

fast 200 Vorträge innerhalb von 4 Tagen in 5 Hörsälen gehalten) kein zusammenfassender Bericht gegeben werden. Erschwert wurde die Berichterstattung auch dadurch, daß der größte Teil der Vorträge in spanischer Sprache gehalten wurde. Hervorgehoben werden müssen die gegebenen großen zusammenfassenden Übersichten, so die Vorträge von *M. L. Tamayo* über „Copolymerisation“, von *D. C. Segura* über „Die spanische Petroleumwirtschaft“ und von *E. Hoblyn* von der British Chemical Plant Manufacturers Association über „Die materielle Ausrüstung der chemischen Industrie“. In zwei klassisch schönen Vorträgen von *H. Penau* und *M. Janot*, Paris, wurde das Penicillin-Problem, insbes. „Die technische Herstellung des Penicillins“ und „Das Penicillin mit retardierender Wirkung“ zusammenfassend beleuchtet. Der große Schlußvortrag war dem Italiener Prof. *C. Padovani* über „Flüssige Brennstoffe“ vorbehalten, in dem auch die deutsche Forschung auf diesem Gebiet eingehend gewürdigt wurde. Von einzelnen größeren Vorträgen sind noch der des sich nur kurze Zeit in Barcelona aufhaltenden Prof. *J. Goubeau* über „Die Anwendung des Raman-Spektrums in der chemischen Industrie“ und der mit einem spanischen Nationalpreis ausgezeichnete Vortrag des jetzt am Institut d’Astrophysique (Paris) tätigen Prof. *Louis Glaser* über die „Untersuchungen des Thomasprozesses mittels einer spektrographischen Methode“ zu nennen. *KL.* [VB 149]

Chemisches Institut der Universität Göttingen

Kolloquium am 6. Juli 1949

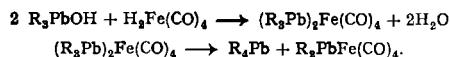
FR. HEIN, Jena: Über Organometalcarbonyle.

Die Organometalcarbonyle stehen den Metallorganoo-Verbindungen und den Metalcarbonylen nahe. Vielfach begegnet man bei diesen ausgesprochen organischen Verhalten, z. B. flüssiger Beschaffenheit (vgl. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$), relativer Flüchtigkeit, Löslichkeit in organischen Medien im Gegensatz zur Unlöslichkeit in Wasser und mangelnder Leitfähigkeit. Organoderivate sind normalerweise nur bei Metallen der Hauptgruppen bekannt, während Übergangselemente wenig Neigung zur Bildung dergestenartiger Verbindungen zeigen. Umgekehrt bilden nur letztere echte Metallocarbonyle. Vertreter beider Klassen finden sich lediglich beim Chrom: z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cr}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Hier ist sogar die Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nur aus Reaktionsansätzen möglich, die ohne CO zur Bildung von Phenylchrom-Verbindungen führen. Hieber hat daher hier auch Zwischenverbindungen wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cr}(\text{CO})_x$ diskutiert, die durch Dismutation das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liefern sollen. Die genannten Besonderheiten erwecken das Interesse für die Wechselwirkungen von Metallorganoo-Verbindungen mit Metallocarbonylen bzw. geeigneten Derivaten derselben.

Entsprechende Versuche mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und verschiedenen Metallorganoo-Verbindungen ergaben zunächst nur Mehrkerncarbonyle wie $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ (mit $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) und lediglich mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ wurde ein Vertreter eines neuen Typs, nämlich $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, erhalten. Derartige gemischte Organometall-metallocarbonyle erwiesen sich allgemeiner zugänglich bei der Umsetzung von Organometallbasen mit Eisen carbonylwasserstoffsäls-Lösungen, wie sie bei der sog. Basenreaktion aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Basenlösungen gewonnen werden (z. B. 2 $\text{CaFe}(\text{CO})_4 \cdot \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$). Dabei wurden auffallend verschiedene Reaktionsarten erkannt je nach der Natur der in den verwandten $\text{R}_{n-1}\text{Me}^n(\text{OH})$ vorhandenen Me und R. Der Normaltyp präsentierte sich speziell in der Umsetzung mit CH_3HgOH : $2 \text{CH}_3\text{HgOH} + \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Petroläther löste das gelbliche Bis-methylquecksilber-eisentetracarbonyl leicht und seine Gegenwart begünstigte die Isolierung der gut kryst. Substanz, die sehr zur Disproportionierung $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{HgFe}(\text{CO})_4$ neigte. Diese Zersetzung ging für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. C_6H_5 so prompt vorstatten, daß die gemischten Verbindungen $(\text{RHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ hier nicht mehr isoliert werden konnten.

