben zu machen. Die diesbezüglichen Ergebnisse beruhen in erster Linie auf einigen Arbeiten L. Küchlers, die in den vergangenen Jahren im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen ausgeführt wurden²⁾; über diese soll daher im folgenden zusammenfassend berichtet werden, wobei auch die Ergebnisse

verschiedener anderer Autoren Berücksichtigung finden sollen, soweit sie zur Klärung des Gesamtproblems Beiträge geliefert haben.

Experimentelles.

Bekanntlich läßt sich die Geschwindigkeit homogener Zerfallsreaktionen mit recht einfachen Hilfsmitteln verfolgen, indem man die zeitliche Druckzunahme ermittelt³⁾. Indessen genügen derartige Messungen keineswegs, wenn der Zerfall gleichzeitig auf verschiedenen Wegen erfolgt und zu verschiedenen Reaktionsprodukten führt; in diesem Falle ist es unbedingt erforderlich, dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit kleine Proben zu entnehmen und deren Zusammensetzung durch eine physikalische oder chemische Mikroanalyse zu ermitteln. L. Küchler verwandte ein kombiniertes Verfahren: Durch fraktionierte Desorption wurden die Proben zunächst in Anteile zerlegt, die nur noch 1 bis 2 verschiedene Produkte mit etwa gleichen Siedepunkten bzw. mit der gleichen Kohlenstoff-Zahl je Molekel enthielten; die Analyse dieser Anteile bzw. die Identifizierung der Einzelstoffe erfolgte dann durch Verbrennung in einer Mikrobürette. Das von Küchler benutzte Verfahren war derart ausgestaltet, daß zu einer vollständigen Analyse eine Probemenge von etwa $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol (1 cm^3 Gas unter Normalbedingungen) ausreichte. Zur Gewinnung eines einigermaßen klaren Bildes über den eigentlichen Zerfalls-

¹⁾ Vgl. hierzu etwa W. Jost u. L. v. Mülling, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 766 [1941].

²⁾ L. Küchler: Der thermische Zerfall des Cyclohexens, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., Fachgr. III, N. F. Bd. 1, S. 232 [1939]; Homogeneous Thermal Decomposition of some cyclic Hydrocarbons., Trans. Faraday Soc. 35, 874 [1939]; Der homogene thermische Zerfall von Cyclopentan, Z. physik. Chem., Abt. B 52, 307 [1943]. Die Arbeiten werden im folgenden abgekürzt mit I, II und III bezeichnet.

³⁾ Betr. der hierbei zu verwendenden Versuchsanordnung siehe A. Eucken: Lehrbuch d. chem. Physik, Band II, 1, Leipzig 1943, S. 407.

mechanismus war es weiterhin erforderlich, Sekundärreaktionen zwischen den Reaktionsprodukten nach Möglichkeit zu verhindern; dieses Ziel konnte offenbar nur dadurch erreicht werden, daß der Zerfall hauptsächlich in seinem ersten Stadium, d. h. bei geringer „Reaktionstiefe“, verfolgt wurde. Als Ergänzung des oben erwähnten statischen Verfahrens erwies sich die Anwendung einer Methode als zweckmäßig, bei welcher man die gasförmige Versuchssubstanz verhältnismäßig rasch durch ein auf höhere Temperatur erhitztes Gefäß strömen läßt und das austretende Gasgemisch analysiert. Schließlich war von Fall zu Fall noch zu prüfen, ob der Zerfall wirklich in der homogenen Gasphase erfolgt oder ob die Gefäßwandungen irgendeine Kontaktwirkung ausüben; diese Aufgabe konnte verhältnismäßig leicht in der üblichen Weise dadurch gelöst werden, daß Parallelversuche angestellt wurden, bei welchen das Versuchsgefäß einmal mit zahlreichen Glasröhren von der gleichen Beschaffenheit wie das Gefäß selbst möglichst dicht gefüllt war, das andere Mal aber keine Glasröhrenpackung enthielt. Es sei von vornherein bemerkt, daß in keinem Falle die Glasröhrenpackung einen merklichen Einfluß ausübte, so daß eine Störung des homogenen Zerfalls durch katalytische Wirkungen der Wandung bei den Versuchen nicht eingetreten war.

Unmittelbare Versuchsergebnisse.

a) Die zeitliche Änderung des Gesamtdrucks.

Die von *Küchler* für die von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffe erhaltenen Druck-Zeit-Kurven sind für eine bestimmte Temperatur (825° K) und einen bestimmten Anfangsdruck ($p_0 = 100$ Torr) auf Abb. 1 wiedergegeben. Während die Kurven bei den beiden ungesättigten Verbindungen (C_5H_8 und C_6H_{10}) normal ansteigen, ergab sich bei den gesättigten Verbindungen (C_5H_{10} und C_6H_{12}) ein S-förmiger Verlauf, der beim Cyclohexan am ausgeprägtesten, beim Methylcyclohexan auch noch recht deutlich, beim Cyclopentan aber nur noch eben erkennbar ist. Bei diesen Stoffen existiert also ein Gebiet,

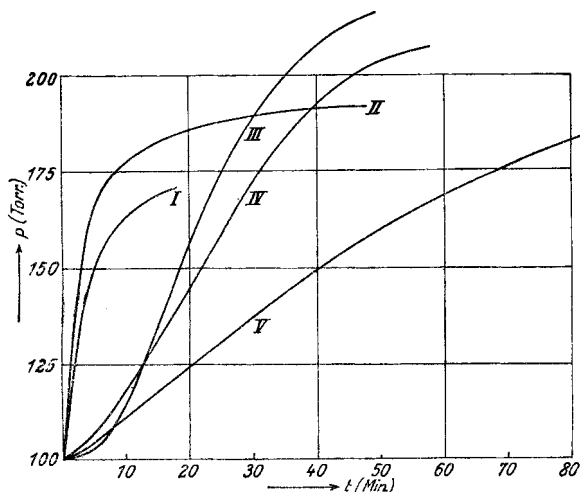


Abb. 1. Druckverlauf beim Zerfall von Cyclopentan (I), Cyclohexen (II), Cyclohexan (III), Methylcyclopentan (IV), Cyclopentan (V) 820 bzw. 825° K.

in welchem die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (beurteilt nach der Schnelligkeit der Druckänderung) ein Maximum durchläuft. Nach *Küchler* gilt für diese maximale Reaktionsgeschwindigkeit beim Cyclopentan und Cyclohexan $(dp/dt)_{\max} = kp_0^{1/2}$, beim Methylcyclopentan $dp/dt_{\max} = kp_0^{1/2}$; doch ist wahrscheinlich auf diese Gesetzmäßigkeiten wegen der komplexen Natur des Zerfalls kein besonderer Wert zu legen. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k ergaben sich mittels der *Arrheniusschen* Formel (scheinbare) Aktivierungswärmen von 54–59 kcal; es ist von vornherein anzunehmen, daß sich die (scheinbaren) Aktivierungswärmen der einzelnen Teilreaktionen des Zerfalls von diesen Werten nicht wesentlich unterscheiden werden.

b) Die Reaktionsprodukte und die zeitliche Änderung ihrer Zusammensetzung.

