

Kinetische Untersuchungen zur Cyclotrimerisierung von Butadien mit Ziegler-Katalysatoren

Von W. Ring^[*]

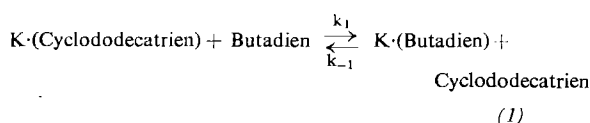
Die erstmals von G. Wilke^[1] beschriebene cyclisierende Trimerisierung von 1,3-Butadien zu 1,5,9-Cyclododecatrien verläuft bei geeigneter Katalyse mit hoher Ausbeute und sterischer Selektivität. Titanhaltige Katalysatorsysteme beispielsweise erlauben die Herstellung von *cis,trans,trans*-Cyclododecatrien in über 90-proz. Ausbeute bei praktisch vollständigem Butadien-Umsatz.

Der Reaktionsmechanismus der Cyclotrimerisierung von Butadien am Titan konnte bislang durch präparative Untersuchungen noch nicht so vollständig wie am Nickel (Wilke et al.) aufgeklärt werden. Es kann jedoch als sicher angesehen werden, daß die Synthese des 12-Ringes am Titan ebenfalls über π -Komplexe des Butadiens oder seiner Folgeprodukte mit dem Schwermetallatom verläuft.

Die Reaktion folgt bis zu etwa 85 % Umsatz der ersten Ordnung bezüglich des Butadiens, wird dann jedoch langsamer. Erhöht man die Cyclododecatrien-Konzentration, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab; gleichzeitig beobachtet man Abweichungen von der ersten Reaktionsordnung.

Die kinetische Analyse der Cyclotrimerisierung von Butadien wurde durch Messungen der spektralen Veränderungen der Reaktionslösungen zwischen 480 und 300 nm als Funktion

der Zeit sowie des Umsatzes ergänzt. Aus den kinetischen und spektroskopischen Ergebnissen läßt sich für die Cyclotrimerisierung eine geschlossene Folge von Teilreaktionen unter Einfluß eines Verdrängungsgleichgewichtes (1) ableiten:



Die Ausdrücke $K \cdot (\text{Cyclododecatrien})$ und $K \cdot (\text{Butadien})$ bezeichnen π -Komplexe der Olefine mit dem Schwermetallatom. Die Daten der zeitlichen Konzentrations- und Absorptionsänderungen erlauben eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten $K' \equiv k_1/k_{-1}$ auf etwa $5 < K' < 15$. Die langsamere Reaktion bei höheren Konzentrationen an Cyclododecatrien im Reaktionsmedium läßt sich durch die Einwirkung des Gleichgewichtes auf die Bruttoreaktion quantitativ erklären.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 2. November 1967 in Stuttgart]

[VB 96]

[*] Dr. W. Ring

Untersuchungsabteilung der Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, Kreis Recklinghausen

[1] G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957).

RUNDSCHAU

Die Acetatsynthese aus Kohlendioxid und Co-Methylcobalamin in *Clostridium thermoaceticum* ist nach J. M. Poston und E. R. Stadtman ferredoxinabhängig. Der strikt anaerobe Organismus kann Acetat aus CO_2 synthetisieren. Zwischenprodukt ist dabei Co-Methylcobalamin. Der Einbau von [^{14}C]-Methyl aus Co-[^{14}C]-Methylcobalamin in Acetat wird durch zwei Enzymfraktionen katalysiert, die durch Chromatographie an DEAE-Cellulose gereinigt und getrennt wurden. Außerdem ist für die Reaktion Ferredoxin nötig, das zunächst aus *Clostridium pasteurianum* gewonnen wurde. Ein entsprechendes Ferredoxin konnte aus *C. thermoaceticum* angereichert werden. Es katalysiert die genannte Acetatbildung und ist aktiv im Hydrogenase-System aus *C. pasteurianum*. Die beiden Ferredoxine verhalten sich gleichartig bei der Analyse mit der Disk-Elektrophorese und haben ein sehr ähnliches Spektrum. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 26, 550 (1967) / -Hö. [Rd 717]

