

Hz, *trans*-Kopplung $J_{BX} = 2,2 \text{ Hz}$ ^[8], analysiert nach AMX], ordnen wir das Singulett bei $\tau = 4,29$ dem Proton H^1 , das Signal bei $\tau = 6,2$ dem Proton zu, das sich an dem zum Bor α -ständigen Kohlenstoffatom befindet^[9].

Aus folgenden Gründen lassen sich diese Daten nur mit der Struktur (1c) vereinbaren:

1. Im Spektrum des Komplexes aus 1,2-Dideuterioacenaphthylen^[4] fehlen die Signale bei $\tau = 4,29$ (H^1) und 6,2. Ansonsten entspricht das Spektrum dem des nicht-deutierten Komplexes. Daraus folgt, daß das Signal bei $\tau = 6,2$ dem Proton H^2 zukommt und sich das Bor an C-2 des Acenaphthen-Systems befindet.

2. Das Spektrum des Komplexes aus 5,6-Dichloracenaphthylen^[1] ist dem von (1) sehr ähnlich [Multipl. bei $\tau = 2,3-3,4$; Dubletts bei $\tau = 3,46$ (H^4), $\tau = 3,84$ (H^8) und $\tau = 4,08$ (H^3), J jeweils 8 Hz^[6]; $\tau = 4,44$ (H^1), $\tau = 6,18$ (H^2)]. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Signale von H^5 und H^6 im Spektrum von (1c) innerhalb des breiten Aromaten-Multipl. erscheinen, so daß der Ersatz dieser beiden Wasserstoffe durch Chlor das Aussehen des Spektrums nicht wesentlich ändert.

3. Gleiches gilt für das Spektrum des Komplexes aus 4,7-Di-tert.-butylacenaphthylen^[1], in dem lediglich statt der drei Dubletts zwei Singulets bei $\tau = 3,77$ (3 H, vermutlich H^5 , H^6 und H^8) und $\tau = 4,06$ (H^3)^[6] auftreten. Weitere Signale: Multipl. bei $\tau = 2,3-3,5$; $\tau = 4,53$ (H^1), $\tau = 6,25$ (H^2), tert.-Butylresonanzen bei $\tau = 8,9$ und 9,0. Die Tatsache, daß sich ein solcher Komplex bildet, spricht schon allein gegen eine 1,4- oder 1,6-Addition, da der Eintritt des Triphenylborans in *ortho*-Stellung zu einer tert.-Butylgruppe wenig wahrscheinlich ist.

4. Der Befund, daß das Signal für H^1 im Spektrum von (1) keine großen Kopplungskonstanten zeigt, legt nahe, daß sich H^1 in *trans*-Stellung zu H^2 befindet^[8], d.h. es liegt eine *trans*-Addition des Tritylrestes und von Triphenylboran unter Bildung von (1c) vor.

Daraus folgt, daß die saure Hydrolyse von (1) zu (2) und Triphenylboran eine S_E2' -Reaktion ist. Da in einigen Fällen gezeigt werden konnte, daß bei derartigen Zersetzungen keine Allylverschiebung stattfindet^[10], liegt hier unseres Wissens der erste Fall vor, bei dem die Hydrolyse eines solchen Borat-Komplexes als 1,5- S_E2' -Spaltung aufzufassen ist^[12].

Arbeitsvorschrift:

In einem Schenkel eines Doppelschlenkrohrs mit Fritte löst man unter N_2 0,9 g (3,7 mmol) Triphenylboran in 30 ml wasserfreiem Benzol und gibt dazu 0,57 g (3,7 mmol) Acenaphthylen in 100 ml wasserfreiem Äther. Nach 10 min Rühren werden schnell 17 ml einer 0,175 M Lösung von Triphenylmethylkalium in Glykoldimethyläther^[3] zugetropft, wobei sich unter Entfärbung (1c), $M = K$, abscheidet. Anschließend wird 12 Std. in dem im Vakuum abgeschmolzenen Doppelrohr unter Lichtausschluß gerührt, dann (1c) auf der Fritte abgesaugt und mehrmals mit aufdestilliertem Lösungsmittel gewaschen. Zersetzungspunkt des trockenen, licht- und luftempfindlichen (1c): 139–141 °C; Ausbeute: 1,6 g = 63 %.

Eingegangen am 29. November 1967 [Z 676]

[*] Prof. Dr. G. Wittig, Priv.-Doz. Dr. W. Tochtermann und cand. chem. B. Knickel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] G. Wittig, H. G. Reppe u. Th. Eicher, Liebigs Ann. Chem. 643, 47 (1961).

