

Niedere Chloride einiger Elemente der III. Gruppe

Von Dr. EKKEHARD GASTINGER

Centre Nationale d'Etudes des Télécommunications, Paris

Wie Klemm und Mitarbeiter¹⁾ fanden, entsteht beim Überleiten von Halogen über Aluminium zwischen 800 und 1200 °C neben Trihalogenid auch Monohalogenid. Das Metall muß dabei im Überschuß vorhanden sein, sonst bildet noch nicht umgesetztes Halogen mit dem Monohalogenid sofort Trihalogenid. Die Reaktion verläuft umso vollständiger, je höher die Temperatur und je geringer die Halogenkonzentration im Gasraum ist. Verdünnte man daher das Halogen durch ein inertes Gas, so müßte bei genügend hoher Temperatur fast das gesamte Metall als Monohalogenid verdampfen. Tatsächlich bildet sich beim Überleiten eines Gasgemisches aus 99 % Argon und 1 % Chlor über Aluminium bei 1000 °C ein braunschwarzes Sublimat, dessen Analyse der Formel $\text{AlCl}_{2,23}$ entspricht. Aus den Messungen von Gross und Mitarbeiter²⁾ kann geschlossen werden, daß es thermodynamisch günstig ist, das Metall mit Halogenwasserstoff umzusetzen. Erhitzt man z. B. Indium in HCl -Gas im Überschuß auf einige hundert Grad, so bildet sich InCl_3 . Wie aber schon Nilson und Peterson³⁾ beobachteten, bildet sich InCl , wenn In im Überschuß vorhanden ist. Offenbar reagiert dann das Metall mit dem Trichlorid⁴⁾. Man kann die Konzentration des Halogenwasserstoffes aber auch dadurch herabsetzen, daß man ein Vakuum erzeugt.

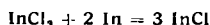


Bild 1 zeigt das Schema der Apparatur. Die Gase (Halogenwasserstoff und Argon) treten durch die Hähne H_1 und H_2 unter einem gewissen Überdruck ein, der durch die Höhe der Flüssigkeitssäule im Überdruckventil V gegeben ist. Die Gasballastpumpe P (Gasballastpumpe von Leybold, Modell S 50) saugt das Gas durch den

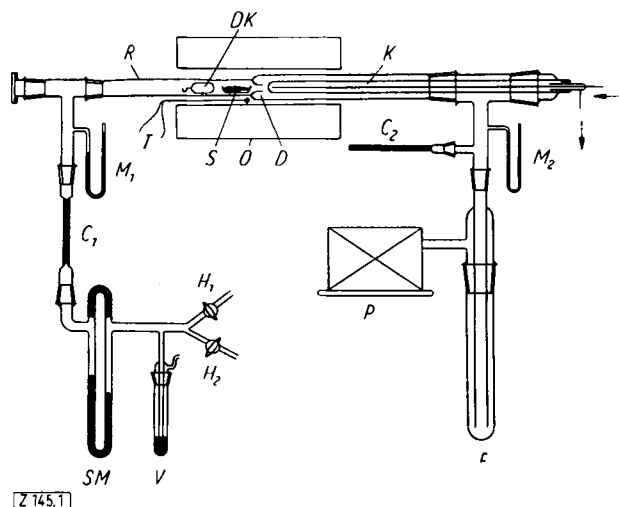


Bild 1
Schema der Apparatur

Strömungsmesser SM, das Reaktionsrohr R, welches sich im Ofen O befindet und durch die Gasfalle F, welches mit festem KOH gefüllt ist. Die Temperatur wird durch das Thermoelement T gemessen. Das Reaktionsrohr R trägt in der Mitte eine Düse D (Durchmesser 5–6 mm, Länge 10 mm). 10 mm vor der Düse befindet sich der Kühler K, hinter der Düse das Schiffchen S mit dem reagierenden Metall. Düse und Diffusionskörper DK sorgen dafür, daß bei vorsichtigem Arbeiten das entstandene Monohalogenid praktisch nur am kühlerende niedergeschlagen wird. Reaktionsrohr und Kühler bestehen aus Quarzglas, das Schiffchen aus Hartporzellan. Durch entsprechende Wahl der Kapillaren C_1 und C_2 , wobei C_2 auf einer Seite offen ist, kann man Druck und Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsrohr unabhängig voneinander regeln (vgl. M_1 und M_2). Als Druck an der Stelle im Reaktionsrohr, wo sich das Schiffchen befand, wurde ein Mittelwert angenommen.