Die Colinearität zwischen Aminosäuresequenz und Genkarte des Strukturgens bewiesen C. Yanofsky et al. für die α -Untereinheit der Tryptophansynthetase aus *E. coli*. Die Aminosäuresequenz dieses Proteins konnte aufgeklärt werden (267 Aminosäuren). Bei 11 Tryptophan-Mangelmутanten mit Punktmutationen innerhalb der Tryptophansynthetase- α -Untereinheit konnten die Positionen der Punktmutationen innerhalb der Aminosäuresequenz lokalisiert werden. Durch Rekombinationsanalysen ließen sich die relativen Distanzen zwischen den Codons für die ausgetauschten Aminosäuren messen. Vergleicht man die relativen Distanzen mit den Längen der Peptidketten zwischen den mutierten Aminosäuren, so findet man eine präzise Übereinstimmung zwischen Genkarte und Aminosäuresequenz. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 296 (1967) / -Hö. [Rd 718]

Lösungen von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zeigen eine Absorptionsbande bei etwa 335 nm, die R. E. Cuthrell und J. J. Lagowski dem Amid-Ion oder Ionenassoziaten zuordnen, die das Amid-Ion enthalten. Lage und Extinktions-

koeffizient dieser Bande variieren mit der Temperatur verhältnismäßig stark, wie aus der Tabelle hervorgeht (letzte Spalte: für die Dichteänderung korrigierter Extinktionskoeffizient). Andererseits gilt das Beersche Gesetz über einen

T (°C)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}/D
-30	339	$3,17 \cdot 10^3$
-60	334	$3,35 \cdot 10^3$

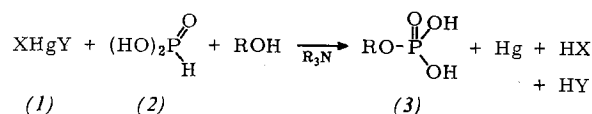
großen Konzentrationsbereich (von ca. $0,4\text{--}2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Diese Befunde werden mit einem Modell interpretiert, wonach die Absorption den Übergang eines Elektrons vom Amid-Ion auf den Lösungsmittelkäf anzeigt. / J. physic. Chem. 71, 1298 (1967) / -Hz. [Rd 720]

Die Torsionsschwingungen der chlorierten Äthane wurden von G. Allen, P. N. Brier und G. Lane nach IR- und Raman-Spektren zugeordnet. Bei den Molekülen, die einen symmetrischen Kreisell ($\text{CH}_3\text{--}, \text{CCl}_3\text{--}$) enthalten, wurde aus den Torsionsfrequenzen (80 bis 250 cm^{-1}) die Höhe der Potentialschwelle der inneren Rotation berechnet; sie variiert von 3,3 (1,1-Dichloräthan) bis 14,2 (Pentachloräthan) kcal/mol. Die ebenso aus den Torsionsfrequenzen der asymmetrischen Kreiselmoleküle berechneten Potentialschwellen sind zwar mit einigem Vorbehalt zu bewerten, jedoch in ihrer Abstufung vernünftig. Am größten sind die Potentialschwellen, wenn ein Cl-Atom an C-1 zwischen zwei Cl-Atomen an C-2 steht. Bei den Molekülen $\text{CH}_3\text{CH}_x\text{Cl}_{3-x}$ wird infolge der entgegengesetzten Polarität der beiden Molekülhälften die sterische Hinderung offensichtlich überkompensiert: die (thermodynamisch berechnete) Höhe der Potentialschwelle bei 1,1,1-Trichloräthan ist kleiner (2,8 kcal/mol) als beim Äthan selbst. / Trans. Faraday Soc. 63, 824 (1967) / -Hz. [Rd 719]

Dinonylnaphthalin-sulfonsäure als flüssiger Ionenaustauscher wurde von J. Prášilova und Z. Satorie eingesetzt. Das Reagens stellt man am besten durch Alkylierung von Naphthalin bei $165\text{--}170^\circ\text{C}$ mit dem Komplex $\text{BF}_3 \cdot 2\text{ROH}$ des wasserfreien