[2] Dieses Problem wurde auf der Robert A. Welch Foundation Conference (1965) eingehend diskutiert. Siehe dazu: Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conference, IX. Organometallic Compounds, Nov. 15–17, 1965. Houston, Texas, Kap. III, S. 36–45.

[3] H. O. House u. V. Kramar, J. org. Chemistry 27, 4146 (1962).

[4] B. M. Trost, J. Amer. chem. Soc. 89, 1847 (1967).

[5] Aufgenommen in $[D_6]$ -Aceton mit dem Varian HA 100. Dr. J. C. Jochims und Fräulein G. Taigel vom Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die

Aufnahme dieser Spektren. Alle mit Tritylkalium dargestellten Komplexe zeigten zusätzlich die Methylen- und Methylsignale des Glykoldimethyläthers bei $\tau = 6,54$ und 6,72, da die Verbindungen wechselnde Mengen, z.B. (1c) 2 mol, davon enthalten.

[6] Diese vermutete Zuordnung beruht darauf, daß H^3 wegen seiner Nachbarschaft zum Bor das Signal bei höchster Feldstärke zugeteilt wird. Außerdem konnte durch Spin-Entkopplung gezeigt werden, daß H^3 mit H^4 koppelt.

[7] Diese Verbreiterung ist wahrscheinlich auf den Einfluß des Bors zurückzuführen.

[8] Vgl. M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, Angew. Chem. 76, 320 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 245 (1964).

[9] Das über das Na-Salz dargestellte Tetramethylammonium-Salz (1), $M = N(CH_3)_4$, zeigt die gleichen Signale für den α -Teil des Moleküls. Es fehlen lediglich die Signale für Glykoldimethyläther. Dafür erscheint bei $\tau = 6,76$ das Singulett der $N(CH_3)_4$ -Protonen.

[10] G. Wittig u. D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957).

Dehydratisierung von gasförmigem [2-D]-2-Butanol an $CaSO_4$ ^[1]

Von P. Bautista, M. Hunger und H. Noller[*]

Allgemein wird angenommen, daß die Dehydratisierung eines gasförmigen Alkohols an einem festen Katalysator eine β -Eliminierung ist, doch fehlte dafür bisher ein Beweis. Wir haben die Dehydratisierung von 2-Butanol und [2-D]-2-Butanol an $CaSO_4$ (11 Stunden bei 150 °C unter 1 Torr Luft getempert) zwischen 270 und 420 °C mikrokatalytisch und massenspektroskopisch untersucht (Katalysatorvolumen: ca. 0,5 cm³ Pulver; Trägergas: Helium; Strömungsgeschwindigkeit: 40 ml/min; Massenspektrometer: CEC 21–620).

Der Umsatz von [2-D]-2-Butanol war im untersuchten Temperaturbereich im Mittel um 2 % geringer als der Umsatz des nicht deuterierten Alkohols. Die Aktivierungsenergie des deuterierten Butanols (10,9 kcal/mol) lag um rund 4 % über der des nicht deuterierten (10,5 kcal/mol). Das geringe Ausmaß – oder möglicherweise gänzliche Fehlen – des sekundären kinetischen Isotopieeffekts ist mit der Annahme einer β -Eliminierung im Einklang. Zwar würde man vielleicht einen etwas größeren Effekt, doch kaum mehr als 15 % erwarten.

Die Verteilung der primär gebildeten Butene beträgt bei 270 und 406 °C: 1-Buten: 23,5 bzw. 33,5 %; *trans*-2-Buten: 21,5 bzw. 26,5 %; *cis*-2-Buten: 55 bzw. 40 %. Wie bei ähnlichen Kontakteliminierungen bildet sich also mehr 2- als 1-Buten (Saytzeff-Regel), und das *cis*-Isomer überwiegt stark. Abweichend vom Bisherigen^[2] ist jedoch der relativ hohe Anteil des 1-Butens, der sogar den des *trans*-2-Butens übertrifft. Das thermodynamisch stabilste Buten (*trans*-2-Buten) ist somit primär am meisten benachteiligt. Der deuterierte und der nicht deuterierte Alkohol geben die gleiche primäre Buten-Verteilung.

90 % des im [2-D]-2-Butanol vorhandenen Deuteriums können in den Butenen nachgewiesen werden. Der Deuterium-Verlust verteilt sich auf die drei Butene wie folgt: *cis*-2-Buten 15 %; *trans*-2-Buten 8 %; 1-Buten 0 %. 1-Buten entsteht demnach durch eine reine β -Eliminierung



Bei den 2-Butenen ist eine partielle α -Eliminierung (mit anschließender Wasserstoff-Wanderung)



nicht auszuschließen. Vermutlich ist der Deuterium-Verlust aber durch die Struktur des intermediären Carbonium-Ions bedingt, das dann nicht einfach als klassisches Carbonium-Ion aufgefaßt werden dürfte.