Indium gab bei 970 °C ein rotgelbes Sublimat, dessen Analyse der Formel $\text{InCl}_{1,03}$ entsprach. Der Druck betrug 10 Torr, die Strömungsgeschwindigkeit 0,4 cm^3/sec . Nach 5 min waren 651 mg In verdampft. Mit Gallium bildete sich bei 820 °C ein schwarzbraunes Sublimat, in welchem sich kleine Ga-Tröpfchen

zeigten. Die Analyse ergab $\text{GaCl}_{0,94}$. Das Sublimat war stark hygroskopisch, beim Berühren mit Wasser löste es sich, dabei blieb ein kleines Ga-Kügelchen zurück. Offenbar disproportioniert das Galliummonochlorid sehr leicht nach:



In 5 min waren bei 820 °C 92 mg Ga verdampft.

Mit Aluminium bildeten sich ebenfalls schwarzbraune Sublimat, deren formelmäßige Zusammensetzung sich um so mehr der des Monochlorides näherte, je höher die Reaktionstemperatur war.

Temperatur in °C	Verdampfte Menge Aluminium in mg	Formel nach dem Verhältnis Al:Cl
565	11	$\text{AlCl}_{1,74}$
815	53	$\text{AlCl}_{1,53}$
1020	74	$\text{AlCl}_{1,23}$

Tabelle 1

Aluminium. Versuchsdauer 5 min, Druck 10 Torr, Strömungsgeschwindigkeit des Gases 0,5 cm^3/sec

Daß wirklich die Metalle in Form ihrer Monochloride verdampfen, geht u. a. daraus hervor, daß die Verdampfungsgeschwindigkeiten in Argon unter denselben Versuchsbedingungen wesentlich kleiner waren. — Weitere Untersuchungen sind im Gang.

Eingeg. am 18. Dezember 1954 [Z 145]

Katalytische Oxydation des Kohlenmonoxyds an CdO , Fe_2O_3 und ihren Mischungen

Von Prof. Dr. G. RIENÄCKER

und Dipl.-Chem. E. BUCHHOLZ

Rosstock, Institut für Katalysenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Es wurden von uns die Einflüsse der Änderung des elektronischen Zustandes der Halbleiter CdO und Fe_2O_3 auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurde die katalytische CO-Oxydation an diesen Oxyden und ihren Mischungen gemessen.

Bei Zumischung geringer Mengen von Fe_2O_3 (0,64 Mol-%) zu CdO wird die Aktivierungsenergie stark erhöht, von 13 kcal an reinem CdO auf 20 kcal. Diese Erhöhung ist begleitet von einer Erniedrigung der Aktivität. Bei entsprechendem Zusatz von CdO (0,4 Mol-%) zu Fe_2O_3 fällt die Aktivierungsenergie von 15 kcal (Fe_2O_3 rein) auf 6,5 kcal unter Erhöhung der Aktivität.

Diese Ergebnisse lassen sich deuten unter der Annahme, daß CdO ein Elektronenüberschußleiter und Fe_2O_3 ein Eigenhalbleiter ist und daß CO als Elektronendonator wirkt. Die gefundenen katalytischen Ergebnisse sind nicht auf Änderungen der Oberflächengrößen zurückzuführen, wie Messungen nach Brunauer, Emmett und Teller ergaben. Gitterveränderungen konnten in diesem Gebiet röntgenographisch gleichfalls nicht festgestellt werden.

In Oxydmischungen von etwa 15 Mol-% Fe_2O_3 bis 95 Mol-% Fe_2O_3 liegt Verbindungsbildung vor (Cd-Fe-Spinell); diese Mischungen zeigen andere katalytische Eigenschaften.

Einzelheiten werden später an anderer Stelle veröffentlicht.

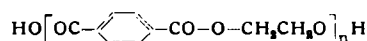
Eingeg. am 14. Januar 1955 [Z 149]

Über lineare Oligoester von Terephthalsäure und Glykol

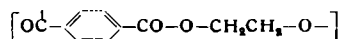
Von Prof. Dr.-Ing. HELMUT ZAHN und Dipl.-Chem. REINHARD KRZIKALLA*)

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Vor kurzem isolierten S. R. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach und W. B. Robinson¹⁾ aus einem Trichloräthylen-Extrakt von Polyterephthalsäure-glykolester



einen cyclischen Oligoester vom Fp 325–327 °C, dem die Konstitution



zukommt.

*) Teil der Diplomarbeit R. Krzikalla, Heidelberg, Febr. 1954.

1) J. Polymer Sci. 12, 406 [1954].

1) W. Klemm, E. Voss u. K. Geiersberger, Z. anorg. Chem. 256, 15 [1948].

2) P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent u. D. L. Levi, Discussions Faraday Soc. 1948, Nr. 4, 206–215.

