

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 NH<sub>3</sub>-Synthese an Spitzen aus Eisen [1]

Von W. A. Schmidt<sup>[\*]</sup>

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 NH<sub>3</sub>-Synthese versucht, Ergebnisse der Feldionisations-Massenspektrometrie bei der Ionisierung von NH<sub>3</sub> und von N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-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<sup>-4</sup> 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<sup>[2]</sup>. Restgasdrücke konnten auf ≤ 10<sup>-9</sup> Torr gesenkt werden, Störintensitäten durch Wasserdampf traten während der Spektrenaufnahme nicht auf.

Tabelle 1. Ionenarten und Intensitäten im Feldionen-Massenspektrum von NH<sub>3</sub> an einer Eisen-Spitze.

Ionenart	Intensität (Skt.) [a]	Ionenart	Intensität (Skt.)	Ionenart	Intensität (Skt.)
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	< 1,0	N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,5	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,3 × 10 <sup>4</sup>
N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	5,0 × 10 <sup>3</sup>	N <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	2,5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,0 × 10 <sup>6</sup>
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,5 × 10 <sup>1</sup>	N <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6,5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ·NH <sub>3</sub>	2,85 × 10 <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,0 × 10 <sup>2</sup>				
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,0 × 10 <sup>1</sup>	N <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,5	N <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,2
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3,3 × 10 <sup>1</sup>	N <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,0	N <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	1,0
FeN <sub>2</sub> H <sub>n</sub> <sup>+</sup>		FeN <sub>3</sub> H <sub>n</sub> <sup>+</sup>		FeN <sub>4</sub> H <sub>n</sub> <sup>+</sup>	
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 NH<sub>3</sub> an einer Fe-Spitze zusammengestellt. Die Feldstärke betrug einige 10<sup>7</sup> V/cm, der NH<sub>3</sub>-Druck 4 × 10<sup>-4</sup> Torr; Spitze und Gas befanden sich auf Raumtemperatur.

Neben NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, dem Muttermolekülion, treten wesentlich stärker NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und außerdem je nach Feldstärke mehr oder weniger stark NH<sub>4</sub><sup>+</sup>·NH<sub>3</sub> auf. Die große Häufigkeit von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>·NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und durch Assoziation NH<sub>4</sub><sup>+</sup>·NH<sub>3</sub> bilden. Ein solches Verhalten ist schon von der Ionisation von Wasserdampf bekannt<sup>[2,3]</sup>.

Auffällig ist jedoch das Fehlen von NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH<sup>+</sup> oder N<sup>+</sup>-Ionen. Besonders NH und auch NH<sub>2</sub> sollten sich entsprechend der gemessenen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-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 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung (Mischungsverhältnis ca. 1:3, Druck 5 × 10<sup>-4</sup> Torr, Spitze und Gas auf Raumtemperatur) an einer Fe-Spitze bei zwei Feldstärken. Bei der niedrigeren Feldstärke wurden neben den Molekülionen H<sub>2</sub><sup>+</sup> und N<sub>2</sub><sup>+</sup> auch N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>-Ionen gemessen. Bei der höheren Feldstärke fehlt N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, da in diesem Falle die Ionisation eintritt, bevor die Moleküle mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung treten können.

Tabelle 2. Feldionen-Massenspektrum einer N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-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 <sup>+</sup>	—	—
2	75	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
28	3500	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7,5	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
29	25	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup>	0,5	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
Intensität Masse 28 = 140			Intensität Masse 28 = 15	
Intensität Masse 29 = 1 [a]			Intensität Masse 29 = 1	

[a] Das Verhältnis <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>:<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>+</sup> aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses beträgt 138,4:1.

Selbst bei erhöhter Temperatur der Fe-Spitze (ca. 200 °C) enthält das Feldionen-Massenspektrum von N<sub>2</sub> lediglich N<sub>2</sub><sup>+</sup>- und keine N<sup>+</sup>-Ionen.

Nach diesen Ergebnissen tritt Stickstoff in den analysierten Oberflächenstrukturen nur in molekularer Form auf. Überträgt man dieses Ergebnis auf die NH<sub>3</sub>-Synthese, so sollte die nicht-dissoziative Chemisorption des Stickstoffs der erste Schritt sein. Zur gleichen Folgerung kommen Shvachko et al.<sup>[4]</sup>, die an Eisen unter den Bedingungen der NH<sub>3</sub>-Synthese bis oberhalb 400 °C FeN<sub>2</sub>-Adsorptionskomplexe gefunden haben. Ferner erfordert die von Brill, Richter und Ruch<sup>[5]</sup> gefundene spezifische Adsorption von N<sub>2</sub> 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.

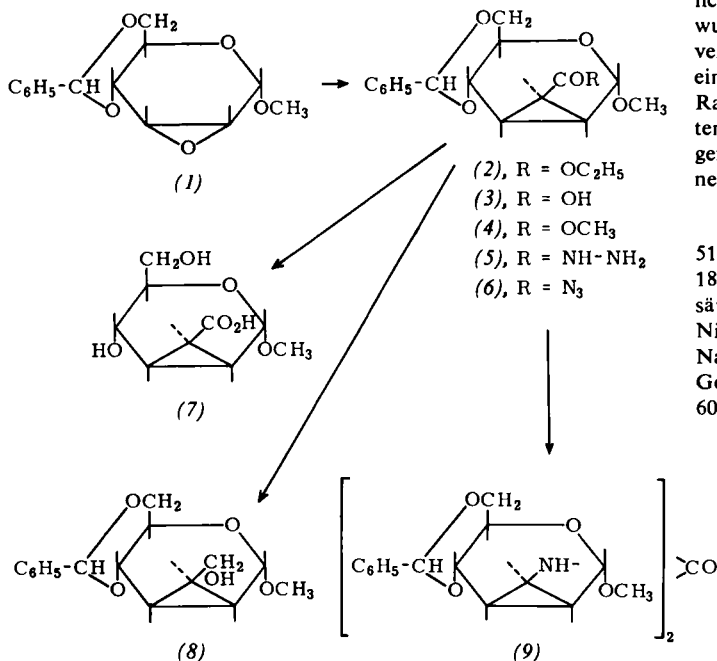
- [2] W. A. Schmidt, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962; Z. Naturforsch. 19a, 318 (1964).  
 [3] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959).  
 [4] V. I. Shvachko, Ya. M. Fogel u. V. Ya. Koloj, Kinetics and Catalysis 7, 734 (1966).  
 [5] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

## Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-(2-hydroxyäthyliden)- $\alpha$ -D-mannopyranosid, einem Cyclopropanzucker

Von W. Meyer zu Reckendorf und U. