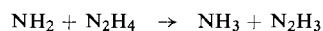


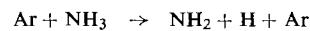
bestimmt wurde. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist druckabhängig: bei einer molaren Gesamtdichte (vornehmlich Ar) von $\rho_T = 7,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ fand man $k_1 = 10^{12,8} \exp\left(\frac{-52 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}$, bei $\rho_T = 2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ $k_1 = 10^{12,0} \exp\left(\frac{-48 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}$.

Damit ließ sich für die geschwindigkeitsbestimmende Radikalreaktion



$$\text{ermitteln: } k_2 = 10^{13,5} \exp\left(\frac{-17 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}.$$

Auch die quantitative Untersuchung der Zerfallsprodukte konnte auf den Bereich von 1100 bis 2000 °K ausgedehnt werden. NH₃ wurde auf Grund seiner UV-Absorption hinter reflektierten Wellen bestimmt. Bei 1100 °K entsteht etwa 1 Mol NH₃ pro Mol N₂H₄. Die Geschwindigkeit der unimolekularen Reaktion

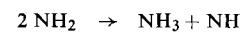


ist der Gesamtdichte $\rho_T = 1 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ Ar zwischen 2000 und 3000 °K proportional:

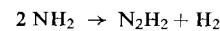
$$-\frac{d}{dt} [\text{NH}_3] = k [\text{NH}_3] \cdot [\text{Ar}]$$

mit $k = 10^{15,6} \exp\left(-\frac{79,5 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right)$ cm³/Mol·sec. Daraus folgt, daß NH₃ unter den Bedingungen des N₂H₄-Zerfalls als stabil zu betrachten ist. Trotzdem entsteht bei 1600 °K nur noch $1/2$ Mol NH₃ pro Mol N₂H₄, bei 2000 °K weniger als $1/10$ Mol NH₃.

Aus diesen Molverhältnissen, aus der Beobachtung nur geringer Mengen des NH-Radikals [2] (im Gegensatz zum NH₃-Zerfall; Absorption bei 3360 Å) und aus dem Nachweis großer Mengen N₂H₂ in Hydrazin-Zerfallsflammen [3] ist zu schließen, daß der Reaktion



geringere Bedeutung zukommt als der Reaktion



[VB 897]

[2] K. W. Michel u. H. G. Wagner, Vortrag X. International Symposium on Combustion, Cambridge 1964.

[3] D. McLean u. H. G. Wagner, Naturwissenschaften 52 (1965), im Druck.

Die Hydrolyse von Metallalkoxyden, eine neue Methode zur Untersuchung von Polysäure-Systemen

K. F. Jahr, Berlin

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 15. Dezember 1964

Wenn ein Metallsäureester, z. B. Nb(OC₂H₅)₅ oder WO(OC₂H₅)₄, in einem organischen Lösungsmittel durch einen Wasser-Unterschluß in Gegenwart einer Anhydربase hydrolysiert wird, so bildet sich ein Polyanion, das mit der zugesetzten Base ausfällt. Den Kondensations- und Protoneierungsgrad des Polyanions bestimmt im wesentlichen der pK-Wert der salzbildenden Base.

Vorteile der neuen Methode sind: 1. Man erhält reine kristallwasserfreie Salze von Polysäuren [1]; im organischen Lösungsmittel wirkt das Wasser nur hydrolysierend, aber nicht mehr hydratbildend. In den so erhaltenen Salzen noch vorhandenes Wasser ist ausschließlich Strukturwasser. 2. Die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der Molmengen von Metallsäureestern und Anhydربase, die mit einer vor-

[1] K. F. Jahr u. J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457, 2460 (1963).