Vielleicht sind die Unterschiede so zu deuten, daß die Bildung von 1-Buten rein konzertiert erfolgt, während die Eliminierung zu 2-Buten etwas $E1$ -Charakter hat, was durch die unterschiedliche Acidität der end- oder mittelständigen

Protonen verursacht sein könnte. Weiterhin müßte dann die Eliminierung zu *cis*-2-Buten mehr E1-Charakter haben als die zu *trans*-2-Buten. Dies könnte bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit, ins *cis*-Isomer überzugehen, mit der Lebensdauer des Carbonium-Ions zunimmt. Umso größer ist dann aber auch die Chance, Deuterium zu verlieren.

Butene mit zwei oder mehr Deuterium-Atomen sind nicht nachweisbar.

Eingegangen am 23. Oktober und 18. Dezember 1967 [Z 677]

[*] Licenciado en Física P. Bautista, Dr. M. Hunger und Prof. Dr. H. Noller
Escuela de Física y Matemáticas,
Universidad Central de Venezuela
Caracas (Venezuela)
Prof. Dr. H. Noller
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
8 München 2, Sophienstraße 11

[1] XVI. Mitteilung zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. — XV. Mitteilung: A. Correa, M. Hunger u. H. Noller, Z. Naturforsch., Teil b, im Druck.

[2] Siehe frühere Mitteilungen, z.B. P. Andréu, M. Rosa-Brusin, C. Sánchez u. H. Noller, Z. Naturforsch. 22b, 814 (1967).

Massenspektrometrische Untersuchungen zur NH₃-Synthese an Spitzen aus Eisen [1]

Von W. A. Schmidt^[*]

Trotz der großen Bedeutung heterogener katalytischer Prozesse und einer großen Zahl von Arbeiten, die zu ihrem Studium unternommen wurden, sind die am Katalysator ablaufenden Oberflächenprozesse bisher nicht befriedigend geklärt. Im Zusammenhang mit anderen, der gleichen Thematik gewidmeten Arbeiten unseres Instituts wurde für den Fall der NH₃-Synthese versucht, Ergebnisse der Feldionisations-Massenspektrometrie bei der Ionisierung von NH₃ und von N₂/H₂-Mischungen an Eisen zur Klärung dieser Frage zu verwenden. Die Feldionisations-Massenspektrometrie bietet die Möglichkeit, in Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche (Spitze) stehende Moleküle der Gasphase (Drücke von einigen 10⁻⁴ Torr) durch hohe elektrische Felder zu ionisieren und massenspektrometrisch zu analysieren. Infolge der hohen Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers erwartet man, daß auch Ionen aus Adsorptionszuständen auf der Metalloberfläche nachgewiesen werden können.

Die verwendete Apparatur war ein 60°-Sektorfeld-Massenspektrometer^[2]. Restgasdrücke konnten auf ≤ 10⁻⁹ Torr gesenkt werden, Störintensitäten durch Wasserdampf traten während der Spektrenaufnahme nicht auf.

Tabelle 1. Ionenarten und Intensitäten im Feldionen-Massenspektrum von NH₃ an einer Eisen-Spitze.

Ionenart	Intensität (Skt.) [a]	Ionenart	Intensität (Skt.)	Ionenart	Intensität (Skt.)
N ₂ ⁺	< 1,0	N ₃ ⁺	3,5	NH ₃ ⁺	2,3 × 10 ⁴
N ₂ H ⁺	5,0 × 10 ³	N ₃ H ⁺	2,5	NH ₄ ⁺	1,0 × 10 ⁶
N ₂ H ₂ ⁺	3,5 × 10 ¹	N ₃ H ₂ ⁺	6,5	NH ₄ ⁺ ·NH ₃	2,85 × 10 ³
N ₂ H ₃ ⁺	1,0 × 10 ²				
N ₂ H ₄ ⁺	1,0 × 10 ¹	N ₃ H ₄ ⁺	1,5	N ₄ ⁺	1,2
N ₂ H ₅ ⁺	3,3 × 10 ¹	N ₄ H ₃ ⁺	1,0	N ₄ H ⁺	1,0
FeN ₂ H _n ⁺		FeN ₃ H _n ⁺		FeN ₄ H _n ⁺	
n = 0, 1, ..., 6	1,0–10,0	n = 0, 1, ..., 9	1,0–10,0	n = 0, 1, ..., 12	1,0–10,0

[a] Skt. = Skalenteile.

