

Göttinger Chemische Gesellschaft.

250. Sitzung am 9. Dezember 1944.

Prof. A. Eucken, Göttingen: *Untersuchungen über die katalytische Äthylen-Hydrierung an Nickel-Kontakten.* (Nach Versuchen von A. Emmerich und W. Jawtuschenko.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen sind die bei der Äthylen-Hydrierung an metallischen Kontakten sich abspielenden Einzelvorgänge gegenwärtig noch keineswegs vollständig geklärt. Bei der erneuten Inangriffnahme dieser Aufgabe beschränkten wir uns zunächst auf Nickel als Kontaktmaterial und Versuchstemperaturen zwischen -80 und 100° . Zur Gewinnung reproduzierbarer Ergebnisse war es nötig, das Nickel-Präparat hin und wieder bei etwa 500° mit Sauerstoff zu behandeln und dann wieder bei 300° mit Wasserstoff frisch zu reduzieren. Bloßes Entgasen bei 300° und Behandlung mit Wasserstoff erwies sich nicht als ausreichend. Ob das Nickel in Gestalt eines feinen Pulvers oder eines Drahtes verwandt wurde, war im Prinzip gleichgültig. Das benutzte Nickel-Pulver hatte eine wirksame Oberfläche von etwa 1 m^2 je Gramm.

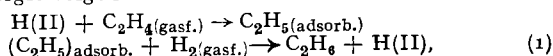
Zunächst wurde das System Wasserstoff-Nickel durch Ad- und Desorptionsversuche erneut untersucht. Als Richtschnur diente hierbei folgende Arbeitshypothese: An der Ni-Oberfläche existieren zwei verschiedene Arten von Attraktionszentren, von denen die eine (I) die H-Atome relativ fest (hydridartig), die andere (II) weniger fest bindet. Trifft eine H_2 -Molekel aus dem Gasraum auf eine freie Ni-Oberfläche, so pflegen beide Zentrenarten gleichzeitig mit je einem H-Atom besetzt zu werden, wobei die gesamte Aktivierungsenergie relativ klein ist. Die an die Zentren zweiter Art gebundenen H-Atome werden nun bei steigender Temperatur nach und nach beweglich, so daß sie sich aneinanderlagern und verhältnismäßig leicht als H_2 wieder desorbiert werden können. Bei höheren Temperaturen bleiben infolgedessen im wesentlichen nur die Zentren erster Art besetzt; wenn dies aber geschehen ist, müssen auf Grund obiger Hypothese bei Wiederabkühlung die Zentren zweiter Art nicht oder nur zum Teil wieder besetzt werden können. Entsprechende Versuche bestätigten diese Vermutung: Ein bei etwa 100° mit Wasserstoff vorbelegter Kontakt nimmt insgesamt bei 0° etwa 12% weniger Gas auf, als ein solcher ohne Vorbelegung, auf den man beim gleichen Druck ($1/100$ Torr) Wasserstoff einwirken läßt. Bei Erwärmung wird dieser Überschuß aber relativ leicht abgegeben; bereits bei 100° erhält man in beiden Fällen die gleiche Belegungsdichte.

Auch Äthylen wird von Nickel kräftig chemisch adsorbiert, u. zw. wird bei konstantem Druck in der Gegend von 150° ein Maximum der adsorbierten Menge durchlaufen. Doch ist es bisher nicht gelungen, Einzelheiten über die sich hierbei abspielenden molekularen Vorgänge zu ermitteln. Bemerkenswert ist immerhin die Feststellung, daß Äthylen an guten Ni-Kontakten im Laufe der Zeit z. T. irreversibel adsorbiert wird, d. h. es ist auch bei Temperaturerhöhung unmöglich, das gesamte C_2H_4 als solches wieder zu entfernen, da sich schwerflüchtige Polymerisationsprodukte (neben H_2) bilden. Auf diese Weise wird der Kontakt vergiftet. Nur durch die erwähnte Behandlung mit Sauerstoff usw. kann es dann wieder in seinen ursprünglichen hochaktiven Zustand gebracht werden.