gegebenen Menge Wasser das Polysäuresalz bilden. Dadurch können die Reaktionen, die zu den verschiedenen Anionarten eines Polysäuresystems führen, exakt formuliert werden; insbesondere läßt sich so das Atomverhältnis Sauerstoff: Metall (z. B. Nb, W) im Polyanion eindeutig ermitteln, was für dessen Strukturbestimmung unerlässlich ist. 3. Man gewinnt Salze von Polysäuren, die in wäßriger Lösung völlig hydrolysieren würden. 4. Es lassen sich Salze solcher Polysäuren darstellen, die bei der Hydrolyse als Zwischenstufen durchlaufen werden, aus wäßr. Lösung aber nicht zu isolieren sind. Bei der Hydrolyse von WO(OC₂H₅)₄ in Äthanol wurde das Ammoniumsalz der hexameren „Parawolframsäure A“ erstmals in Substanz erhalten [2]. Es ist im Gegensatz zum Ammoniumsalz der dodekameren „Parawolframsäure Z“, dem bekannten Ammoniumparawolframat, das aus wäßriger Lösung mit viel Wasser kristallisiert, sehr leicht wasserlöslich und zeigt alle für das bisher nur in Lösung bekannte Parawolframat-A-Ion charakteristischen Reaktionen, durch die es sich vom Parawolframat-Z-Ion unterscheidet.

Mit Sauerstoffsäuren, die mit der Metallsäure zu Heteropolysäuren zusammentreten können, vermag auch der Metallsäureester Heteropolysäuren zu bilden [3]. So entstehen durch Acidolyse von Orthovanadinsäure-tert.butylester, VO(OC₄H₉)₃, mit H₃PO₄ in wasserfreien Lösungsmitteln kettenförmige Alkoxyvanadatophosphorsäuren, H-(HPO₃-VO₂OR)_n-PO₄H₂, in denen die Vanadat- und die Phosphatgruppen alternieren. Durch wenig Wasser werden die Alkoxygruppen versetzt. Die Löslichkeit der so entstandenen kurzkettigen Vanadatophosphorsäuren, H-(HPO₃-HVO₃)_n-PO₄H₂ (1), in einem organischen Lösungsmittel nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Daher hört der Kettenaufbau auf, sobald die Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Je wasserähnlicher ein Lösungsmittel ist, um so besser löslich sind die Vanadatophosphorsäuren, und um so größer wird auch n, die Zahl ihrer Identitätsperioden, im abgeschiedenen Reaktionsprodukt. In Äthanol und Wasser wird n > 100, so daß Formel (1) praktisch in (-HPO₃-HVO₃)_n (2) übergeht. Die aus Wasser darstellbaren langkettigen Poly-vanadatophosphorsäuren (2) sind mit den seit Berzelius bekannten „Luteo-phosphorvanadinsäuren“ P₂O₅·V₂O₅·x H₂O identisch; wie diese können sie in basische Salze M_n⁺ [(PO₃-HVO₃)_n]_nⁿ⁻ bilden. Die Struktur dieser Salze entspricht der der Poly-arsenatophosphate, die Thilo und Kolditz [4] aus Arsenat-Phosphat-Schmelzgemischen dargestellt und eingehend untersucht haben.

[VB 888]

[2] P. Witte, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964.

[3] U. Skurnia, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964.

[4] E. Thilo u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 278, 122 (1955).

Tert.-Alkylierungen aliphatischer Verbindungen

P. Boldt (Vortr.) und Lothar Schulz, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

Tert.-Alkylgruppen ließen sich bisher nicht direkt und in guten Ausbeuten in Verbindungen mit aktiven Methylengruppen einführen. Aus tert.-Butylbromid und dem Bromderivat einer CH-aciden Verbindung, z. B. Brommalonitril, bildeten sich bei Zusatz von Cyclohexen außer 1,2-Dibromcyclohexan nur Isobuten und Malonitril. Auch die Anlagerung von Brommalonitril an Isobuten ergab nicht die erwartete Verbindung (1), aus der sich tert.-Butylmalonitril gewinnen lassen sollte, sondern in guter Ausbeute das bisher unbekannte (2).



Der zuerst geschilderte Versuch zeigte, daß man Reaktionsbedingungen schaffen mußte, unter denen die tert.-Alkylcarboniumionen wenigstens solange stabil bleiben, bis die Alky-

lierung stattgefunden hatte; es mußte also versucht werden, die CH-aciden Verbindungen unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion zu alkylieren.