3) L. F. Nilson u. O. Peterson, Z. physik. Chem. 2, 663 [1888].

4) W. Klemm u. F. Dierks, Z. anorg. Chem. 279, 42 [1934].

Verbindungen	Dargestellt aus	Formel	Molgew.	Fp °C	Analyse ber. gef.	Eigenschaften
I <i>Diole</i> Terephthalsäurebis- glykolester $\text{H}[\text{GT}]_n\text{G}\cdot\text{H}$	a) Terephthalsäure + Äthylendioxyd) b) Terephthalsäure-dimethyl- ester + Glyköl	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	254,23	109	C 56,69 H 5,55 O 37,76	Krist. aus H_2O u. Äthanol Lösli. in Aceton
II $\text{H}[\text{GT}]_n\text{G}\cdot\text{H}$	I durch Schmelzen	$\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n$ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$	446,40	169–170	C 59,19 H 4,97 O 35,84	Krist. aus Äthanol, wenig lösli. in H_2O u. Aceton, lösli. in Propanol u. Chlor- kohlenwasserstoffen
III $\text{H}[\text{GT}]_n\text{G}\cdot\text{H}$	a) I durch Schmelzen b) 2 I + Terephthalsäure- dimethylester c) 2 I + Terephthaloylchlorid	$\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n$ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$	638,6	200–202	C 60,19 H 4,73 O 35,08	Krist. aus Tetrachloräthan
IV $\text{H}[\text{GT}]_n\text{G}\cdot\text{H}$	a) I durch Schmelzen b) II durch Schmelzen c) 2 I + I VI	$\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n$ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{18}$	830,7	216–220	C 60,72 H 4,61 O 34,67	Krist. aus Tetrachloräthan
V <i>Dicarbonsäuren</i> Terephthalsäuremonomethyl- esterchlorid	Terephthalsäuremonomethyl- ester + Thionylchlorid	$\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$ $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$	198,5	50–51	Cl 17,9	Krist. aus Petroläther
VI Glykol-bis-terephthal- säuremonomethylester $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{T}[\text{GT}]_n\text{OCH}_3$	a) Glyköl + 2 Terephthalsäure- monomethylester b) Äthylendibromid + 2 $\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COK}$	$\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$ $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$	386,3	167	C 62,17 H 4,70 O 33,13	Krist. aus Alkohol
VII $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{T}[\text{GT}]_n\text{OCH}_3$	2 V + I I	$\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}]_n\text{OCH}_3$ $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$	578,5	178–183	C 62,28 H 4,53 O 33,19	Krist. aus Benzol
VIII <i>Derivate der Oxy Säuren</i> Terephthalsäuremonomethyl- monoglykolester $\text{CH}_3\text{O}[\text{TG}]_n\text{H}$	Äthylendichlorhydrin + $\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COK}$	$\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	224,2	79–80	C 58,92 H 5,39	Krist. aus Benzol
IX Benzoyl-Verbindung von VIII $\text{CH}_3\text{O}[\text{TG}]_n\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$		$\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$	328,3	63–66	C 65,85 H 4,91	Krist. aus Petroläther
X Terephthalsäure-mono- amid-monoglykolester $\text{NH}_2[\text{TG}]_n\text{H}$	Terephthalsäuremonoamid- methylester + Glyköl	$\text{NH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$	209,2	134–136	N 6,70	Krist. aus Dioxan
XI Phenylurethan von X $\text{NH}_2[\text{TG}]_n\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$		$\text{NH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2$	328,3	173–175	C 62,19 H 4,91 N 8,53	Krist. aus Diäthylbenzol

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Oligoamiden²⁾, Oligoestern und Oligopeptiden als Modellen für lineare makromolekulare Substanzen wie Polycaprolactam, Nylon, Terylene, Scidenfibroin wurden einige lineare Oligoester der Terephthalsäure mit Glykol dargestellt, von denen nur der Terephthalsäurebis-glykolester bekannt war³⁾. Unsere Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Zur besseren Übersicht bedienen wir uns einer vereinfachten Schreibweise, in welcher [T] den Terephthaloyl-Rest und [G] den Glykol-Rest $-OCH_2CH_2O-$ bedeuten. Die Makromolekel kann dann als $HO[TG]_nH$ bezeichnet werden. Die Oligoester umfassen Oxsäuren $HO[TG]_nH$, Dicarbonsäuren $HO[TG]_nT-OH$ und Diole $H[GT]_nG-H$. Von den Dicarbonsäuren wurden die drei- und fünfgliedrigen Verbindungen als Dimethylester gewonnen. In der Reihe der Diole kamen wir bis zum neungliedrigen $H[GT]_4G-H$. Von der zweigliedrigen Oxsäure wurden zwei Derivate und das Kaliumsalz analysenrein dargestellt.

