

sind Cyanid und Nitrid (La). Intermediär wird fein verteilter Kohlenstoff ausgeschieden, der in der Endstufe mit dem Nitrid reagiert. Die schonende Hydrolyse der Carbide führt zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Es liegen daher wahrscheinlich Mischcarbide vor, z. B.  $\text{La}_4\text{C}_3 + \text{La}_2(\text{C}_2)_3$ , von denen das erste bei der Hydrolyse  $\text{CH}_4$ , das zweite  $\text{C}_2\text{H}_2$  liefert. Bei der Hydrolyse von  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  tritt auch  $\text{H}_2$  auf, wohl durch sekundäre Umsetzung von  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . [VB 190]

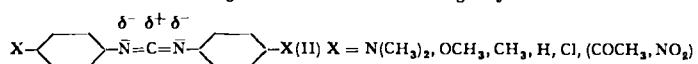
## Universität Marburg

Chemisches Kolloquium am 23. 5. 1950

S. HÜNIG, Marburg: Über den Einfluß von Substituenten auf die Wasseranlagerung an aromatische Carbodiimide. (Nach Vers. mit G. Grinner<sup>1</sup>).

Die Wasseranlagerung an Cyanamid als einfachstes Carbodiimid (I)  $\text{H}-\bar{\text{N}}=\text{C}=\bar{\text{N}}-\text{H}$  wird sowohl durch  $\text{H}^+$ - als auch  $\text{OH}^-$ -Ionen katalysiert, wobei der Angriff in saurer Lösung am N-, in alkalischer am C-Atom erfolgt<sup>2</sup>). Die Reaktion wird durch die nebenher verlaufende Dimerisierung erheblich gestört.

Dagegen läßt sich die Wasseranlagerung bei den aromatischen Carbodiimiden leicht verfolgen. Die Untersuchung symm. substituierter



Derivate ergibt genau den erwarteten Substituenteneinfluß: Je stärker basisch das dem betreffenden Carbodiimid zugrunde liegende Amin ist, desto langsamer erfolgt die Wasseranlagerung in alkalischer Lösung, da dann der  $\delta^+$ -Charakter des mittleren C-Atomes gegenüber dem angreifenden OH-Ion am stärksten abgeschwächt ist. Dadurch ergibt sich obige Substituentenordnung, die sich in saurer Lösung gerade umkehrt infolge des Protonenangriffes am Stickstoff. Lediglich die Dimethylamino-Gruppe fällt heraus, da sie ebenfalls ein Proton addieren kann und damit ihre Wirkung umkehrt. Das sich vom stark basischen Cyclohexylamin ableitende Carbodiimid zeigt den Effekt besonders stark: Es ist weitgehend alkalisabil und außerordentlich säurelabil.

Die Ergebnisse bestätigen die von Hammett<sup>3</sup>) aufgefundene Regel über die Wirkung von Kernsubstituenten auf Reaktionen in der Seitenkette.

Die Darstellung der Carbodiimide erfolgte nach bewährter Methode<sup>4</sup>). Jedoch führte die Aufarbeitung durch fraktioniertes Ausfrieren bis  $-70^\circ$  zu wesentlich besseren Resultaten als die angegebene Vakuumdestillation. Zur Messung wurden die ausgesetzten Proben mit Kaliumcyanid umgesetzt, welches fast augenblicklich mit noch intaktem Carbodiimid das Hydrocyan-carbodiimid bildet<sup>5</sup>). Das überschüssige Cyanid wurde in Anlehnung an die Halogenbestimmung<sup>6</sup>) mit Quecksilber(II)-nitrat und Diphenylcarbazol als Indikator bestimmt. Die stark alkalibaren Carbodiimide mit  $\text{X}=\text{COCH}_3$  und  $\text{NO}_2$  ließen sich nicht messen, da ihre Hydrocyan-Verbindungen sehr stabile Hg-Komplexe bilden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. H. [VB 200]

## GDCh-Ortsverband Braunschweig

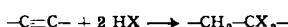
am 9. und 10. 1. 1950

U. HOFFMANN, Hüls: Über den Stand der katalytischen Acetylenchemie Anfang 1950.

Für das handhabungssichere Arbeiten mit Acetylen ist die Kenntnis seiner Zerfallsgrenzen unerlässlich. Unverdünntes Acetylen unter Normaldruck kann von  $160^\circ$  an zerfallen und detonieren. Demgegenüber lassen sich Gemische beispielsweise aus 72% Stickstoff und 28% Acetylen bei der genannten Temperatur auf 20 atü komprimieren ohne Zerfall selbst bei kräftigster Initiierung. Manche Synthesen mit Acetylen sind an höhere Partialdrücke und damit an das Arbeiten unter Druck gebunden (Reppé).

Man kann heute die katalytischen Acetylen-Reaktionen im wesentlichen in folgende Gruppen einteilen:

### I. Totale Addition:



Der Addend ist eine Verbindung eines „Heteroatoms“ mit beweglichem Wasserstoff. Der Addend wird zweimal addiert, die Dreifachbindung aufgehoben, z. B.:

Addend:	Endprodukt:
$\text{H}_2$	Athan
$\text{H}_2\text{O}$	Acetaldehyd
ROH	Diäther
RCOOH	Di-ester
HCl	Athyldendichlorid
$\text{NH}_3$	Acetonitril + $\text{H}_2$

### II. Partielle Addition:

Addition nur einer Molekül des Addenden. Erhaltung der Doppelbindung. Es resultieren Vinylverbindungen, Synthesen, Polyvinylverbindungen, z. B.:

<sup>1)</sup> Diplomarbeit Marburg 1950.