Bemerkenswert gestalteten sich die Verhältnisse bei Trialkylbleibasen. Bei rein aliphatischer Natur von R resultierten in der Regel Verbindungen vom Typ $[\text{R}_2\text{PbFe}(\text{CO})_4]_2$. Dies wurde festgestellt für $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , C_4H_9 und $\text{i-C}_6\text{H}_{11}$. Gegenwart von Leichtbenzin, das die Dialkylbleiseisen-tetracarbonyle spielend mit roter Farbe löste, war auch hier günstig. Benzol löste dimer. Die wenig stabilen Substanzen nahmen mit steigendem Molekulargewicht an Beständigkeit zu, gleichzeitig sank aber der Schmelzpunkt (ca. $140^\circ \rightarrow 87^\circ$).

Beobachtungen mit $(\text{CH}_3)_2\text{TiOH}$ schienen einen Einblick in den Bildungsmechanismus zu gewähren. Es entwickelte mit $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ sogar ohne Erwärmung CH_4 und zwar mit einem Überschuß von Eisen carbonylwasserstoff genau 2 Mol, d. h. dieser führte die am Ti gebundenen CH_3 -Gruppen quantitativ in Methan über. Auch $(\text{CH}_3)_2\text{PbOH}$ ergab unter gleichen Verhältnissen eine CH_4 -Entbindung, doch wurde nur $\frac{1}{3}$ der theoretisch möglichen Menge vermutlich gemäß $(\text{CH}_3)_2\text{PbOH} + \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{PbFe}(\text{CO})_4 + \text{H}_2\text{O}$ entwickelt. Die nähere Untersuchung zeigte, daß dieser Reaktionsverlauf für höhere Alkyle nicht zutrifft, vielmehr Disproportionierung einer gelben labilen Zwischenverbindung erfolgt:



Die gleichzeitige Bildung von R_4Pb und $\text{R}_3\text{PbFe}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 1:1 konnte für $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ quantitativ nachgewiesen werden.

Die Annahme der Zwischenverbindung $(\text{R}_3\text{Pb})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ erhielt eine starke Stütze, als sich bei Verwendung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbOH}$ herausstellte, daß nur $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ erhalten wurde (gelbe Krystalle), das auch nach Isolierung keine Neigung zum Übergang in das erwartete $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbFe}(\text{CO})_4$ zeigte. Bei höherem Erhitzen trat Totalzerersetzung ein und nur, wenn vor dem Umsatz des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbOH}$ mit dem $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ Al-

kohol zugesetzt wurde, war die Darstellung jener Substanz möglich. Auch bei Verwendung von Triyclohexyl-bleihydroxyd blieb die Reaktion bei dem gelben $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ stehen, obgleich C_6H_{11} nicht aromatisch ist und man mehr Analogie zu den aliphatischen Bleibasen hätte erwarten können.

Alle Organometalcarbonyle sind salzunähnlich und besitzen niedrige Schmelzpunkte; sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in indifferenten organischen Medien. Trotz dieses organischen Verhaltens besitzen sie erhöhte Reaktionsbereitschaft (bei niederen Gliedern Luftempfindlichkeit), was auch im Verhalten zu Metalhaloiden von Ψ -Salzcharakter, d. h. genügender Löslichkeit in organischen Medien zum Ausdruck kommt. Mit diesen erfolgen primär doppelte Umsetzungen wie z. B. $(\text{Ar}_3\text{Pb})_2\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{HgX}_2 \rightarrow 2 \text{Ar}_3\text{PbX} + \text{HgFe}(\text{CO})_4$, doch treten gleichzeitig umfangreiche Nebenreaktionen auf, deren Art von der Natur des MeX_n sehr abhängt.

Als Nichteletrolyte besitzen die Verbindungen vermutlich die Konstitution von Mehrkern-Komplexen ähnlich wie die Mehrkerncarbonyle. Berücksichtigt man den Ψ -Metallcharakter der R_{n-1}Me -Radikale, so hat man die Möglichkeit analoger Formulierungen mit CO-Molekülen als Brückenzugliganden:



Eine endgültige Entscheidung ist erst durch physikalische Messungen (z. B. Strukturanalysen bzw. Dipoluntersuchungen) möglich. [VB 130]

Internationale Tagung über Kunststoffe in Turin

19.–22. September 1949.