Nonylalkohols her; die um 150 bis 165 °C destillierende Dinonylnaphthalin-Fraktion wird dann bei ca. 100 °C mit 90-proz. H₂SO₄ sulfoniert. Der stark saure Kationenaustauscher ist eine ca. 10⁻³ M Heptan-Lösung der Dinonylnaphthalinsulfonsäure (in unpolaren Lösungsmitteln gut, in H₂O kaum löslich), die mit einer wäßrigen Lösung ca. 2 Std. geschüttelt wird; durch Salz- und Säurezusätze müssen konstante Ionenstärken und pH-Werte eingestellt werden. Die Autoren haben mit dieser Methode z.B. die Stabilitätskonstanten der Thiocyanato-Indium-Spezies [In(SCN)]²⁺, [In(SCN)₂]⁺ und In(SCN)₃ bestimmt. / Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 322 (1967) / -Jg. [Rd 735]

Über eine neue Synthese von Monoalkylphosphaten berichten T. Obata und T. Mukaiyama. Aus Alkoholen, phosphoriger Säure (2) und anorganischen Hg-Verbindungen (1) werden in Gegenwart tertiärer Amine Monoalkyldihydrogenphosphate (3) in guter Ausbeute dargestellt.

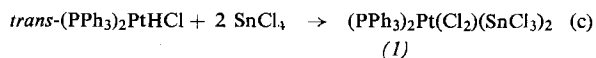
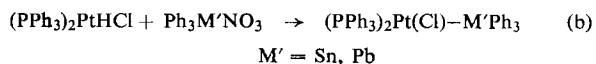
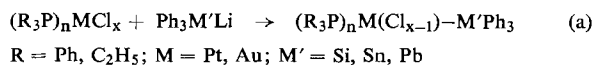


Quecksilber(II)-acetat ergibt mit trockener Phosphorsäure in siedendem Äthanol ohne Aminzugabe unreines Monoäthylphosphat (3), (R = C₂H₅). Wenn man zum Reaktionsgemisch noch die vierfach molare Menge an Triäthylamin zusetzt, kann nach wenigen Minuten chromatographisch reines (3a) z.B. als Monoaniliniumsalz isoliert werden (Fp = 164–166 °C, Ausb. 66–92 %).

Die Reaktion soll u.a. über das deprotonierte Phosphition PO₃³⁻ ablaufen, das durch Hg(II)-salze leicht zum Metaphosphation PO₃²⁻ oxidiert wird. Dieses Ion addiert den Alkohol. Selbst feste Alkohole wie Benzylalkohol und Bor-

neol lassen sich in Acetonitril in 80 % bzw. 48 % Ausbeute in die Aniliniumsalze der Monoalkylphosphate überführen (Fp = 150–152 bzw. 194–196 °C). / J. org. Chemistry 32, 1063 (1967) / -WG. [Rd 711]

Eine kovalente Bindung zwischen Pt oder Au und Si bzw. Sn bzw. Pb liegt in einigen von M. C. Baird nach den Reaktionen (a) bis (d) hergestellten Komplexen vor. Analoge C- und Ge-Verbindungen sind wohl bekannt. Die Strukturen wurden durch ausführliche IR-Messungen bestimmt. (P(C₂H₅)₃)₂-Pt(H)SiPh₃ (fahlgelb; thermisch und in CHCl₃ instabil);



Ph₃PAuSiPh₃ (leicht gelbbraun; ν_{Au-Si} (?) = 305 cm⁻¹); (PPh₃)₂Pt(Cl)SnPh₃ (trans-Isomeres: weiß, licht- und luftbeständig; thermische Zers. > 278 °C; Pt-Sn-Spaltung durch H₂O-freien HCl. cis-Isomeres: orange); (PPh₃)₂Pt(Cl)PbPh₃ (weiß; leichte intramolekulare Disproportionierung durch Ph-Wanderung); (1), kompliziertes IR-Spektrum zwischen 360 und 250 cm⁻¹; zerfällt bei Umkristallisation zu (PPh₃)₂Pt(Cl)SnPh₃; 6 Cl gegenüber AgNO₃ sehr locker gebunden; (2), orangegelb, trans-Isomeres, Fp = 130–135 °C; cis-Form bereits bekannt. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 467 (1967) / -Jg. [Rd 752]

LITERATUR

Quantenchemie für Chemiker. Elementare Einführung in die mathematischen und wellenmechanischen Grundlagen. Von H. Preuß. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966. 1. Aufl., XII, 159 S., 50 Abb., 3 Tab., brosch. DM 24.-.