Die Oligoester wurden nach zwei Methoden gewonnen:

1.) Synthese durch Aufbau einer Esterbindung nach den üblichen Methoden:

a) Säurechlorid + Alkohol: Verbindungen III, VII der Tab., b) Umestern: Verbindungen I, III, IV, VI, X der Tabelle, c) Alkalisalz + Halogenalkyl: Verbindungen VI, VIII.

2.) Oligokondensation von geeigneten Diolen durch Schmelzen, bis die berechnete Menge Glykol entwichen ist: Verbindungen II, III, IV der Tabelle.

Von der Verbindung I wurden die Diacetyl-Verbindung (Fp 78–79 °C), Dibenzoyl-Verbindung (Fp 102–103 °C) und das Diphenylurethan (Fp 192 °C) dargestellt.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Versiefungszahl und Schmelzpunkt, einige auch durch Bestimmung der R_f -Werte (besonders in Phenol-Wasser-Aceton-Gemischen) und durch Debye-Scherrer- und Kratky-Röntgenogramme⁴⁾, Ultrarotspektrum und Viscosimetrie charakterisiert.

In der Reihe der Oligamide vom Nylontyp²⁾ gab bereits der Ester der zweigliedrigen Aminosäure die typischen Röntgenreflexe bei 4,4 und 3,7 Å, wie sie beim makromolekularen Nylon bekannt sind. Auch bei folgenden Oligoestern unserer Tabelle werden im Röntgenogramm⁴⁾ dieselben Weitwinkelreflexe gefunden wie beim Polyterephthalsäureglykolester: Die drei- und fünfgliedrigen Dicarbonsäureester VI und VII und die sieben- und neungliedrigen Diole III und IV. Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Chemiefonds, Düsseldorf, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingeg. am 10. Januar 1954 [Z 147]

Mannich-Reaktion mit Malein- und Phthalhydrazid*)

Von Doz. Dr. H. HELLMANN und I. LÖSCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Im Rahmen von Untersuchungen über die Mannich-Reaktion mit N-H-aciden Verbindungen als acide Komponente und die Reaktionsweise tert. N-Mannich-Basen bei Kondensationen mit C-H- bzw. N-H-aciden Verbindungen wurden kürzlich die Mannich-Basen des Phthalimids näher untersucht. Es ergab sich, daß die Mannich-Basen dieses cyclischen Amids nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten reagieren wie entspr. C-Mannich-Basen⁵⁾. Im Hinblick auf den Chemismus der Reaktionen erschien eine Untersuchung der Mannich-Basen von cyclischen Säurehydraziden besonders aufschlußreich – vorausgesetzt, daß die cyclischen Hydrazide überhaupt eine Mannich-Reaktion eingehen. Zunächst wurden zwei Vertreter dieser noch wenig erforschten Verbindungskategorie ausgewählt, die in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben, nämlich Maleinhydrazid durch seine eigenartige wachstumshemmende Wirkung auf Pflanzen⁶⁾ und Phthalhydrazid wie Maleinhydrazid als Ausgangsmaterial in der Heilmittelsynthese⁷⁾.

²⁾ Vgl. P. Rathgeber, Dissertation Heidelberg, Sept. 1953; H. Zahn u. P. Rathgeber, *Melliand Textilber.* 34, 749 [1953]; H. Zahn, P. Rathgeber u. W. Lauer, Vortrag Berlin 9. 4. 1954 (diese Ztschr. 66, 301 [1954]).

³⁾ A. Ch. Farthing, Imperial Chemical Industries, Ltd. London, E. P. 623 669 (9. 5. 1947) u. DBP. 905 736 (21. 1. 1954).

⁴⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. W. Gerstner.

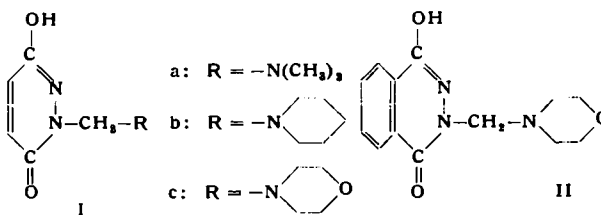
⁵⁾ III. Mittlg. „Über N-Mannich-Basen“.

⁶⁾ H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingsens, *Chem. Ber.* 87, 1690 [1954].

⁷⁾ D. L. Schoene u. O. L. Hoffmann, *Science* [New York] 109, 588 [1949].