Unter den Hydrierungsversuchen sind diejenigen von besonderem Interesse, die bei 0° mit geringer Vorbelegung des Kontaktes durch H_2 und nachträglicher Zugabe von C_2H_4 ausgeführt wurden. Es ergab sich nämlich in diesem Falle, daß auch bei einem Überschuß von C_2H_4 nur die Hälfte des H_2 zur Bildung von C_2H_6 sehr rasch verbraucht wird, worauf die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Nimmt man die Vorbelegung dagegen bei 250° vor, so erfolgt bei 0° nur ein sehr geringfügiger Umsatz des zugegebenen C_2H_4 zu C_2H_6 . Hieraus folgt offenbar, daß bei dieser Temperatur lediglich die an Zentren zweiter Art gebundenen H-Atome mit dem C_2H_4 zu reagieren vermögen.

Bei einer unvollständigen Vorbelegung des Kontaktes mit C_2H_4 und einer nachträglichen Zugabe von H_2 ist der Umsatz durchweg sehr geringfügig. Es ergibt sich hieraus 1., daß die C_2H_4 -Molekeln durch die Adsorption nicht chemisch aktiviert werden, da sie sonst mit den aus dem Gasraum kommenden H_2 -Molekeln reagieren müßten, 2., daß sie auch von zunächst adsorbierten (chemisch aktivierten) H_2 -Molekeln bzw. H-Atomen nicht angegriffen werden; es findet also in diesem Falle innerhalb der Schicht kein bimolekularer Umsatz zwischen adsorbierten Reaktionspartnern statt.

Wenn man ohne Vorbelegung arbeitet und auf einen zunächst völlig reinen Ni-Kontakt eine H_2 - C_2H_4 -Mischung einwirken läßt, beobachtet man zunächst eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Wahrscheinlich läuft hier mit geringer Aktivierungsenergie folgende Reaktionskette ab:



wobei H(II) an Zentren zweiter Art gebundene H-Atome be-

deuten. Verhältnismäßig bald beginnt sich aber der Kontakt mit adsorbiertem C_2H_4 zu bedecken, wodurch er nach und nach vergiftet wird, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark absinkt. Schließlich gelangt man für letztere wieder zu einem leidlich konstanten Endwert; dieser stimmt größenordnungsmäßig mit den von einer Reihe früherer Autoren erhaltenen Ergebnissen überein, die somit fast durchweg stationär durch C_2H_4 vergiftete Kontakte benutzt haben. Eine endgültige Aussage, wie sich die Reaktion an dem vergifteten Kontakt vollzieht, ist gegenwärtig noch nicht möglich. Es wird vermutet, daß sie sich in diesem Falle auf die unmittelbare Nähe der Kanten der Ni-Kriställchen beschränkt, während die Flächen vollständig mit adsorbierten C_2H_4 -Molekeln bzw. deren Polymerisationsprodukten sowie an Zentren erster Art gebundenen H-Atomen bedeckt sind. Da die vergiftete Reaktion in bezug auf das C_2H_4 nullter, in bezug auf den H_2 erster Ordnung abläuft, hätte man hiernach anzunehmen, daß sich in der Nähe der Kanten stets eine ausreichende Anzahl adsorbierter C_2H_4 -Molekeln in Bereitschaft befindet, die dann von einzeln aus dem Gasraum kommenden H_2 -Molekeln angegriffen werden. Wahrscheinlich werden letztere zunächst schwach (an Zentren zweiter Art) adsorbiert, wozu es allerdings einer gewissen Aktivierungsenergie bedarf; der Angriff der C_2H_4 -Molekeln könnte dann in der Weise erfolgen, daß sich die adsorbierte H_2 -Molekel bzw. die aus ihr entstandenen Atome von unten her an diese heranschieben.

