

digkeit ist stets verschieden, auch gibt sie nie dieselben Reaktionsprodukte; sie ist charakteristisch abhängig von der Substanz, tritt z. B. mit Äthylen nicht ein, ist vielmehr sogar in Äthylen als Lösungsmittel bei Gegenwart von BF_3 durchführbar. Auch andere Friedel-Crafts-Katalysatoren, z. B. TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , BCl_3 , bewirken die Polymerisation, doch sind jeweils verschiedene Konzentrationen des Katalysators notwendig; es besteht eine Parallel zwischen abnehmender Einwirkungskraft und abnehmender Acidität der Katalysatoren, die als protonenfreie Säuren zu bezeichnen sind. — Bei Diisobuten, das ebenso wie Isobuten reagiert, bleibt die Reaktion grundsätzlich bei der Dimerisation stehen, was durch Modellbetrachtung und thermische Messungen verstanden werden kann. Diese Dimerisation durch BF_3 , z. B. in Hexan, kann am Verlauf der Temperaturkurve verfolgt werden, wobei sie sich als monomolekulare Reaktion erweist. — Die Unreproduzierbarkeit der Polymerisation von Isobuten und seinem Dimeren weist darauf hin, daß nicht der Katalysator und das Substrat die Chemie des Vorganges bedingen, sondern eine vom Vortr. zuerst als „Cokatalysator“ bezeichnete Substanz wirksam sein muß. Sie wurde zuerst bei der Polymerisation von Isobuten in Lösung bei tiefer Temperatur mit TiCl_4 nachgewiesen: Die Reaktion kommt bei Luftausschluß zum Stillstand und tritt beim Durchperlen von Luft durch das Gemisch heftig wieder ein. Da HCl wirkungslos ist, kann die Reaktion des Wasserdampfes der Luft mit TiCl_4 unter HCl -Bildung nicht verantwortlich sein. Auch CO_2 bleibt wirkungslos. Der Wasserdampf der Luft selbst muß vielmehr die Ursache sein. Spätere Untersuchungen ergaben, daß in dem angeführten System auch Cl_3CCOOH und H_2SO_4 in dem gleichen Sinne wirken. Die Feststellung des Einflusses von H_2O wurde später von Norrish bei Verwendung von SnCl_4 bestätigt. Die gleichen Erscheinungen ergeben sich während der Reaktion bei Zimmertemperatur: Absolut trockenes Isobuten polymerisiert sich nicht bei Einwirkung von BF_3 . In diesem Fall sind außer H_2O auch Essigsäure und Alkohole gute Cokatalysatoren. Diisobuten dimerisiert sich in Gegenwart von BF_3 nicht, wenn es vorher langsam über Na destilliert wurde; die Reaktion tritt bei Zusatz von Spuren Essigsäure jedoch explosionsartig ein. — Die eigentlich wirksame Substanz bei diesen Polymerisationen ist also ein Komplex zwischen dem Cokatalysator XH , der immer ein Proton enthält, und dem Friedel-Crafts-Katalysator. Vortr. gelang die Darstellung verschiedener solcher Komplexe, die meist krystallin und in neutralen Lösungsmitteln unlöslich sind. Werden solche Komplexe in ein reaktionsfähiges Gasgemisch eingeführt, tritt an der Oberfläche ihres Krystalls sofort eine Reaktion ein. Die Unreproduzierbarkeit der Isobuten-Polymerisation mit BF_3 beruht also auf der verschiedenen Menge des vorhandenen Wasserdampfes. — Der Mechanismus der Katalysatorwirkung und Polymerisation besteht in einem Übergang des Protons aus dem Komplex in das Isobuten, das dabei ein Carbonium-Ion ausbildet, welches sofort mit einer weiteren Molekel des Substrates reagiert. Aus diesem Mechanismus erklärt sich auch die O-Unempfindlichkeit der Polymerisation: freie Radikale treten nicht auf. Die für Äthylen gegenüber dem Isobuten geringere Protonenlagerungsenergie erklärt die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Olefine gegenüber den Polymerisationskatalysatoren.