⁸⁾ J. Druey u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 37, 837 [1954] und frühere Arbeiten.

Es wurde gefunden, daß beide cyclischen Hydrazide glatt die Mannich-Reaktion eingehen können. Man erhält die tert. Mannich-Basen Ib und Ic in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn man Maleinhydrazid mit Formalin und Piperidin bzw. Morpholin in molekularem Verhältnis ohne Lösungsmittel und ohne Kondensationsmittel unter Kühlung zusammen gibt. Das Reaktionsgemisch wird unter starker Erwärmung klarflüssig und verfestigt sich bei lebhaftem Anreiben nach wenigen Minuten infolge kristalliner Abscheidung der Base. Zur Bildung von II muß das Gemisch der Komponenten in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt werden und zur Bildung von krist. Ia ist es erforderlich, die alkoholische Lösung der Komponenten einige Tage bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Die Basen werden aus Äthanol in gut kristallisierter Form erhalten.



N-Dimethylaminomethyl-maleinhydrazid (Ia) ($C_7H_{11}O_2N_3$) 169,18; ber. C 49,49, H 6,55, N 24,84, gef. C 49,77, H 6,64, N 24,45. Fp 168 °C.

N-Piperidinomethyl-maleinhydrazid (Ib) ($C_{12}H_{17}O_2N_3$) 209,24; ber. C 57,40, H 7,23, N 20,08, gef. C 57,25, H 7,28, N 19,96. Fp 178 °C.

N-Morpholinomethyl-maleinhydrazid (Ic) ($C_{10}H_{13}O_2N_3$) 211,22; ber. C 51,17, H 6,20, N 19,90, gef. C 51,05, H 6,31, N 20,19. Fp 183 °C.

N-Morpholinomethyl-phthalhydrazid (II) ($C_{13}H_{15}O_2N_3$) 261,27; ber. C 59,76, H 5,79, N 16,08, gef. C 60,02, H 5,94; N 15,97. Fp 184 °C.

Ein ausführlicher Bericht über Synthese, Eigenschaften und Reaktionsweise der Mannich-Basen von cyclischen Hydrazinderivaten mit Diskussion der experimentellen Befunde erscheint demnächst an anderer Stelle.

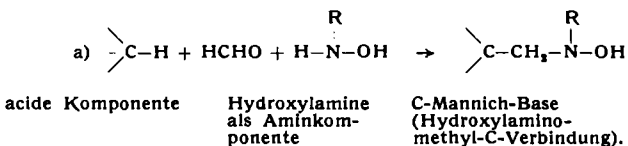
Eingeg. am 7. Januar 1955 [Z 146]

N-Substituierte Hydroxylamine als acide Komponente in der Mannich-Reaktion*)

Von Dozent Dr. HEINRICH HELLMANN und KARL TEICHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Hydroxylamin und seine Abkömmlinge sind bisher nur als Amin-Komponente in der Mannich-Reaktion verwendet worden. *Betti*¹⁾ und *Hartough*²⁾ haben unsubstituiertes Hydroxylamin mit Formaldehyd und β -Naphthol bzw. Thiophen kondensiert. In der *Sandmeyer*schen Aldehydsynthese³⁾ werden m-Phenylhydroxylamin-sulfonsäuren mit Formaldehyd und Phenolen bzw. Anilinen zur Reaktion gebracht, wobei primär Phenylhydroxylaminomethyl-phenole bzw. -aniline gebildet werden dürften. *Thesing*, *Uhrig* und *Müller*⁴⁾ beschreiben die Kondensation von Methyl- und Cyclohexyl-hydroxylamin mit Formaldehyd und Indol, Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoylessigester, Dimethylanilin und Antipyrin zu disubstituierten Hydroxylaminen. Bei all diesen Kondensationen werden Stoffe mit reaktivem Wasserstoff am Kohlenstoff als acide Komponente verwendet:



Mannich-Reaktionen mit Hydroxylaminen als acide Komponente sind noch nicht bekannt geworden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über N-Mannich-Basen haben wir entspr. Versuche angestellt und dabei gefunden, daß β -Arylhydroxylamine

^{*)} IV. Mittlg. „Über N-Mannich-Basen“.

¹⁾ M. Betti, *Gazz. chim. Ital.* 36, 1, 388 [1906].

²⁾ H. D. Hartough, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1355 [1947].

³⁾ Vgl. O. Bayer in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organ. Chemie*, 4. Aufl. VII/1 (Stuttgart 1954), S. 39.

⁴⁾ J. Thesing, H. Uhrig u. A. Müller, diese Ztschr. 67, 31 [1955].