

Chemisches Kolloquium der Universität Marburg

6. Dezember 1947.

H. MEERWEIN: Über die katalytische Zersetzung des Diazomethans und das Polymethylen.

Das Diazomethan zerfällt unter dem katalytischen Einfluß von Bor-Verbindungen (Borsäureester, Borhaloide, Pyroboracetat und Boralkyle) unter praktisch quantitativer Bildung von Stickstoff und Polymethylen (CH_2)_x.

Die katalytische Wirksamkeit der Borsäureester nimmt in folgender Reihenfolge stark zu:

Iospropylester < n-Propylester < Äthylester < Methylester < Allylest < Benzylester < Methylglykolester < Monochloräthylester < Trichloräthylester.

Die Reihenfolge entspricht der Fähigkeit der Borsäureester zur Komplexbildung, die durch ihre Neigung zur Anlagerung von Alkalikoholaten bestimmt wurde. Mit 1,2 Molproc. Borsäure-trichloräthylester wird eine 1,4 proc. Lösung von Diazomethan in Anisol bei 17° innerhalb 30 sek. zersetzt.

Noch erheblich wirksamer sind das Pyroboracetat, die Borhaloide und die Boralkyle. Bei Verwendung von 0,03 Molproc. Bortriäthyl beträgt die Zerfallszeit einer 1,4 proc. Diazomethan-Anisollösung bei 17° etwa 30 sek.

Die Diazomethan-Zersetzung unter Mitwirkung von Bor-Verbindungen stellt eine Kettenreaktion dar, deren Geschwindigkeit durch negative Katalysatoren stark herabgesetzt wird. Stoffe mit starker antikatalytischer Wirksamkeit entstehen bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans. Es nimmt daher die Geschwindigkeit des Diazomethan-Zerfalls mit Hilfe der Borsäureester mit der Zeit stark ab. Die Natur dieser, nur in minimaler Menge entstehenden Stoffe konnte nicht aufgeklärt werden, dagegen wurde festgestellt, daß das Tetrazin in einer Menge von 2 Molproc. die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazomethan-Anisollösung auf den hundersten Teil herabsetzt.

Das bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester entstehende Polymethylen, hat je nach dem angewandten Lösungsmittel ein etwas verschiedenes Aussehen. Aus ätherischer Lösung gewonnenes Polymethylen bildet eine weiße, filterpapierähnliche Masse, während das aus benzolischer Lösung gewonnene Produkt ein mehr pergamentähnliches Aussehen hat. Es fühlt sich fettig an, ähnlich wie Talcum. In organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Mit Chinolin und Chlornaphthalin quillt es stark zu einer durchscheinenden Masse. Die Elementaranalyse führt zu der Zusammensetzung (CH_2)_x. Stickstoff konnte trotz sorgfältiger Prüfung nicht nachgewiesen werden. Gegenüber rauchender Salpetersäure, konz. Schwefelsäure und Chromsäure-Schwefelsäure ist es äußerst widerstandsfähig.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer CO_2 -Atmosphäre schmilzt es bei etwa 370° zu einer grauen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. Die gleichzeitig auftretende Gasentwicklung ist sehr gering und beträgt etwa 0,5 cm³ für 2 g Polymethylen.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff hat die Eigenschaften eines normalen Paraffins mit etwa 140 C-Atomen. Er löst sich, wenn auch ziemlich schwer, in Eisessig, Chlorbenzol, Amylacetat und Pyridin, leicht in heißem Menthon und Fenon. Aus Menthon umkristallisiert, schmilzt er zwischen 126 und 130°, hat das spez. Gew. d₄²⁰ = 0,774 oder umgerechnet d₄²⁰ = 0,838

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Campher ergab ein Molekulargewicht von 1800—2000.

Während der Crackkohlenwasserstoff in jeder Beziehung die Eigenschaften eines normalen Paraffins zeigt, deuten die Eigenschaften des Polymethylen auf eine Vernetzung hin. Bisher ist es nicht möglich gewesen festzustellen, durch welche Atome diese Vernetzung bewirkt wird und wie sie zustande kommt.

—Me. —VB 29—

Gesellschaft Deutscher Chemiker in der brit. Zone Ortsverband Kiel

Gründungssitzung am 25. Juni 1947.

Chemisches Institut der Universität Kiel. Leiter: Prof. Dr. Bode. Teilnehmerzahl: 38 Mitglieder und 20 Gäste.

Zunächst wurde die Gründung des OV. Kiel beschlossen und der Vertrauensmann und seine Stellvertreter gewählt.

KLEINFELLER, Kiel: Die Transurane.

Ausgehend von der ersten künstlich ausgelösten Kernreaktion wurde der historische Ablauf der kernchemischen Forschung bis zur neuesten Zeit behandelt^{1).}

2. Sitzung am 7. November 1947.

Leiter: Prof. Dr. Bode. Teilnehmerzahl: etwa 60 Mitglieder und Gäste.

J. GOUBEAU, Göttingen: Die Struktur von Bor-Verbindungen.

¹⁾ Vgl. auch O. Hahn, „Künstliche neue Elemente“, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.-Berlin.