Cyclopentan C_5H_8 . Am weitesten einfachsten liegen die Verhältnisse beim Cyclopentan. Hier lieferten von *Rice* u. *Murphy*⁴⁾ bei 1025° K angestellte Strömungsversuche praktisch nur Wasserstoff und Cyclopentan; in Übereinstimmung hiermit erwies sich letztere Substanz, wenigstens bei niedrigen Drucken, als thermisch besonders stabil, indem bei analogen

Strömungsversuchen⁵⁾ überhaupt kein Zerfall nachgewiesen werden konnte. Die Frage, ob diese Stabilität thermodynamisch bedingt ist oder durch irgendwelche kinetischen Effekte vorgetäuscht ist, kann zurzeit noch nicht beantwortet werden, da die für die Gleichgewichtsberechnung erforderlichen calorischen Daten zu lückenhaft sind.

Cyclohexen C_6H_{10} . Das Ergebnis der von *Küchler* (I) bei 780° K ausgeführten Versuche ist auf Abb. 2 zur Dar-

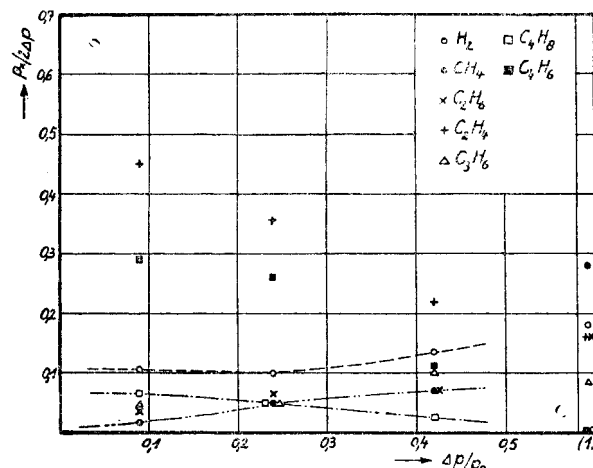


Abb. 2. Die Zerfallsprodukte des Cyclohexens (in Bruchteilen des doppelten Druckanstiegs) bei verschiedener Reaktionstiefe.

stellung gebracht. Um zu Angaben zu gelangen, welche für die eigentliche Primärreaktion charakteristisch sind, hat man die Meßpunkte der Abbildung auf die Zeit $t = 0$ zu extrapolieren; auf diese Weise erhält man folgende Prozentzahlen: $C_2H_4 \sim 45\%$, $C_4H_8 \sim 35\%$, $H_2 \sim 10\%$, $C_4H_6 \sim 10\%$, während Methan und die übrigen Zerfallsprodukte erst im Laufe der Zeit auftreten, so daß diese Stoffe vermutlich durch Sekundärreaktionen nachträglich gebildet sind. Allerdings fehlen in der Abbildung Angaben über die Bildung von Cyclohexadien, die unbedingt anzunehmen ist, wenn man die gesamte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bilanz zum Stimmen bringen will. Falls man außer Cyclohexadien die Bildung anderer Stoffe mit verhältnismäßig geringem H_2 -Gehalt ausschließt, erkennt man leicht, daß die entstandene C_6H_8 -Menge der Summe der gebildeten H_2 - und C_4H_8 -Mengen gleich sein muß⁶⁾. Benzol scheint sich nach den bisherigen Erfahrungen nur in sehr geringer Menge zu bilden. Die als wahrscheinlich anzusehende Gesamtzusammensetzung der beim primären Zerfall des C_6H_{10} entstehenden Reaktionsprodukte ist in Tab. 1, Spalte 2 wiedergegeben.

Eine wertvolle Ergänzung der Versuche *Küchlers* bilden Ergebnisse, die von *Rice*, *Ruoff* u. *Rodowskas*⁷⁾ unter etwas anderen Bedingungen, vor allem bei geringeren Drucken, mittels der Strömungsmethode, erhalten wurden (Tab 1, Spalte 3). Bemerkenswert ist hier der Umstand, daß kein Butylen nachgewiesen werden konnte, das bei den Versuchen *Küchlers* sicher als primäres Reaktionsprodukt auftrat.

Cyclopentan C_5H_8 . Die von *Küchler* (III) mittels der statischen Apparatur erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt, in der allerdings die geringfügigen gefundenen CH_4 -Mengen sowie die unmittelbaren Dehydrierungsprodukte (insbes. C_3H_6) nicht angegeben sind. Eine Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ läßt sich hier nicht genau durchführen; sie würde im wesentlichen dazu führen, daß nur eine Dehydrierung stattfindet. Bei einem Umsatz von etwa 3% des Ausgangsstoffes erhält man etwa 39,4% H_2 , 2% CH_4 , 21,5% C_2H_4 , 16,5% C_3H_6 , wozu (wegen der C-H-Bilanz) noch etwa 20,6% C_3H_8 kommen. Bemerkenswert ist der Umstand, daß nach Abb. 3 die Bildung von C_2H_4 und C_3H_6 beschleunigt zunimmt, so daß hier die Vermutung eines autokatalytischen Vorgangs nahe liegt. Dagegen verläuft die H_2 -Bildung durchaus regelmäßig und kann daher durch die für eine Reak-

⁴⁾ F. O. Rice, P. M. Ruoff u. E. L. Rodowskas, ebenda 60, 955 [1938]. Das Arbeiten bei kleinen Drucken bietet an sich den Vorteil, daß hier infolge der zunehmenden Seltenheit von molekularen Zusammenstößen Sekundärreaktionen gegenüber der Primärreaktion auch bei einem endlichen Umsatz in den Hintergrund treten. Allerdings können hier u. U. Kontaktwirkungen der Gefäßwand zu Störungen Anlaß geben.

⁵⁾ Vgl. hierzu die w. u. für den C_6H_{10} -Zerfall angegebenen Reaktionsgleichungen.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 955 [1938].

Tabelle 1
Zerfallsprodukte von C_6H_{10} , C_6H_{10} und C_6H_{12} bei geringer Reaktionstiefe.