Bei hohen Temperaturen (oberhalb etwa 300°) und Gasdrücken von der Größenordnung 1 at, wo die Reaktion nach Versuchen von Rienäcker u. a. in bezug auf den Wasserstoff nach der nullten, in bezug auf das Äthylen nach der ersten Ordnung abläuft, hat man sich vorzustellen, daß nur noch die H-Zentren erster Art, diese aber nahezu bis zur Sättigung dauernd besetzt sind. Geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtumsatz ist daher hier höchstwahrscheinlich die Teilreaktion: $\text{H(I)} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{gas}) = \text{C}_2\text{H}_5(\text{ads})$, an die sich dann unmittelbar die Vereinigung des C_2H_5 -Radikals mit einem zweiten an ein Zentrum erster Art gebundenen H-Atom anschließt.

Prof. J. Goubeau, Göttingen: *Über Isosterie.*

An Hand von besonders charakteristischen Beispielen „isosterer Molekeln“, wie CO und N_2 , CO_2 und N_2O , $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ und C_6H_6 , wird der von Langmuir geprägte Begriff der Isosterie erläutert. Die Gründe für die Ähnlichkeit bzw. Unähnlichkeit isosterer Molekelpaare wurde dargelegt. Eingehend besprochen wurden die Bindungsverhältnisse an drei Verbindungen mit B←N-Bindung (isoster mit der C—C-Bindung), $\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_3$ (I), $\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_2\text{OH}$ (II), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_3$ (III) und einer Verbindung mit der B←C-Bindung (isoster mit der C—N-Bindung), $\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV).

Aus chemischen und physikalischen Daten, unter anderem dem Raman-Spektrum von IV, konnte der Schluß gezogen werden, daß die B←N- bzw. B←O-Bindung der C—C bzw. C—N an Stärke ähnlich ist. Der halbpolare Charakter dieser Bindung, der sich vor allem in höheren Schmelzpunkten äußert, wird durch die größere Elektronenaffinität von N und besonders von O stark geschwächt. Von II und III, zum ersten Male dargestellt, wurden einige Eigenschaften besprochen. Hervorgehoben wurde die Tatsache, daß $\text{NH}_3 \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3$ zu einer Art Ester-Kondensation befähigt ist, die zu einer Reihe von Folgeprodukten führen kann, die teilweise bei der Umsetzung von NH_3 mit überschüssigem Borsäuremethylester erhalten wurden.

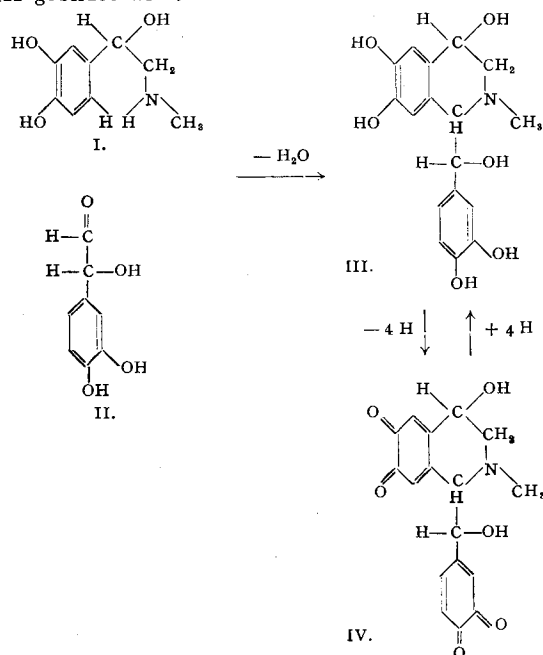
Prof. H. Lettré, Göttingen: *Über Promitosegifte.*

Unter Promitosegiften werden Stoffe verstanden, aus denen sich in der Zelle durch fermentative Umwandlung wirksame Mitosegifte bilden; die Möglichkeit einer extrazellulären, nicht fermentativen Bildung wird als gegeben, aber nicht als wesentlich angesehen.