Zwar war beim Acetessigester gezeigt worden [1], daß dabei nur geringe Ausbeuten an tert.-Alkylierungsprodukt erzielt werden und sich die CH-aciden Verbindungen leicht zersetzen [2], aber wie wir fanden, lassen sich diese Nachteile umgehen. Tert.-Butylmalonitril und -malonester [3], sowie tert.-Amylmalonitril erhielt man in guten Ausbeuten mit Lewis-Säuren als Katalysatoren. CH-acide Verbindungen mit Ketogruppen als aktivierende Reste ließen sich besonders gut tert.-alkylieren, wenn man Silberkationen oder Protonsäuren als Katalysatoren verwendete. Der noch nicht beschriebene tert.-Butylacetessigester entsteht, wenn man tert.-Butylbromid und Acetessigester mit stöchiometrischen Mengen Silberperchlorat versetzt oder Isobutane in einer Lösung von Acetessigester in Nitromethan, die katalytische Mengen Perchlorsäure enthält, einleitet. Die Ausbeute ließ sich in beiden Fällen nicht wesentlich über 60% steigern, da auch eine Rückspaltung des tert.-Butylacetessigesters stattfindet. [VB 895]

[1] J. T. Adams, B. Abramovitch u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 (1949).

[2] W. J. Monacelli u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. 63, 1722 (1941).

[3] P. Boldt u. L. Schulz, Naturwissenschaften 51, 288 (1964).

Zum sterischen Verlauf katalytischer Hydrierungen

F. Zymalkowski, Bonn

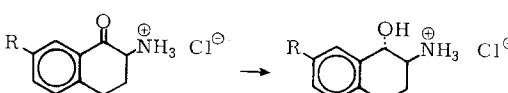
GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen, am 6. Januar 1965

Die verbreitete Ansicht, es entstünde bei einer katalytischen Hydrierung von mehreren möglichen Stereoisomeren immer das energiereichste, das unter den gegebenen Bedingungen beständig ist, steht im Gegensatz zu folgenden Befunden:

1. Bei der Hydrierung der drei Kresole mit Rh/Al₂O₃ in wäßriger NaOH (20°C; H₂-Druck = 1atm) bilden sich die cis-Methylcyclohexanole als Hauptprodukte. m-Kresol liefert also unter Bedingungen das energieärmere Isomere, unter denen aus o- und p-Kresol das energiereichere erhalten wird. Die Stellung zweier Substituenten zueinander kann damit für den sterischen Verlauf wichtiger sein als der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.

2. Die Hydrierung nach 1. mit Pt anstatt Rh/Al₂O₃ führt unter ähnlichen Bedingungen zu den trans-Methylcyclohexanolen als Hauptprodukten [1]. Auch der Katalysator kann demnach den sterischen Ablauf einer Hydrierung entscheidender beeinflussen als der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.

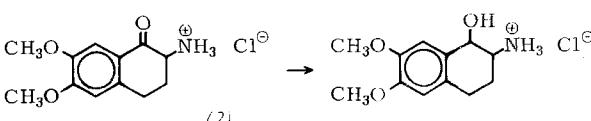
3. Hydriert man (1a), (1b) und (1c) mit Pd/BaSO₄ in wäßrig-äthanolischer Salzsäure, so bilden sich trans-Aminotetralole. Unter denselben Bedingungen entsteht aus (2) das substituierte cis-Aminotetralol. Hier entscheidet die Abwandlung eines Substituenten über das sterische Ergebnis, nicht der Energieinhalt der Hydrierungsprodukte.



(1a): R = H

(1b): R = OCH₃

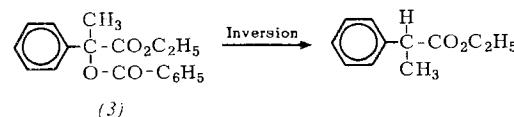
(1c): R = OH



[1] A. Skita, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1792 (1920); 55, 144 (1922).