Zerfallsprodukt	Cyclohexen C_6H_{10}		Cyclopentan C_5H_{10}		Cyclohexan C_6H_{12}		Methylcyclopent. C_6H_{12}
	Nach <i>Küchler</i> , statisch bei sehr kleinem Umsatz $T = 780^\circ K$, $p_0 = 70$ Torr %	Nach <i>Rice</i> u. Mitarb., dynamisch, Umsatz $\sim 30\%$, $T = 1070$ Torr %	Nach <i>Küchler</i> , statisch, Umsatz 3% $T = 825^\circ K$, $p_0 = 120$ Torr %	Nach <i>Rice</i> u. Mitarb., dynamisch, Umsatz 11%, $T = 1173^\circ K$, $p_0 = 120$ Torr %	Nach <i>Küchler</i> , Strömungsversuche, Umsatz $\sim 2\%$, $T = 903^\circ K$, $p_0 = 100$ Torr %	Nach <i>Küchler</i> , statischer Versuch, Umsatz 25%, $T = 812^\circ K$, $p_0 = 100$ Torr %	Nach <i>Rice</i> u. Mitarb., Strömungsversuch, Umsatz 10,5%, $T = 900^\circ K$, $p = 11$ Torr %
H_2	8,35	4,0	39,4	26,6	23,4	15,4	26,7
CH_4	—	—	2,0	4,4	4,0	10,0	15,6
C_2H_4	37,5	46,0	21,5	33,2	16,3	13,2	11,7
C_3H_6	—	—	—	—	7,3	11,0	—
C_4H_8	—	—	—	9,2	—	—	5,7
C_5H_{10}	—	—	16,5	10,9	16,3	20,7	23,1
C_6H_{12}	29,1	46,0	—	—	16,3	12,8	4,6
C_7H_{14}	8,3	—	—	—	7,3	4,0	5,3
C_8H_{16}	—	—	(20,6)	15,6	—	—	—
C_9H_{18}	(16,7)	4,0	—	—	(9,1)	13,0*	—
$C_{10}H_{20}$	—	—	—	—	—	—	etwa 8,0
Auf 1 Mol Ausgangsstoff entstehen an Zerfallsprodukten Mole	1,85	2,0	2,52	2,29	2,41	2,35	2,83

*) Möglicherweise findet sich unter den Reaktionsprodukten auch etwas C_8H_{14} .

tion 1. Ordnung geltende Umsatzgleichung dargestellt werden; aus der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich, ähnlich wie oben, eine (scheinbare) Aktivierungswärme von etwa 58 kcal.

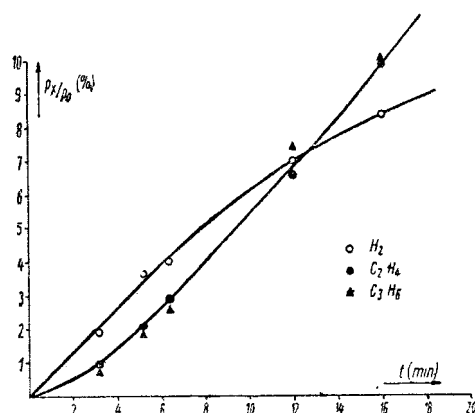


Abb. 3. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte beim Cyclopentan-Zerfall in Abhängigkeit von der Zeit ($T = 825^\circ K$, $p_0 = 120$ Torr).

Die bei höherer Temperatur und geringerem Druck ausgeführten Strömungsversuche von *Rice* u. *Murphy* führten in diesem Falle, wie Tab. 1 zeigt, in bezug auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu wesentlich anderen Ergebnissen als bei *Küchler*, indem mehr CH_4 , insbes. aber auch C_3H_4 (Allen oder Methylacetylen) nachgewiesen wurde, das von *Küchler* überhaupt nicht gefunden wurde.

Cyclohexan C_6H_{12} . Es stehen hier nur Angaben *Küchlers* (II) zur Verfügung, der in diesem Falle den Zerfall nicht nur statisch, sondern auch mittels der Strömungsmethode untersuchte. Allerdings wurde die Analyse der Reaktionsprodukte im ersten Falle erst nach Vollzug eines Umsatzes von 25% vorgenommen, so daß das Ergebnis höchstwahrscheinlich nicht mehr unmittelbar für den primären Zerfallsprozeß kennzeichnend ist; vielmehr dürften hier bereits Sekundärreaktionen zwischen den Zerfallsprodukten stattgefunden haben.

Methylcyclopentan C_6H_{12} . *Küchler* (II) beschränkt sich auf die qualitative Aussage, daß die gleichen Zerfallsprodukte wie beim Cyclohexan, aber mehr Propylen und weniger Produkte mit 4 C-Atomen auftreten. Durch einen Strömungsversuch bei kleinem Druck und höherer Temperatur von *Rice* u. *Murphy* wird dieses Ergebnis bestätigt; dabei finden diese Autoren allerdings, wie beim C_6H_{10} , merkliche Mengen C_3H_4 ; auffallend ist weiterhin der verhältnismäßig hohe Prozentsatz an CH_4 , während ausdrücklich hervorgehoben wird, daß keine Reaktionsprodukte mit 5 C-Atomen nachweisbar seien.

c) Sonstige Versuchsergebnisse.

(Katalytische Beeinflussung des Zerfalls u. dgl.)

Zur Aufklärung des Zerfallsmechanismus war es vor allem von Bedeutung, festzustellen, ob in dem Reaktionsgemisch freie Radikale (CH_3 , CH_2) in merklicher Menge auftreten. Als ein brauchbares Hilfsmittel für deren Nachweis haben sich in

anderen Fällen kleine Zusätze von NO bewährt, durch welche die Radikale weggefangen werden, was sich äußerlich durch eine starke Hemmung des Reaktionsablaufes zu erkennen gibt. Bei den untersuchten alicyclischen Kohlenwasserstoffen trat indessen in keinem Falle eine Hemmung des Zerfalls durch NO ein. Im wesentlichen negativ blieben auch Versuche zum Nachweis freier Radikale, die von *Rice*, *Ruoff* u. *Rowdowskas* bei Cyclohexen mittels der sog. Metallspiegelmethode durchgeführt wurden.