Aussprache: Thilo, Berlin: Wirkt auch mit H_2 beladenes Pd ? Vortr.: Nicht untersucht, wahrscheinlich nicht, da nur H^+ wirksam ist. Silicagel kann bei normalen Temperaturen dagegen Isobuten polymerisieren. Thilo, Berlin: Wieviele Moleküle Isobuten polymerisieren sich pro Molekel Katalysator? Vortr.: Das Verhältnis beträgt 1:10000, auch für die Gasreaktion bei gewöhnlicher Temperatur. Die Polymeren bestehen größtenteils wahrscheinlich aus etwa 10 Mol. Isobuten. Trichloressigsäure ist bei BF_3 unwirksam; tatsächlich bildet BF_3 mit Cl_3CCOOH keine Komplexverbindung, wohl aber TiCl_4 . Überhaupt können die Cokatalysatoren bei dem einen Friedel-Crafts-Katalysator hemmen, bei einem anderen jedoch die Polymerisation auslösen. Franck, Berlin: weist auf die Parallel zwischen Cokatalysator und Coenzymen hin.

—VB 24—

Göttinger Chemische Gesellschaft

261. Sitzung

6. Dezember 1947

J. GOUBEAU: Die Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid.

Vgl. Referat S. 73.

TH. ERNST: Die Alkalihydroxyde (nach Untersuchungen z. T. mit R. Schober¹⁾).

Es wurde über den kristallinen Aufbau der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikationen von NaOH , KOH und RbOH berichtet, um über die Eigensymmetrie der Hydroxyl-Gruppe in AB-Verbindungen Aufschluß zu bekommen. Nach Bernal und Megaw²⁾ ist auf Grund der schwachen Polarisation der Alkalimetalle eine zylindrische Symmetrie der Hydroxyl-Gruppe zu erwarten.

Die zur Strukturbestimmung notwendigen Einkristalle wurden erhalten, indem zunächst durch sehr langsame Abkühlungsgeschwindigkeit die entsprechende Hochtemperatur-Modifikation (= β) grobkristallin hergestellt

¹⁾ Th. Ernst, Z. physik. Chem. B 20, 65 [1933]; Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, mathem.-phys. Kl. 76 [1946]; Th. Ernst u. R. Schober, ebenda, 49 [1947].

²⁾ Proc. Roy. Soc. Ser. A. 151, 384 [1935].

wurde und diese dann durch eine längere Temperung bis zu 10 Tagen in die α -Modifikation überführt wurde. Als Ausgangsmaterial diente beim NaOH und KOH das käufliche Präparat, bzw. wurde vom Metall ausgegangen. Beim RbOH wurde RbCl mit Ag_2O zu RbOH umgesetzt.

Durch Dreh- und Goniometer-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurde die Raumgruppe (D_{4h}^{17}) und der Gittertyp (= TiJ) bestimmt. Die speziellen Abmessungen der Elementarzelle (siehe Tabelle) zeigen, daß die OH-Gruppen benachbarter steinsalzhähnlicher Schichten zickzackförmige Ketten parallel der kristallographischen b-Achse bilden.

LiOH D_{4h}^{17}	NaOH	KOH D_{4h}^{17}	RbOH
$a = 3,55$	$a = 3,39$	$3,95$	$4,15 \text{ \AA}$
	$b = 3,39$	$4,03$	$4,30 \text{ \AA}$
$c = 4,33$	$c = 11,3$	$11,4$	$12,2 \text{ \AA}$
Spaltwinkel	90°	92°	etwa 94°
Dichte röntg.	$1,46$	$2,02$	$2,05$
R_{OH}	$1,45$	$1,43$	$1,52$
$\text{OH}-\text{OH}$	$3,61$	$3,40$	etwa $1,50 \text{ \AA}$
		$3,26$	—

Auch die recht eigenartigen, für ein Schichtengitter abnormen optischen Erscheinungen lassen sich mit Hilfe von Modellvorstellungen auf Grund der gefundenen Atomanordnungen deuten. Es liegt, wie erwartet, ein stationärer Dipol mit zylindrischer Symmetrie vor, der aber im Gegensatz zu anderen Schichtengittern nicht senkrecht zur Schicht, sondern parallel zu dieser angeordnet ist.