Aus dem Raman-Spektrum von $\text{K}(\text{BF}_4)$, $\text{K}(\text{BF}_3\text{OH})$, $\text{K}(\text{BF}_3\text{OCH}_3)$, $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$, $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ergibt sich für alle Verbindungen eine tetraedrische Anordnung der vier Substituenten um das Bor. Daraus lassen sich die Bindekräfte errechnen zu $f_{\text{B}-\text{F}} = 3.9 - 5.1 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}$, $f_{\text{B}-\text{O}} = 3.2 - 3.5$, $f_{\text{B}-\text{N}} = 3.5$. Diese Bindekräfte sind in bester Übereinstimmung mit den aus Abständen sich ergebenden. Demnach handelt es sich um Bindekräfte, die von der Größenordnung von Einfachbindungen sind. Dagegen liegen sie wesentlich niedriger als in Borfluorid, Borsäure, also wie in Bor-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3, auch deutlich niedriger, als für den Übergang von der Koordinationszahl 4 zu 3 zu erwarten ist. Ein Vergleich mit entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoff-Verbindungen (Carbonat → Alkohol, bzw. Nitrat → Hydroxylammonium-Ion) zeigt genau gleiche Verhältnisse, so daß geschlossen werden darf, daß auch in den Verbindungen des Bors mit der Koordinationszahl 3 eine Doppelbindung vorliegt, die sich bei drei gleichen Atomen gleichmäßig auf die drei Bindungen verteilt, so daß $1^{1/2}$ -Bindungen resultieren. Liegen nun ungleiche Atome vor, so ist zu erwarten, daß sich die Bindungen ungleich verteilen und Bindungen auftreten, die sich weitgehend Doppelbindungen nähern. Untersucht wurden BF_3OCH_3 und $\text{BCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die erste Substanz erwies sich als dimer. Die Ausdeutung des Raman-Spektrums der zweiten führt zu B-N-Bindekräften, die über den oben angegebenen Werten liegen und für das Vorliegen einer Doppelbindung sprechen. Als weiteren Hinweis dafür darf die Tatsache angesehen werden, daß beide Substanzen polymerisieren. Ein stark abweichendes Verhalten gegenüber den übrigen Bor-Verbindungen liefern die Spektren von Bortrimethyl und Bortrimethylammin. Sie ergeben kaum eine Veränderung der Bindekräfte beim Übergang von der Koordinationszahl 4 zu 3. Weiterhin läßt sich das Spektrum von Bortrimethyl nicht mit einer vollständig symmetrischen Form der Moleköl ausdeuten. Eine der CH_3 -Gruppen ist besonders gebunden.

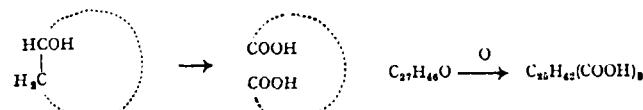
—VB 20

8. Sitzung am 20. Januar 1948.

O. DIELS: Mein Beitrag zur Aufklärung des „Sterinproblems“.

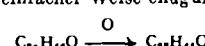
Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts waren unsere Kenntnisse von den „Sterinen“ nur bescheiden. Obwohl das wichtige Cholesterin bereits im Jahre 1775 entdeckt worden ist, wußte man außer seiner annähernden Zusammensetzung nur, daß es eine — vermutlich sekundäre — Alkoholgruppe und eine Doppelbindung enthält. Über seine Struktur hatte man wohl Vermutungen, aber keine begründete Vorstellung. Immerhin wiesen die Zusammensetzung und das Vorhandensein nur einer Doppelbindung darauf hin, daß man im Cholesterin mit dem Vorhandensein mehrerer Ringe zu rechnen habe.

Einen Beweis dafür konnte der Vortragende im Jahre 1903 dadurch erbringen, daß er das Cholesterin durch vorsichtige Behandlung mit NaOBr in eine zweibasische Säure mit der gleichen Anzahl von C-Atomen, wie das Cholesterin, überführte, wobei es sich nur um die oxydative Aufspaltung eines Ringes handeln konnte:

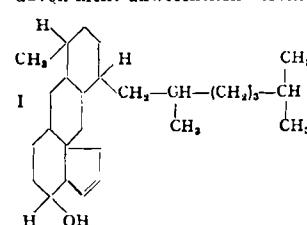


Die auf diese Weise leicht zugängliche Dicarbonsäure hat bei der weiteren Erforschung der Cholesterin-Moleköl eine sehr wichtige Rolle gespielt.

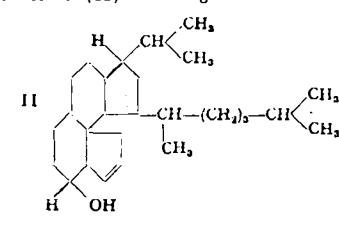
Ihre glatte Entstehung hatte den Beweis erbracht, daß die OH-Gruppe des Cholesterins an ein Ringsystem gebunden ist. Ihr sekundärer Charakter wurde zu derselben Zeit durch Überführung des Cholesterins in das zugehörige Keton „Cholestenon“ in einfacher Weise endgültig festgestellt:



Auch dieses Keton hat bei der weiteren Forschung wertvolle Dienste geleistet. Die eingehende Erforschung des Cholesterins und der damit in nahem Zusammenhang stehenden Gallensäuren verdanken wir vor allem A. Windaus und H. Wieland, die das Problem mit einer Reihe von Mitarbeitern so rasch fördern konnten, daß A. Windaus bereits im Jahre 1919 eine vorläufige Strukturformel (I), die Herren Wieland, Schlichting und Jacobi im Jahre 1926 eine davon nicht un wesentlich verschiedene Formel (II) vorschlagen konnten.



Windaus 1919



Wieland, Schlichting und Jacobi 1926

Aber bei dem weiteren eingehenden Studium zeigte sich dann, daß sich keiner der beiden Formeln mit der Summe aller Beobachtungen in Einklang bringen ließ, daß sie also offenbar nicht richtig sein konnten.

So faßte der Vortr. den Entschluß, das offenbar in eine Sackgasse geratene Cholesterin-Problem durch eine totale Dehydrierung des komplizierten,