Wichtig zur Beurteilung der S-förmigen Gestalt der für den zeitlichen Umsatz beim C_5H_{10} und C_6H_{12} gefundenen Kurven (Abb. 1) sind folgende Ergebnisse:

Jost u. *v. Müffling* (l. c.) fanden, daß beim C_6H_{12} die anfängliche Hemmung des Zerfalls verschwindet, wenn man zu dem Dampf etwa 1% $Hg(CH_3)_2$ hinzufügt. Da dieser Stoff erfahrungsgemäß leicht CH_3 -Radikale abspaltet, ergibt sich, daß diese auf irgendeine Weise imstande sind, die bestehende Anfangshemmung des Zerfalls zu beseitigen; doch ist damit selbstverständlich nicht erwiesen, daß der autokatalytische Charakter des normalen Reaktionsablaufes durch eine langsame Bildung vor allem von CH_3 -Radikalen bewirkt wird, da diese (auch nach der Ansicht *Josts* u. *v. Müfflings*) allmählich aus dem Reaktionsgemisch verschwinden, wenn sie durch einen Zusatz von $Hg(CH_3)_2$ zunächst künstlich erzeugt werden.

Es lag nun nahe, zu vermuten, daß eins der natürlichen Reaktionsprodukte den Zerfall autokatalytisch beeinflusst. In der Tat konnte beim Cyclopentan-Zerfall von *Küchler* (III) gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von C_2H_4 und C_3H_6 (Abb. 3), namentlich bei Versuchsbeginn, durch Zusätze von Propylen merklich erhöht wird; wahrscheinlich übt Äthylen die gleiche oder sogar noch eine etwas stärkere Wirkung aus⁸⁾.

Schlußfolgerungen bezüglich des Reaktionsmechanismus

a) Allgemeine Gesichtspunkte.

Für das Folgende ist vor allem ein reaktionskinetische Grundsatz von Bedeutung, der an sich selbstverständlich und daher bereits oft (in der Regel unbewußt) angewandt worden ist, der aber bisher noch keineswegs diejenige allgemeine Beachtung gefunden hat, die er unbedingt verdient. Eine Reaktion, welcher Art sie auch sein mag, ist nur dann möglich, wenn vorübergehend eine Konstellation der verschiedenen Atomkerne hergestellt wird, die sowohl mit dem molekularen Bau der Ausgangsstoffe als auch dem der Endprodukte verträglich ist. Denn der eigentliche chemische Umsatz kommt durch eine praktisch augenblicklich verlaufende Umgruppierung irgendwelcher Valenzelektronen zustande; während der Umgruppierung können daher einzelne Atome oder Atomgruppen ihre gegenseitige Lage nicht merklich ändern. Selbstverständlich ist dabei zu berücksichtigen, daß die Atome nicht dauernd starr an bestimmten Stellen fixiert sind, sondern daß sie Schwingungen ausführen. Häufig wird daher die ein Umspringen der Elektronen ermöglichende Atomkonstellation erst dann erreicht, wenn sich die Atome in den Umkehrpunkten mehr oder weniger starker Schwingungen befinden. Auf dem Gebiet der Spektroskopie ist der geschilderte Grundsatz bereits seit länge-

⁸⁾ Diesbezügliche Versuche konnten von *Küchler* leider nicht mehr ausgeführt werden, da seine Arbeit vorzeitig abgeschlossen werden mußte.

rer Zeit als *Franck-Condon*sches Prinzip bekannt; bei seiner Anwendung auf reaktionskinetische Vorgänge geben *Rice* u. *Teller*⁹⁾ ihm die Bezeichnung principle of least motion; doch besteht zu dieser Absonderung keine Notwendigkeit, weshalb wir an der spektroskopisch eingebürgerten Bezeichnung festhalten wollen.

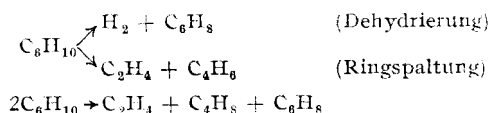
Wenn das *Franck-Condon*sche Prinzip erfüllbar ist, vollzieht sich die Reaktion oft verhältnismäßig leicht, d. h. mit einer vergleichsweise geringen Aktivierungsenergie. Einfache Beispiele hierfür bieten bimolekulare Austauschreaktionen vom Typ $A + BC = AB + C$, bei denen intermediär ein sowohl den Ausgangsstoffen als auch den Endprodukten zuzuordnender Zwischenzustand ABC auftritt. Ein Beispiel für einen Fall, bei dem eine gemeinsame Konstellation der Atomkerne nur durch starke Deformationen bzw. Schwingungen der beteiligten Molekel erreicht werden kann und bei dem daher die Zufuhr einer nicht unerheblichen Aktivierungsenergie erforderlich ist, bietet der unmittelbare („adiabatische“) Zerfall des Äthans, bei dem durch starke Knickschwingungen der CH_3 -Gruppen zwei an verschiedene C-Atome gebundene H-Atome einander so weit genähert werden, daß eine wenn auch stark gedehnte H_2 -Molekel „vorgebildet“ wird.

Falls das *Franck-Condon*sche Prinzip von vornherein nicht erfüllbar ist, bleibt nichts übrig, als daß zunächst irgendwelche Bindungen in einer der Ausgangsmolekeln zerrissen werden. Ein Beispiel hierfür bietet der Zerfall des Azomethans ($H_3C-N=N-CH_3$) in Äthan und Stickstoff (N_2), wo eine unmittelbare Vereinigung der beiden CH_3 -Gruppen unmöglich ist. Nicht selten können nun die abgetrennten Radikale oder Atome mit einem der Ausgangsstoffe (unter Wahrung des *Franck-Condon*schen Prinzips) weiterreagieren; das einfachste Beispiel hierfür bietet die Chlorknallgas-Vereinigung, bei welcher das zweiatomige Chlor zunächst dissoziiert und die Cl-Atome sich mit H_2 zu $HCl + H$ umsetzen. Die hierdurch erzeugten H-Atome reagieren nun in ähnlicher Weise mit einer weiteren Cl_2 -Molekel, entsprechend $H + Cl_2 = HCl + Cl$ werden aufs neue Cl-Atome gebildet, so daß ein Kettenmechanismus entsteht, durch den ein verhältnismäßig großer Umsatz zustande kommt, obgleich nur bei wenigen Molekeln ein wirkliches Zerreißen chemischer Bindungen nötig ist. Indessen muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich kein Kettenmechanismus entwickeln kann, daß also im Prinzip der Umsatz jeder einzelnen Molekel ein Zerreißen von mindestens einer Bindung erfordert. Es ist einleuchtend, daß derartige Reaktionen relativ stark gehemmt sind, da hier eine Zufuhr der gesamten Trennungsenergie der betr. Bindung erforderlich ist, d. h. es tritt hier eine Aktivierungsenergie auf, die mindestens ebenso groß ist wie die betr. Trennungsenergie. Beim Vorhandensein verschiedener Möglichkeiten erfolgt das Zerreißen selbstverständlich an der schwächsten Stelle; es ist anzunehmen, daß in diesem Sinne Zerreißen bevorzugt sind, durch die Zwischenprodukte (Biradikale od. dgl.) entstehen, welche unmittelbar, d. h. durch eine bloße Elektronenumgruppierung (unter Wahrung des *Franck-Condon*schen Prinzips) in stabile Endprodukte übergehen können.

b) Spezielle Ergebnisse.