In Tabelle 1 sind Ionenarten und Intensitätswerte für das Feldionen-Massenspektrum von NH₃ an einer Fe-Spitze zusammengestellt. Die Feldstärke betrug einige 10⁷ V/cm, der NH₃-Druck 4 × 10⁻⁴ Torr; Spitze und Gas befanden sich auf Raumtemperatur.

Neben NH₃⁺, dem Muttermolekülion, treten wesentlich stärker NH₄⁺ und außerdem je nach Feldstärke mehr oder weniger stark NH₄⁺·NH₃ auf. Die große Häufigkeit von NH₄⁺ und NH₄⁺·NH₃ ist dadurch zu erklären, daß beim Ammoniak als polarem Gas die Ionisierung aus einer durch das inhomogene Feld erzwungenen kondensierten Schicht auf der Spitzenoberfläche erfolgt. Diese Schicht ist mehr als monomolekular. Es findet neben der Ionisierung durch Tunnel-effekt eine durch das Feld erhöhte Eigendissoziation statt, bei der sich NH₄⁺ und durch Assoziation NH₄⁺·NH₃ bilden. Ein solches Verhalten ist schon von der Ionisation von Wasserdampf bekannt^[2,3].

Auffällig ist jedoch das Fehlen von NH₂⁺, NH⁺ oder N⁺-Ionen. Besonders NH und auch NH₂ sollten sich entsprechend der gemessenen NH₄⁺-Intensität in der Schicht anreichern. Tatsächlich führen die in der Schicht ablaufenden Reaktionen aber zu Strukturen, die molekularen Stickstoff sowie Assoziat mit drei und vier N-Atomen enthalten, obwohl nach Abschätzungen und Vergleichen der Ionisierungsspannungen eine Ionisation z.B. von NH möglich erscheint. Der untere Teil von Tabelle 1 enthält Gruppen von Ionen, die zu den Ionen im oberen Teil in Analogie stehen, jedoch noch Eisen enthalten. Mit dem Nachweis dieser Ionen gelang eine direkte Analyse von Chemisorptionsstrukturen. Es treten keine Strukturen auf, die atomaren Stickstoff enthalten. Tabelle 2 enthält Ergebnisse der Feldionisation einer N₂/H₂-Mischung (Mischungsverhältnis ca. 1:3, Druck 5 × 10⁻⁴ Torr, Spitze und Gas auf Raumtemperatur) an einer Fe-Spitze bei zwei Feldstärken. Bei der niedrigeren Feldstärke wurden neben den Molekülionen H₂⁺ und N₂⁺ auch N₂H⁺-Ionen gemessen. Bei der höheren Feldstärke fehlt N₂H⁺, da in diesem Falle die Ionisation eintritt, bevor die Moleküle mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung treten können.

Tabelle 2. Feldionen-Massenspektrum einer N₂/H₂-Mischung an einer Eisen-Spitze bei zwei Feldstärken.

Masse	Feldstärke 195 MV/cm		Feldstärke 135 MV/cm	
	Intensität (Skt.)	Deutung	Intensität (Skt.)	Deutung
1	10	H ⁺	—	—
2	75	H ₂ ⁺	0,2	H ₂ ⁺
28	3500	¹⁴ N ₂ ⁺	7,5	¹⁴ N ₂ ⁺
29	25	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺	0,5	¹⁴ N ₂ H ⁺
Intensität Masse 28 = 140			Intensität Masse 28 = 15	
Intensität Masse 29 = 1 [a]			Intensität Masse 29 = 1	

[a] Das Verhältnis ¹⁴N₂⁺:¹⁴N¹⁵N⁺ aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses beträgt 138,4:1.

Selbst bei erhöhter Temperatur der Fe-Spitze (ca. 200 °C) enthält das Feldionen-Massenspektrum von N₂ lediglich N₂⁺- und keine N⁺-Ionen.

Nach diesen Ergebnissen tritt Stickstoff in den analysierten Oberflächenstrukturen nur in molekularer Form auf. Überträgt man dieses Ergebnis auf die NH₃-Synthese, so sollte die nicht-dissoziative Chemisorption des Stickstoffs der erste Schritt sein. Zur gleichen Folgerung kommen Shvachko et al.^[4], die an Eisen unter den Bedingungen der NH₃-Synthese bis oberhalb 400 °C FeN₂-Adsorptionskomplexe gefunden haben. Ferner erfordert die von Brill, Richter und Ruch^[5] gefundene spezifische Adsorption von N₂ an den {111}-Flächen von Eisen, daß Stickstoff molekular adsorbiert ist.

Eingegangen am 1. Dezember 1967 [Z 675]

[*] Dr. W. A. Schmidt
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] Auszugsweise vorgetragen auf dem 11. Feldemissionssymposium, Cambridge 1964; vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung, Berlin 1967.