Der Untertitel des Buches — Elementare Einführung in die mathematischen und wellenmechanischen Grundlagen — charakterisiert den Inhalt des Werkes von H. Preuß treffender als der Titel „Quantenchemie für Chemiker“. 94 der insgesamt 148 Seiten des Textes sind der Besprechung mathematischer Grundbegriffe gewidmet. Dieses Vorgehen hat seine Berechtigung, da die mathematische Ausbildung der Chemiker im allgemeinen sehr lückenhaft ist.

Das Buch beginnt mit bewunderungswürdiger Gründlichkeit bei den Zahlenfolgen um anschließend den Funktionsbegriff an elementaren Beispielen zu erläutern. Die beiden folgenden Kapitel sind Matrizen und Determinanten sowie Vektorrechnung und Koordinatensystemen gewidmet. Die Behandlung dieser Begriffe, die in den Mathematikvorlesungen für Chemiker im allgemeinen zu kurz kommt, ist gerade für den angehenden Quantenchemiker von großem Wert. Die Einführung in die mathematischen Grundlagen schließt mit einer Besprechung der Differential- und Integralrechnung.

Im zweiten Teil des Buches werden die Grundlagen der Wellenmechanik und der quantenmechanischen Näherungsverfahren abgehandelt. Ausgehend von einer Betrachtung der Wellenfunktion, des Elektronenspins und des Pauliprinzip werden die zeitabhängige und die zeitunabhängige Schrödingergleichung behandelt. Im folgenden Kapitel erfahren wir einiges über Operatorengleichungen. Die Schrödingergleichung, der Drehimpuls und der Elektronenspin werden mit Hilfe von Operatoren formuliert. Anschließend werden

die Born-Oppenheimer-Approximation, Energiehyperflächen und Kernbewegungen besprochen. Das Kapitel über Näherungsverfahren ist der Behandlung des Variationsprinzips und der Störungsrechnung gewidmet.

Im dritten Teil des Buches werden einige spezielle Verfahren zur Lösung von Elektronenproblemen abgehandelt. Die Unterscheidung der verschiedenen quantenmechanischen Methoden wird dabei auf den Unterschied der verwendeten Hamiltonoperatoren zurückgeführt. Folgerichtig werden dem Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung unter Verwendung des exakten Hamiltonoperators (H-Atom, CI-, SCF-, LCAO-Methoden) die Verfahren gegenübergestellt, die mit abgeändertem Hamiltonoperator arbeiten (Hückelverfahren, Elektronengasmethode). Leider ist gerade dieses letzte Kapitel, das die für den Chemiker wichtigen Methoden zur Behandlung von Molekülproblemen enthält, sehr kurz geraten. Während der Behandlung der Zahlenfolgen drei Seiten gewidmet sind, wird z.B. das Hückelverfahren in wenigen Zeilen abgetan. Wegen der Kürze der Darstellung ist der Leser nur in der Lage, einige prinzipielle Gesichtspunkte, die den verschiedenen Näherungsverfahren zugrundeliegen, zu erfassen. Für eine Vertiefung der Kenntnisse oder für die Anwendung der diskutierten Methoden auf Probleme der Chemie ist der Leser auf die Lektüre weiterführender Werke angewiesen. Das Buch von H. Preuß kann ihm dazu als nützliche Einführung dienen.

Die Darstellung der verschiedenen behandelten Gegenstände ist durchweg kurz gehalten und auf das Notwendigste beschränkt. Das Fortschreiten der erarbeiteten Kenntnisse kann der Leser an Hand von Übungsaufgaben selbst überprüfen. Einige Druckfehler, die sich z.B. in den Indices von Gl. (70),