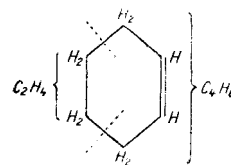
Cyclopenten. Die H_2 -Abspaltung, die einzige in merklichem Umfang beobachtete Zerfallsreaktion, erfolgt hier höchstwahrscheinlich wie beim Äthan und bei den übrigen alicyclischen Kohlenwasserstoffen adiabatisch, indem die H-Atome zweier benachbarter CH_2 -Gruppen einer Molekel sich unmittelbar vereinigen. Nicht geklärt ist vorläufig, worauf es beruht, daß diese Dehydrierung beim Cyclopenten offenbar wesentlich leichter vor sich geht als die Dehydrierungen der übrigen hier behandelten alicyclischen Kohlenwasserstoffe.

Cyclohexen. Bei relativ tiefer Temperatur und nicht allzu geringem Druck laufen folgende 3 Teilreaktionen einander parallel:

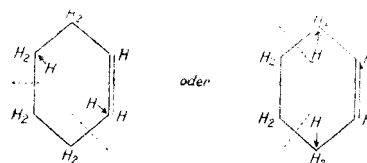


Die Ringspaltung überwiegt bei weitem. Dies ist einleuchtend; denn hier kann die Reaktion adiabatisch, entspre-

chend dem *Franck-Condon*schen Prinzip, erfolgen, ohne daß energiereichere Zwischenprodukte entstehen:



Die Trennung zweier Ringbindungen ist somit hier fast unmittelbar mit der Bildung der stabilen Endprodukte verknüpft. Die bimolekulare Zerfallsreaktion, die erwartungsgemäß bei geringen Drucken ausbleibt (vgl. Tab. 1), spielt sich vermutlich in der Weise ab, daß bei einem Zusammenstoß gleichzeitig je zwei H-Atome zweier benachbarter CH_2 -Gruppen der einen Molekel zu gegenüberliegenden C-Atomen der zweiten Molekel übertreten; das intermediär entstehende Gebilde:

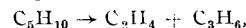


kann, wie oben, ohne weitere Umgruppierungen in zwei stabile Endprodukte zerfallen. Das *Franck-Condon*sche Prinzip ist bei dem gesamten Vorgang, auch bei der Übertragung der beiden H-Atome, stets erfüllt.

Cyclopentan. Sieht man von der geringfügigen Methan-Bildung ab, so beschränkt sich nach *Küchler* der Zerfall auf eine in zwei Stufen erfolgende Dehydrierung:

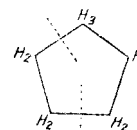


und eine Ringspaltung:



die durch einen anscheinend autokatalytischen Verlauf ausgezeichnet ist. Auf Grund der Überlegungen des vorangehenden Abschnitts bereitet es keine Schwierigkeiten, diesen Effekt zu deuten. Offenbar ist in diesem Falle ein adiabatischer Zerfall nicht ohne weiteres möglich; bei einer Ringöffnung wird sich primär das offene Pentamethylen $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ und wahrscheinlich hieran rasch anschließend Äthylen und das Biradikal $-CH_2-CH_2-CH_2-$ bilden, dessen weiteres Schicksal (Umlagerung zu Propylen, Hydrierung zu $CH_4 + C_2H_4$ od. dgl.) aber für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ohne Bedeutung ist. Es kann kein Zweifel bestehen, daß die Bildung des offenen Pentamethylen-Radikals relativ stark gehemmt sein wird, u. zwar wird man nach den bisherigen Erfahrungen¹⁰⁾ zu erwarten haben, daß die Öffnung der C—C-Bindung eine Energiezufuhr von etwa 90 kcal erfordert¹¹⁾.

Von Interesse ist nun vor allem eine Prüfung der Frage, wie man sich die beobachtete Beschleunigung der Reaktion durch Propylen bzw. Äthylen vorzustellen hat. Es wird vermutet, daß diese Wirkung durch eine Übertragung eines H-Atoms von einem C-Atom der aufspaltenden Molekel zu einem benachbarten durch eine endständige CH_3 -Gruppe zustande kommt, indem diese eins ihrer H-Atome an eine CH_2 -Gruppe des Ringes abgibt und gleichzeitig ein anderes von der zweiten CH_2 -Gruppe aufnimmt. Auf diese Weise wird die Bildung einer Übergangsmolekel:



ermöglicht, die rasch in die Endprodukte zerfallen wird, da hierzu lediglich noch einige Elektronenumgruppierungen nötig sind¹²⁾.

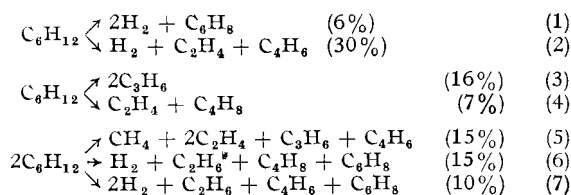
¹⁰⁾ E. Wicke, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **20**, 1 [1942].

¹¹⁾ Zu der beobachteten scheinbaren Aktivierungswärme von etwa 58 kcal steht diese Zahl nicht im Widerspruch, wenn beachtet wird, daß die wahre Aktivierungswärme sich zunächst auf eine große Zahl Schwingungsfreiheitsgrade verteilen kann. Setzt man bei Cyclopentan für die hier in Frage kommende Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade 20 ein (etwa die Hälfte der insgesamt vorhandenen), so ergibt sich für den Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Aktivierungsenergie: $20 RT = 52 \text{ kcal}$. (Vgl. hierzu A. Eucken: *Lehrb. d. chem. Physik*, 2. Aufl., Bd. 2 I, S. 457.)

¹²⁾ Es ist recht einleuchtend, daß freie CH_3 -Radikale noch besser als endständige CH_3 -Gruppen als H-Überträger von einem zu einem benachbarten C-Atom des Ringes wirksam sind, wodurch der oben erwähnte Befund von *Jost* u. v. *Mülling* eine zwanglose Erklärung findet.