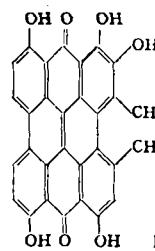
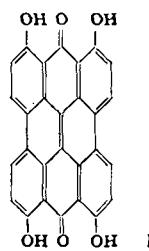
Die Struktur erklärt ferner das in physikalischer Hinsicht abweichende Verhalten von $\alpha\text{-NaOH}$ von Schmelzpunkt, Umwandlungspunkt, Ausdehnungskoeffizient usw. Beim $\alpha\text{-NaOH}$ liegt für das Na-Ion genau nur Einer-Koordination vor, erst in Annäherung 5er Koordination, während bei den übrigen Hydroxyden dieser Reihe sehr genau 5er Koordination festgestellt wurde.

Die Brechungsquotienten zeigen vom LiOH bis zum RbOH einen normalen Anstieg.

H. BROCKMANN: Fagopyrin, der photodynamische Farbstoff des Buchweizens.

Unter den Lichtkrankheiten der Haustiere, die durch Sensibilisatoren pflanzlicher Herkunft hervorgerufen werden, ist der Fagopyrismus, die Buchweizenkrankheit, die bekannteste. Über den photodynamischen Farbstoff, der diese Krankheit hervorruft, das Fagopyrin, liegen einige Arbeiten vor, die ergeben haben, daß es dem Hypericin, dem photodynamischen Farbstoff aus Hypericum-Arten sehr ähnlich ist³⁾. Eine Reindarstellung des Fagopyrins war bisher noch nicht gelungen. Vortr. berichtet über ein Verfahren zur Gewinnung von Fagopyrin aus Buchweizenblüten, das in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen erhalten werden konnte. Der Farbstoff ist tief dunkelrot und in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sein Absorptionspektrum in Pyridin stimmt genau mit dem des Hypericins überein. In konz. Schwefelsäure löst sich Fagopyrin wie Hypericin mit grüner Farbe und roter Fluoreszenz, doch sind die Absorptionsbanden etwas langwelliger als die der Hypericin-Lösung. Das gleiche gilt für das Absorptionspektrum der grünen Lösung, die beim Zusatz von Boressigsäure-anhydrid zur Lösung des Fagopyrins in Acetanhydrid entsteht. In wässriger Natronlauge, die Hypericin mit grüner Farbe aufnimmt, ist Fagopyrin unlöslich. Aus diesen Reaktionen ergibt sich mit Sicherheit, daß die beiden Farbstoffe zwar sehr ähnlich, aber sicher nicht identisch sind.

Bei der reduzierenden Acetylierung mit anschließender Dehydrierung entsteht aus Hypericin eine blaue, krystallisierte Verbindung, die als Naphthodianthren-Derivat aufgefaßt wird. Behandelt man Fagopyrin in gleicher Weise, so erhält man eine blaue Verbindung, die etwas langwelliger absorbiert als die aus Hypericin erhaltenen. Die bisher vorliegenden Befunde sprechen dafür, daß Fagopyrin ebenso wie Hypericin ein Derivat des Tetraoxy-naphthodianthrons (I) ist, in dem im Gegensatz zum Hypericin (II) keine β -ständigen OH-Gruppen und wahrscheinlich auch keine Methyl-Gruppen in 2,2-Stellung vorhanden sind.



—Ol.—

VB. 27.

³⁾ Diese Ztschr. 54, 223 [1941] u. 55, 265 [1942].