Das erste Beispiel eines Promitosegiftes ist das Adrenalin, aus dem sich ein wirksames Produkt durch eine Folge von Reaktionen bildet, über die bisher folgende Vorstellung entwickelt werden kann: Adrenalin (I) wird durch die Monaminoxidase abgebaut zu dem Dioxypheylglykolaldehyd (II)¹. I und II sind Komponenten, aus denen sich in einer „Alkaloid-Synthese unter physiologischen Bedingungen“ nach Schöpf ein Benzylisochinolin-Typ III bilden kann. Nach Untersuchungen am Colchicin und synthetischen Stoffen sind Verbindungen mit freien Phenol-Gruppen und freier Amino-Gruppe nicht wirksam, während die entsprechenden Phenoläther wirksam sind; es ist notwendig, den amphoteren Charakter aufzuheben. Dies könnte auch durch Dehydrierung der Phenole zum Chinon bewerkstelligt werden. In der Chinon-Form IV ist der amphotere Charakter aufgehoben, so daß diese Verbindung nach den bisher bekannten Beziehungen über Konstitution und Wirksamkeit das wirksame Produkt aus Adrenalin darstellen kann. Diese Formel deutet, wie durch Reduktion (IV—III) eine unwirksame Verbindung, durch Dehydrierung eine wirksame Verbindung entsteht. In der Krebszelle, an der das Produkt unwirksam ist, würde Form III vorliegen, während in der normalen Zelle vorwiegend IV vorhanden ist, falls nicht durch Zusätze von Reduktionsmitteln oder durch Reduktion in

¹) Vgl. Werle, diese Ztschr. 56, 305 [1943].

der Zelle im Falle der physiologischen Notwendigkeit das unwirksame III gebildet wird.

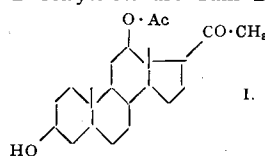


Weitere Promitosegifte sind vielleicht die wirksamen Stilben-Derivate, wie Diäthylstilböstrol, aus denen sich durch Ammoniak-Addition, Verätherung oder Veresterung der Hydroxyle die wirksame Verbindung in der Zelle bildet. Bei der systematischen Untersuchung von Naturstoffen und synthetischen Produkten ist noch eine Reihe von Stoffen gefunden worden, die als Promitosegifte aufzufassen sind. Man kann diese Forschungsrichtung als eine Zellchemie ansehen, die sich der tierischen Zelle zugleich als Indicator für den Ablauf einer Reaktion bedient.

RUNDSCHAU

Wasserstoff und Helium in den Atmosphären der Sterne früherer Spektraltypen. In einer Folge früherer Arbeiten¹⁾ hatte Unsöld den Zwergstern τ Scorpii vom Spektraltypus Bo (effektive Temperatur T_e 28 000°) hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung genauer untersucht und insbes. das Verhältnis Wasserstoff zu Helium zu etwa 5 : 1 in Atomanzahlen gefunden. Eine eben erschienene Arbeit desselben Verfassers²⁾ behandelt nun das Verhältnis H : He für eine größere Anzahl heißer Sterne. Aus Gründen der Methodik konnten nur Sterne im Spektralbereich Oe 5—B₃ (T_e 31 000—18 500°) untersucht werden. Die von anderen Autoren gemessenen Gesamtabsorptionen der höheren Balmerlinien und der Intensitätssprung an der Grenze des Balmerkontinuums ergeben die Anzahl der Wasserstoff-Atome im 2. Quantenzustand je cm^2 und die Nummer der letzten noch getrennt sichtbaren Balmerlinie, die bei den bearbeiteten Sternen in der Hauptsache durch die Druckverbreiterung festgelegt wird, die Dichte der Ionen und der freien Elektronen, Messungen an H γ und H δ ermöglichen eine Kontrolle. Mit Hilfe der Saha-Formel folgt sodann die Anzahl der H-Atome selbst, und aus der hydrostatischen Gleichung die wirksame Schwerebeschleunigung. Letztere ergibt sich bei den Hauptreihensternen der Liste von Unsöld zu $10^{3,9}$ — $10^{4,7}$ (Sonne $10^{4,4}$), bei den Überriesen dagegen zu $10^{2,2}$ — $10^{3,7}$ cm/s^2 . Die gemessenen Gesamtabsorptionen an Helium-Linien ergeben in ähnlicher Weise die Atomanzahlen für He. Das Häufigkeitsverhältnis H/He ergibt sich schließlich für die Hauptreihensterne zu 5 (± 2) : 1, für die Überriesen zu 3 : 1 (Unsicherheit 0,3 im Logarithmus). Die Fehlergrenzen sind nach Kontrollrechnungen an anderen Linien abgeschätzt; innerhalb derselben ist kein Gang mit dem Spektraltyp vorhanden. (110)