4. m-Kresol liefert bei der Hydrierung mit Pt/Rh [2] in Eisessig bei Raumtemperatur und 1 atm 55 bis 60 % trans-3-Methylcyclohexanol, bei 5 atm unter sonst gleichen Bedingungen 60 % des cis-Isomeren. Ähnlich verhält sich Resorcin. Das heißt, auch eine relativ geringe Druckänderung kann den sterischen Ablauf einer Hydrierung beeinflussen. Da eine Isomerisierung der Hydrierungsprodukte unter den gewählten Bedingungen mit Sicherheit nicht eintritt, scheint erwiesen, daß der Energieinhalt der entstehenden Stereoisomeren für das sterische Ergebnis lediglich ein Faktor ist – aber keineswegs immer der dominierende.

D-Benzoylatrolactinsäure-äthylester (3) wurde mit Pd/BaSO₄ in äthanolischer Triäthylamin-Lösung (10%) hydrogeniert. Die Hydrierung führt unter Inversion zum L- α -Phenylpropionsäure-äthylester (70-proz. optische Reinheit)



und gelingt nur in diesem stark polaren Lösungsmittelsystem. Daraus ist zu schließen, daß es sich nicht um einen Radikal-, sondern um einen polaren Mechanismus handelt, bei dem die Benzoyloxy-Gruppe gegen Hydrid-Wasserstoff ausgetauscht wird. [VB 889]

[2] S. Nishimura, Bull. chem. Soc. Japan 33, 566 (1960).

Fluorsulfonsäure als Reaktionsmedium und Fluorierungsmittel

A. Engelbrecht, Innsbruck (Österreich)

GDCh-Ortsverband Saar, am 11. Dezember 1964
in Saarbrücken

Die Fluorsulfonsäure ist sehr wahrscheinlich das Lösungsmittel mit den stärksten Protonendonator-Eigenschaften. So können die Leitfähigkeiten an Lösungen von Schwefelsäure, Perchlorsäure und Fluorwasserstoff in Fluorsulfonsäure am besten unter der Annahme basischen Verhaltens dieser Substanzen gedeutet werden. Lewis-Säure-Eigenschaften zeigen in Fluorsulfonsäure nur einige Fluoride (SbF₅, BF₃, PtF₆, TaF₅, AuF₃). Dementsprechend solvolyseren viele Salze, insbesondere solche von Sauerstoffsäuren, in Fluorsulfonsäure vollständig, wobei sich in den meisten Fällen in einer Folgereaktion die Säurefluoride bilden, teils sofort in stark exothermer Reaktion (FMnO₃, F₂CrO₂, F₃PO, F₅TeOH), teils erst bei längerem Erhitzen (FCIO₃, F₂SeO₂, AsF₅, AsF₃). Bei bestimmten Elementen treten neben den Fluoriden als mehr oder weniger stabile Zwischenverbindungen Fluor sulfate oder Fluorsulfat-Fluoride auf, welche sich ihrerseits thermisch leicht zersetzen können, entweder zu Fluorid und SO₃, oder hauptsächlich zu Oxyd und Pyrosulfurylfluorid (dem Anhydrid der Fluorsulfosäure).

An der Tellursäure, welche als BaH₄TeO₆ mit Fluorsulfosäure zu neuen Verbindungen mit der F₅Te-Gruppe reagiert, lassen sich die charakteristischen Reaktionen der Fluorsulfosäure gut verfolgen. Das zweifellos interessanteste Produkt ist die starke Säure F₅TeOH (Fp = 40°C; Kp = 60°C), die zur Darstellung von Salzen mit dem Anion F₅TeO⁻ und allgemein von Derivaten mit der F₅Te-Gruppe dienen kann. [VB 890]

Die Photolyse des Ammoniaks im Vakuum-Ultraviolet

W. Groth, Bonn

GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 7. Januar 1965

Die Photolyse des Ammoniaks wurde bei 1849 Å (Hg), 1470 Å (Xe), 1236 Å und 1165 Å (Kr) in stationären und in strömenden Systemen untersucht. Bei 1849 Å ist der Primär-