Es ist übrigens keineswegs ausgeschlossen, daß die gesamte Reaktion bis zur Bildung der Endprodukte sich in einem Zuge, während eines hinreichend energiereichen und sterisch günstigen Zusammenstoßes mit einer C_3H_6 - bzw. C_2H_4 -Molekel vollzieht. Genauere Angaben, um welchen Betrag die Aktivierungswärmen bei dem soeben geschilderten Vorgang geringer sind als bei der einfachen Ringöffnung, sind vorläufig nicht ohne weiteres möglich; es sei indessen bemerkt, daß eine Verringerung um 5–10 kcal vollständig ausreichen würde, um den beobachteten autokatalytischen Effekt zu erklären.

Cyclohexan. Die bisherigen experimentellen Unterlagen reichen für eine restlose Aufklärung des Zerfallsmechanismus der gesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffe mit 6 C-Atomen nicht aus, da dieser offenkundig erheblich komplizierter ist als bei den vorangehend besprochenen Reaktionen. Die folgenden Ausführungen sind daher provisorischer Art und sollen im wesentlichen nur zeigen, daß die hier angewandte Betrachtungsweise zu den Versuchsergebnissen nicht im Widerspruch steht. Die Reaktionsprodukte der gesamten Primärreaktionen und ihre Zusammensetzung lassen sich erklären, wenn man folgende nebeneinanderlaufende Bruttoreaktionen annimmt:

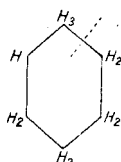


Im Prinzip ähnlich wie beim Cyclopentan findet eine Dehydrierung und Ringspaltung statt, ammeisten, wenigstens zu Beginn des Umsatzes, ist Reaktion (2) ausgeprägt, bei der sich an die Abspaltung einer H_2 -Molekel unmittelbar die bereits beim Cyclohexen besprochene Ringspaltung anschließt. An zweiter Stelle steht die unmittelbare Ringspaltung des C_6H_{12} in zwei Propylen-Molekeln.

Da nun die übrigen Parallelreaktionen vor den genannten nicht sehr stark zurücktreten, wäre es verwunderlich, wenn sie in bezug auf ihren Mechanismus völlig unabhängig voneinander wären. Es ist daher anzunehmen, daß wenigstens ein Teil der Reaktionen ihre Primärschritte gemeinsam hat und daß erst von hier an eine Gabelung nach verschiedenen Richtungen erfolgt, wobei aber die sich anschließenden Reaktionsstufen nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend sind.

Als gemeinsamer Primärschritt kann wohl wie beim Cyclopentan schwerlich ein anderer als eine Ringspaltung, d. h. die Bildung des offenen Hexamethylen-Biradikals, angenommen werden, das in verschiedener Weise weiterreagiert. Am leichtesten erfolgt hier eine Spaltung in zwei $(CH_2)_3$ -Biradikale, da zweifellos die mittlere C—C-Bindung die schwächste ist. Die zur Entstehung von Propylen erforderliche Umstellung zweier H-Atome erfolgt dann nachträglich und ist nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend¹³⁾. Den Ablauf der Reaktionen (5) bis (7) hat man sich gleichfalls (im Primärschritt monomolekular) über das Biradikal $(CH_2)_6$ vorzustellen, indem Teile desselben nachträglich durch C_6H_{12} unter CH_4 - und C_2H_6 -Bildung aufhydriert werden, während einige der übrigen Zwischenprodukte H_2 abgeben.

Was nun den beim Cyclohexan besonders auffallenden autokatalytischen Effekt anlangt, so wird vermutet, daß dieser wie beim Cyclopentan durch endständige CH_2 -Gruppen eines der beim Zerfall gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe zustande kommt, indem ein günstiger Zusammenstoß der Ausgangsmolekel mit einer solchen CH_2 -Gruppe die Bildung eines Übergangszustandes von der Konfiguration



¹³⁾ Es ist auch denkbar, daß der Spaltung des $(CH_2)_6$ -Biradikals eine Umgruppierung der H-Atome vorausgeht, etwa indem das C-Atom 1 infolge der vorhandenen Winkelungsmöglichkeit mit dem C-Atom 5 oder das C-Atom 2 mit dem C-Atom 6 in Wechselwirkung tritt.

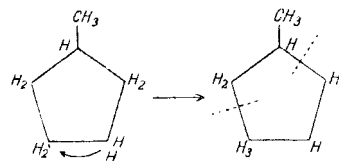
ermöglicht, der aber im gleichen Augenblick zwischen der CH_3 - und der benachbarten CH_2 -Gruppe aufgespalten wird. Es ist anzunehmen, daß auch hier die Aktivierungsenergie für den Gesamtvorgang bis zu der Aufspaltung wieder um 5 bis 10 kcal geringer ist als die Lösung einer C—C-Bindung zwischen zwei benachbarten CH_2 -Gruppen. Denn die Aufspaltung des Biradikals $C-C-C-C-C-C$ zwischen dem dritten und vierten C-Atom wird hier verhältnismäßig leicht erfolgen, da eins der endgültigen Reaktionsprodukte (Propylen) bereits vorgebildet ist. Besonders günstig liegen die Bedingungen bei diesem Biradikal für eine Methan-Bildung durch Hydrierung der endständigen CH_2 -Gruppe, da hier im Augenblick der Aufnahme der beiden H-Atome die drei Endprodukte C_3H_6 , C_2H_4 und CH_4 bereits räumlich vorgebildet sind.

Wenn auf diese Weise die unmittelbare Ringspaltung bei größerer Reaktionstiefe beschleunigt abläuft, ist es einleuchtend, daß der Prozentsatz der Reaktionsprodukte der Dehydrierung (Reaktion 1 und 2) gegenüber dem im Anfangsstadium der Reaktion zurücktreten muß; in der Tat zeigen die Zahlen der Tabelle 1, daß dies, insbes. bezüglich des H_2 und C_4H_8 , der Fall ist.

Indessen ist es nicht ohne weiteres möglich, aus dem Ergebnis der Analyse eines bei größerer Reaktionstiefe gebildeten Gemisches quantitative Aussagen über den in diesem Stadium sich abspielenden primären Zerfallsvorgang herzuleiten, da sich hier, wie bereits erwähnt, zweifellos Sekundärreaktionen in größerem Umfang abspielen. Vor allem ist damit zu rechnen, daß ein Teil des primär gebildeten C_2H_4 inzwischen zu C_2H_6 aufhydriert ist, wodurch die auffallend geringen H_2 -Mengen und die Zunahme des gefundenen C_2H_6 ihre Erklärung finden.