Einen einfachen Abbau einer Gallensäure zum Methylketon beschreiben Meystre, Frey, Wettstein u. Miescher, während die bisher beschriebenen Methoden recht umständlich sind; Hoehn u. Mason bauen z. B. Desoxycholsäure zum Diacetat des Methyl-



ketons ab über 17 Zwischenstufen. Nach dem neuen Verfahren wird Desoxycholsäure über das Carbinol in Δ^{23} — 3α , 12β -Diacet-

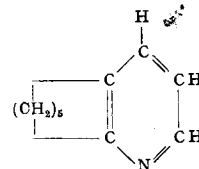
oxy-24,24-diphenyl-cholen überführt, dieses mit Bromsuccinimid in der Seitenkette bromiert, aus dem Produkt HBr abgespalten unter Bildung von Δ^{20} , 23 - 3α , 12β -Diacetoxy-24,24-diphenyl-choladien. Das Dien wird mit CrO_3 zum Methylketon oxidiert, wobei also gleichzeitig 3 C-Atome der Valeriansäure-Seitenkette abgespalten werden. Schließlich wird mit K_2CO_3 die 3-Acetylgruppe abgespalten, und es entsteht das gewünschte 3α -Oxy- 12β -acetoxy-pregnan-20-on (I). Bromierung, HBr-Abspaltung und Oxydation werden ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt. Gesamtausbeute, bezogen auf das Ausgangsmaterial: 18,5% (gegen 7,1% bei Hoehn u. Mason). Diese Methode des Abbaus über das Dien bedeutet einen erheblichen Fortschritt und dürfte auch in andern ähnlichen Fällen vorteilhaft sein. — (Helv. chim. Acta 27, 1815 [1944].) (117)

Aliphatische Carbonsäuren aus kalifornischem Petroleum isolierten W. A. Quebedeaux u. Mitarb. Durch Fraktionierung der Methylester wurden gefaßt: 2- und 3-Methyl-pentansäure, n-Hexansäure, 2-, 3-, 4- u. 5-Methyl-hexansäure, n-Heptansäure, n-Oktansäure und n-Nonansäure. — (J. Amer. chem. Soc. 65, 767 [1943].) (94)

Zur Vereinfachung der Wolff-Kishner-Reduktion von Aldehyd- und Keto-CO-Gruppen schlägt G. Lock vor: Die zu reduzierende Substanz wird mit Hydrazinhydrat umgesetzt; aromatische Aldehyde reagieren fast augenblicklich, fettaromatische Ketone werden $\frac{1}{2}$ h gekocht. In das erkaltete Reaktionsgemisch wird soviel Kaliumhydroxyd eingetragen, daß bei aromatischen Aldehyden eine 80%ige, bei fettaromatischen Ketonen eine 90%ige Kalilauge vorliegt. Bei Erwärmen auf 160—200° bildet sich unter N_2 -Entwicklung das gewünschte Produkt, das entweder während der Zersetzung abdestilliert oder bei schwerflüchtigen oder salzbildenden Stoffen u. U. nach vorherigem Ansäuern ausgeäthert wird. Im Vergleich zu bisherigen Formen der Wolff-Kishner-Reduktion wird also nur im offenen Gefäß gearbeitet, die Isolierung der Semicarbazone bzw. der empfindlichen Hydrazone vermieden und die Zeit verkürzt (Dauer einschl. Reinigung der Produkte 1—3 h). Es wurde eine Anzahl substituierter Benzaldehyde und Acetophenone (Substituenten: CH_3 , Cl , OH , OCH_3 , NH_2) reduziert, ferner Oxo-Verbindungen von Naphthalin (auch Diacetyl-naphthaline), Acenaphthen, Anthracen, Pyren. Ausbeuten 80—90%. — (Nach Mitteilung von G. Lock, Wien.) (75)

Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Gemische mittels Mikro-Refraktionsbestimmung auch auf zersetzliche oder leicht flüchtige Stoffe gelingt Lennartz dadurch, daß er eine geeignete Substanz zumischt, die den Schmelzpunkt soweit herabsetzt, daß sich der Brechungsindex nach der Koflerschen Glaspulvermethode³⁾ bestimmen läßt. Nach der neuen Methode können auch Systeme untersucht werden, deren Komponenten eine Schmelzpunktdifferenz von über 100° aufweisen, auch die Substanzen, bei denen die Lichtbrechung der Schmelzen über den Bereich der Koflerschen Skala hinausreicht, auch Stoffe, deren flüssige Phasen nicht ineinander löslich sind, schließlich Drei- und Mehrstoffsysteme, bei denen ein oder mehrere Stoffe zuvor nach anderen physikalischen oder chemischen Methoden bestimmt werden. — (Z. analyt. Chem. 127, 5 [1944].) (111)

Synthese des bisher unbekannten Cyclohepteno-2,3-pyridins (I) gelang V. Prelog u. W. Hinden. Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester gibt mit NH_3 den bisher unbekannten 2-Amino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, der mit Malonester zu 4,6-Dioxy-cyclohepteno-2,3-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester kondensiert. Dieser wird verseift und decarboxyliert zu 4,6-



Dioxy-cyclohepteno-2,3-pyridin. Dessen OH-Gruppen werden mittels POCl_3 durch Cl ersetzt, weiter durch Hydrierung mit Raney-Nickel durch H, wobei Cyclohepteno-2,3-pyridin entsteht. Ausbeute: 93%, d. Th. Es ist ein chinolin-artig riechendes farbloses Öl, zeigt im UV das für Pyridin charakteristische Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 267 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 3,6$. Es verändert sich nicht beim Erhitzen mit Se auf 400° oder mit Pt-Kohle auf 300°, läßt sich aber mit Na in abs. Alkohol zum Cycloheptano-2,3-piperidin reduzieren; doch wurde von den beiden möglichen Diastereomeren nur eins erhalten, ob die cis- oder trans-Form ist noch ungeklärt. — (Helv. chim. Acta 27, 1854 [1944].) (116)

Der Alkaloid-Gehalt tetraploider Pflanz von Datura Stramonium Linn. und D. Tatula Linn. (Stechapfel), welche durch Colchicin-Behandlung erzeugt waren, war bei gleichem Trockengewicht der Blätter doppelt so groß wie bei den diploiden Pflanzen; die prozentuale Verteilung auf die einzelnen Alkaloide (Hyoscyamin, Atropin und Hyoscin) blieb fast unverändert. — (J. M. Rowson, Nature (London) 154, 81 [1944].) (120)

¹⁾ Z. Astrophysik 21, 22 [1941—42] sowie spätere Arbeiten.
²⁾ Ebenda 23, 100 [1944].

³⁾ L. Kofler u. M. Baumeister, Z. analyt. Chem. 124, 385 [1942]; L. Kofler u. A. Kofler: Mikrometh. z. Kennzeichng. organ. Stoffe und Stoffgemische, Verlag Chemie, Berlin, erscheint demnächst.