In Turin fand vom 19.–22. September eine internationale Tagung über Kunststoffe statt, an welcher 17 europäische, amerikanische, australische und asiatische Delegierte teilnahmen und bei welcher im wesentlichen zwei Verhandlungsthemen vorherrschten. Das erste war „Grundlagen der Kunststoff-Forschung“, das zweite „Fortschritte in den Prüfungsverfahren“.

Prof. Champetier (Paris) gab einen Überblick über neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Kunststoffherstellung und berichtete insbes. über seine eigenen Untersuchungen der Polyester-, Polyamid- und Polyurethan-Reaktion. Während man bisher stets annahm, daß die charakteristische Geschwindigkeitskonstante dieser als Stufenreaktionen anzusehenden Vorgänge im wesentlichen unabhängig von dem Grade der erreichten Umsetzung und somit auch vom mittleren Molekulargewicht des gebildeten Polymeren sei, stellte Champetier in sorgfältigen Messungen fest, daß im Gebiete höherer Umsetzungen (99% und höher) eine deutliche Abnahme der Wasserabspaltungsgeschwindigkeit aus den miteinander reagierenden, funktionellen Gruppen eintritt. Dies hat zur Folge, daß die Polykondensation sich allmählich verlangsamt und das Erreichen sehr hoher Polymerisationsgrade gegen Ende der Reaktion immer schwieriger wird. Als Erklärung kann angenommen werden, daß bei Molekülen großer Kettenlänge die funktionalen Gruppen ($\text{OH}, \text{NH}_2, \text{COOH}$) in den Windungen und Schleifen der molekularen Knäuel so verwickelt sind, daß die Diffusion zweier solcher Gruppen zueinander erheblich erschwert wird. Da in diesem späten Stadium der Kondensation nur mehr wenige kleine Moleküle vorhanden sind, hängt der weitere Fortschritt der Reaktion im wesentlichen von der Abspaltung von H_2O aus großen Molekülen ab. Dieses nun scheint durch die diffusionsbehindernde Wirkung der molekularen Knäuel verlangsamt zu sein.

Prof. Mark (Brooklyn) berichtete über neuartige Kunststoffe der letzten Jahre in England und Amerika. Auf dem Gebiete der synthetischen Faserbildner sind dies insbesondere Polymere und Kopolymere des Acryl-säurenitrils¹), die unter dem Namen Orlon (du Pont) und Vinyon N (American Viscose) in den Handel gebracht werden; unter ihnen zeichnet sich besonders Orlon durch eine ungewöhnliche Kombination von hoher Festigkeit (bis zu 6 g/den), hoher Bruchdehnung (25–30%), hoher Rückstellkraft und hervorragender Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse aus. Ein Polyester aus Glykol und Terephthäsure, bekannt unter dem Namen Terylene (Imp. Chem. Ind., Dupont), vereinigt hohen Schmelzpunkt, große Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und hohe Festigkeit mit guter reversibler Dehnbarkeit. Kunststoffe mit Schmelzpunkten um 300°C wurden aus verschiedenen hochhalogenierten Äthylen-Derivaten gewonnen; Teflon (Dupont) aus Tetrafluor-äthylen und Kel-F (Kellog) aus Trifluoromonochloräthylen. Hochschmelzende Kohlenwasserstoffe wurden in der letzten Zeit aus Derivaten des Polyphenyls entwickelt. Interessante Fortschritte wurden auch auf dem Gebiete der verschiedenen synthetischen Kautschuke gemacht. Hier war es besonders die Technik der Emulsionspolymerisation bei tiefen Temperaturen, die es erlaubte, aus Butadien und Styrol bzw. Acrylsäurenitril Makromoleküle von größerer innermolekulare Regelmäßigkeit herzustellen, die sich beim Dehnen im unvulkanisierten Zustand ähnlich verhalten wie Naturkautschuk und die mit aktivem Ruß gemischt im vulkanisierten Zustand Reifendecken ergeben, welche den bisherigen Produkten ganz erheblich überlegen sind.

Eine Reihe von Vorträgen berichteten über moderne Prüfmaschinen auf dem Kautschuk-, Kunststoff- und Fasergebiet, die durch Verwendung elektronischer Spannungsmesser, photoelektrischer Längenmessung und Ultraschallwellen eine sehr genaue Analyse der mechanischen Eigenschaften solcher Materialien möglich machen und bereits zu zahlreichen interessanten Ergebnissen und Schlüssen geführt haben. M. [VB 144]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 229, 241 [1949].