Methylcyclopentan. Zwar sind die von Rice u. Mitarb. gefundenen Ergebnisse nicht unmittelbar mit denen von Küchler für Cyclohexan erhaltenen vergleichbar (vgl. Tab. 1); trotzdem wird man die gesteigerte Ausbeute an CH_4 und C_3H_6 als charakteristische Unterschiede des Zerfallsmechanismus der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe anzusehen haben. Bemerkenswert ist ferner die Abb. 1 zu entnehmende Tatsache, daß der Gesamtzerfall des Methylcyclopentans zu Beginn rascher erfolgt als der des Cyclohexans, daß aber die autokatalytische Steigerung hier erheblich weniger ausgeprägt ist.

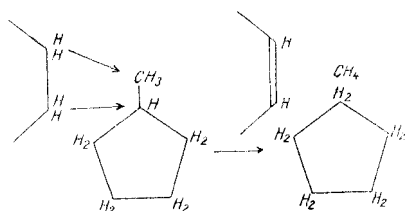
Was zunächst die Erklärung des letztgenannten Punktes anlangt, so hat man zu bedenken, daß beim Methylcyclopentan nicht das Biradikal $-(CH_2)_5-$ als primäres Zerfallsprodukt entstehen kann. Vielmehr ist anzunehmen, daß als solches vorzugsweise $CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_2-$ auftritt, da wahrscheinlich eine der Methin-Gruppe benachbarte C—C-Bindung des C_5 -Ringes schwächer ist als die übrigen. Auch ohne daß es somit einer Übertragung eines H-Atoms von einer zur anderen CH_2 -Gruppe bedarf, entsteht hier das verhältnismäßig rasch und leicht in Propylen und $-(CH_3)_2$ -zerfallende Radikal $CH_3-CH-(CH_2)_2$, das aber (in Übereinstimmung mit dem Analyseergebnis) nicht ohne weiteres zu Äthylen und dem sich nachträglich zu Butylen umlagernden $(CH_2)_4$ -Radikal führt. Trotzdem ist gerade bei der Propylen-Bildung durch günstige Stöße endständiger CH_2 -Gruppen noch eine Geschwindigkeitssteigerung möglich; denn wenn durch diese bei den beiden der CH_3 -Gruppe gegenüberliegenden C-Atomen eine Übertragung eines H-Atoms stattfindet:



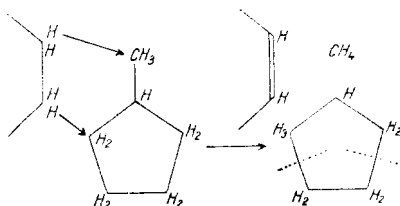
sind bereits beide Propylen-Molekeln in dem Zwischenprodukt räumlich vorgebildet, so daß die Reaktion hier besonders erleichtert ist.

Die auffallende Steigerung der CH_4 -Bildung kann zweifellos weder auf einer unmittelbaren Abspaltung des vorhandenen CH_3 -Radikals noch auf einer Hydrierung durch H-Atome

oder durch eine andere C_6H_{12} -Molekel nach dem Schema

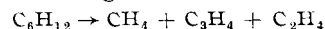


erklärt werden, da sich sonst unmittelbare Abkömmlinge des Cyclopentans, vor allem das sehr beständige C_6H_8 , unter den Reaktionsprodukten befinden müßten, was nicht der Fall ist. Wenn dagegen primär neben der CH_3 -Gruppe eine der zweiten CH_2 -Gruppen des Ringes hydriert wird:



entsteht nicht nur CH_4 , sondern es werden in dem Ring unmittelbar Propylen und Äthylen räumlich vorgebildet, so daß ein entsprechender Zerfall ohne besondere Hemmungen erfolgen kann. Diese Auffassung hätte allerdings die Konsequenz, daß die CH_4 -Bildung bimolekular in bezug auf den Ausgangsstoff C_6H_{12} verlaufen müßte, was durch Versuche bei verschiedenen Anfangsdrücken leicht festzustellen wäre.

In ähnlicher Weise — allerdings nicht durch eine Hydrierung, sondern eine Übertragung des H-Atoms von der Verzweigungsstelle zum CH_3 -Radikal (durch ein auffallendes endständiges CH_2 -Radikal) — läßt sich auch die von Rice angegebene Allen-Bildung



verständlich machen¹⁴⁾.

Schluß.

In großen Umrissen dürfte es nach den vorangehenden Ausführungen gelungen sein, die bisher für den thermischen Zerfall alicyclischer Kohlenwasserstoffe vorliegenden Beobachtungsergebnisse wenigstens qualitativ durch einige einfache Elementarvorgänge zu deuten, die in erster Linie von dem Franch-Condonschen Prinzip beherrscht werden. Aufgabe zukünftiger Untersuchungen wird es nun sein, die sich hieraus ergebenden Konsequenzen mehr ins einzelne gehend zu verfolgen und das Gesamtbild durch eine quantitative Erfassung der für die verschiedenen Teilvorgänge charakteristischen Größen zu vervollständigen. Von Interesse wäre es nunmehr auch, zu prüfen, ob und wie weit die hier besprochenen Gesichtspunkte zur Deutung des thermischen Zerfalls aliphatischer Kohlenwasserstoffe verwendbar sind. Denn wenn hier auch höchstwahrscheinlich intermediär kleinere Radikale auftreten, die den Reaktionsmechanismus durch Kettenbildung beeinflussen, so ist doch anzunehmen, daß wenigstens ein Teil der Elementarreaktionen in gleicher oder ähnlicher Weise abläuft, wie beim Zerfall alicyclischer Kohlenwasserstoffe.

Eingeg. 12. August 1943. [A. 34.]

¹⁴⁾ Dagegen bleibt die nur von Rice, nicht aber von Kichler gefundene Allen-Bildung beim Zerfall des Cyclopentans vorläufig rätselhaft; sie kann jedenfalls nicht durch die gleichen Elementarschritte gedeutet werden, die anscheinend für die übrigen Teilreaktionen beim Zerfall der alicyclischen Kohlenwasserstoffe maßgebend sind.