<sup>2)</sup> Vgl. Zusammenfassung bei Hammett: Physical Organic Chemistry. New York 1940, 338.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 184–197.

<sup>4)</sup> Zetsche u. Nürger, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 467 [1940].

<sup>5)</sup> Geigy, DRP. 116563.

<sup>6)</sup> Lang, Biochem. Z. 290, 289 [1937].

A. Addend Heterogen	Endprodukt:
$\text{H}_2$	Äthylen
ROH	Vinyläther
RCOOH	Vinylester
HCl	Vinylchlorid
Carbazol	Vinylcarbazol
$\text{NH}_3$	Vinylthioäthyäther

B. Addend $\equiv\text{C}-\text{H}$	Es resultiert eine neue C-C-Bindung.
$\text{C}\equiv\text{C}- + \text{C}-\text{H} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	

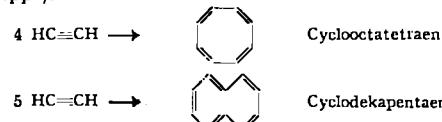
Phenol	Polyvinyloxybenzol (Reppé)
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	Vinylacetylen (Nieuwland)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	Acrylnitril (Bayer)
$\text{CO} + \text{ROH}$	Acrylsäureester (Reppé)

### III. Aromatisierung:

Aromatisierung des Acetylens zu Benzol weit unterhalb der bisher üblichen Temperaturen; daher Einheitlichkeit und hohe Ausbeuten (Reppé).

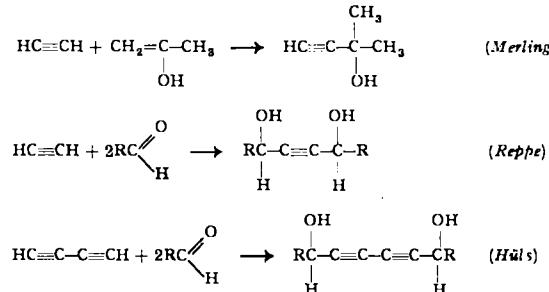


### IV. Cyclisierung zu Cyclooctatetraen und Cyclodekapentaen (Reppé).

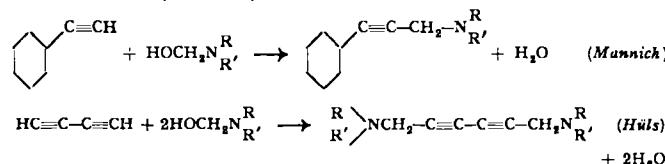


### V. Äthinylierung:

Erhaltung der  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bindung}$ ; Wanderung der Acetylenwasserstoffe an die Carbonyl-Gruppe von Ketonen und Aldehyden (Reppé). Voraussetzung ist die Merlingsche Synthese, allerdings mit stöchiometrischer Menge von Kondensationsmittel.



### VI. -C-C-Kondensation unter Aufrechterhaltung der $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bindung}$ , z. B. Kondensation von Phenylacetylen mit Methyloxid-dialkylaminen unter Wasseraustritt (Mannich).



Diese Reaktionstypen werden für Acetylen, dessen Homologe und Abkömlinge durchgesprochen. Die großen Fortschritte der katalytischen Acetylen-Chemie seit 1930 (II B–VI) wurden ermöglicht durch:  
1) Arbeiten mit höheren Acetylen-Konzentrationen, d. i. unter Druck.  
2) immer weitergehende Verfeinerung der Katalysatoren und Entdeckung neuer, besonders abgestimmter und präformierter Katalysatoren, z. B. Nickelverbindungen.  
3) Kupfersalze bzw. Kupferacetylid im deutlich sauren oder alkalischen Bereich als Katalysatoren.

Zwischen Kohlenoxyd und Acetylen bestehen gewisse Reaktionsanalogien: Dem Stählerschen Ameisensäureester entspricht der Vinyläther Reppés; Kohlenoxyd neigt ebenfalls zur Aromatisierung (Hexaoxybenzolkalium). Der Gattermann-Kochschen Benzaldehyd-Synthese entspricht dann eine Synthese von Styrol aus Benzol und Acetylen und der Hopffschen Synthese von Ketonen und Aldehyden aus Paraffinen und Kohlenoxyd entsprachen Olefine aus Paraffinen und Acetylen. Vor allem diese letzte Reaktion könnte einmal große Bedeutung erlangen, die heute noch nicht zu ermessen ist.

### R. WENDLANDT, Langensheim: Ammoniak-Verbrennung.

Fortschritte der Verfahrenstechnik und der Anschauungen über die Katalyse der Ammoniakoxydation werden behandelt. Es ist wenig bekannt, daß die Entwicklung der ersten von Ostwald benutzten Pt-Bandekatalysatoren auch nach Stilllegung der 1908 bei der Zeche Lothringen, 1915 bei den Chemischen Werken Lothringen, 1927/28 bei der Zeche Mt. Cenis angelauften Betriebe in weiteren von der F. Uhde K.-G. erstellten Anlagen (Ruhrchemie 1929, holländische Staatsmijnen 1931 bzw.