RUNDSCHAU

Zur Bestimmung von Sauerstoff in anorganischen Verbindungen benutzt v. Wartenberg die quantitative Umsetzung des Oxyds im strömenden Schwefeldampf- N_2 -Gemisch zu Sulfid (z. B. $ZnO \rightarrow ZnS$) bei $\sim 1000^\circ$, titriert das gebildete SO_2 mit J_2 -Lösung (bei 10 g Sulfid ist noch $\frac{1}{100}\%$ O nachweisbar) und rechnet auf die Oxyd-Menge um. Aus der Bildungswärme der Sulfide und dem Gleichgewichtsverhältnis $p_{SO_2}/p_{S_2}^{1/2} = \log K$ ergibt sich, übereinstimmend mit der Erfahrung, daß nur die Oxyde sulfurierbar sind, für die $\log K \geq 0$, also nicht SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , BeO ; doch ist jeweils zu prüfen, ob durch Umhüllungen Störungen eintreten, wie z. B. bei Fe_2O_3 . Im Vergleich zu der Sauerstoff-Bestimmung durch Reduktion mit H_2 arbeitet die Methode genauer, man kann Oxyde bestimmen, die nicht mit H_2 reagieren, es bilden sich als Reaktionsprodukt keine Gemische. Kohlenstoff stört, außer in Form von CO_2 . — (Z. anorg. allg. Chem. **251**, 161 [1943].) (148)

Zur Herstellung von Furfurol aus Pentosen mit Hilfe verdünnter Säuren unter Druck erzielen C. Werth, W. Wachs u. K. Erben sehr günstige Ausbeuten, indem sie die Pentosen-Lösung durch Düsen zerstäuben bzw. auf Füllkörper verteilen, während überhitzter Dampf im Gegenstrom in die Vorrichtung eingeführt wird. Dadurch wird eine große Grenzfläche geschaffen, in der die Reaktion vor sich geht, die Gefahr des Eintritts von Nebenreaktionen aber wesentlich herabgesetzt ist. Verluste beim Abdestillieren und erhebliche Kosten bei der Aufarbeitung, die bei anderen Verfahren erforderlich sind, werden hierbei völlig vermieden, da die Erhitzung der sauren Pentosen-Lösung und die Entfernung des gebildeten Furfurols gleichzeitig und schlagartig erfolgen. — (Chem. Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co., D. R. P. **740602**, Kl. 12q, Gr. 24, vom 25. 2. 1941, ausg. 1. 11. 1943.) (158)

Flugasche von Kohlenfeuerungsabgasen als Düngemittel zu benutzen, schlägt R. Heinrich vor, u. zw. solche, die mit Elektrofiltern abgeschieden wird, die auch feinste Nebelteilchen abscheiden, während in mechanischen Gasreinigern die für den Pflanzenwuchs wertvollen Metalle infolge ihrer Feinheit nicht mit der Asche erfaßt werden und verlorengehen. Eine Probe von mit Elektrofiltern gewonnener Flugasche enthielt: 39,5% SiO_2 , 29,3% Al_2O_3 , 1,5% TiO_2 , 5,8% Fe_2O_3 , 8,3% CaO , 0,7% MnO , 2,1% MgO , 0,6% P_2O_5 , 5,3% SO_3 , 4,8% $Na_2O + K_2O$, 0,002% Ga, 0,81% Ge, 0,082% Cu, 0,006% Ni, 0,004% Co, 0,053% Zn, 0,025% V, 0,013% Mo, 0,002% As, $\sim 0,001\%$ Se, 0,001% Te. Die für die Pflanzen wertvollen Metalle liegen in der Asche in besonderer Feinheit und besonders fein verteilt vor, so daß sie leicht assimiliert werden können. — (Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., D. R. P. **740290**, Kl. 16, Gr. 14, vom 21. 12. 1938, ausg. 18. 10. 1943.) (145)

Gebrauchsgewebe aus verschiedenen Faserarten und ihr Gütevergleich. Da die Eignung eines Gewebes für Bekleidungszwecke hauptsächlich durch die Erfüllung von 3 An-

forderungen — Verhüllung, Wärmehaltung, Luftzirkulation — bestimmt ist, für die nicht das Gewicht des Gewebes, sondern das Raummoment maßgebend ist, muß für die Textilprüfung das Substanzvolumen die Grundlage bilden. Zur Herstellung vergleichbarer Prüfkörper genügt es dabei nicht, gleiche Faser- und Garnnummern zu spinnen und die Gewebeeinstellung gleichzuhalten, da dann bei Faserarten mit verschiedenem spez. Gewicht immer noch die Gewebedichte und -dicke und damit die Porosität verschieden sind und ferner infolge der wechselnden Schußfadenquerschnitte sich auch die Winkellage der Längsfäden im Gewebe ändert, so daß dieselbe Beanspruchung auf die einzelnen Gewebe verschiedenartig wirkt. Zur Herstellung vergleichbarer Gewebe aus spezifisch verschieden schwerem Fasergut ist vielmehr die Ausrichtung der metrischen Nummer auf konstanten Trockensubstanzquerschnitt mit Hilfe von Korrekturfaktoren notwendig, die durch Erweiterung der spez. Gewichte um die eigengesetzlich streuende Hygroskopizität bei Normalklima erhalten werden. Ein Variabilitätsfaktor für substanzbezogene Spannungsverhältnisse muß in jedem Fall, sei es, daß man mit gleichem Gewicht oder gleichem Volumen der Gewebe arbeitet, berücksichtigt werden. Angesichts der heutigen Erzeugung großer Mengen von Textilfasern aus verschiedenen Grundstoffen, die vielfach auf gleichen Gebieten einsetzbar sind, sollte an Stelle der durch Länge und Gewicht festgelegten metrischen Nummer eine Querschnittsnumerierung nach Trockensubstanz als neue, allgemeingültige Errassung des Begriffes der Feinheit treten. — (H. Böhringer u. W. Graf, Melliand Textilber. **24**, 347 [1943].) (146)

Der 12. Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie umfaßt die zwölfmonatige Periode vom 30. September 1940 bis 30. September 1941. In der Tabelle wurde keine Änderung vorgenommen, da keine besonders vordringlich erscheint, wenn auch der neue Wert für Samarium 150,38 wohl zuverlässiger ist als der bisher gültige 150,43 und für genauere Messungen deshalb vorzuziehen sein wird. Mit Rücksicht auf die derzeitigen Schwierigkeiten der Verständigung innerhalb der Kommission soll die Tabelle für die beiden Jahre 1942 und 1943 in Geltung bleiben. Die Kommission besteht nach wie vor aus den Herren G. P. Baxter, Harvard University, Cambridge, Mass., M. Guichard, Lab. de Chimie, Paris, O. Hönigschmid, Chem. Universitätslaboratorium, München, und R. Whytlaw-Gray, University of Leeds. Der verspätet, aber doch erschienene Bericht deutet darauf hin, daß man nicht gewillt ist, auf diesem Gebiet die internationale Zusammenarbeit abzubrechen, wie es im vorigen Weltkrieg geschehen ist. Damals wurde nach dem Abbruch der Beziehungen eine deutsche Atomgewichtskommission gegründet, die bis zum Jahre 1931 bestand. Erst dann trat eine neue internationale Kommission zusammen, der seitdem auch Deutschland wieder angehört. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, A 35 [1943].) (144)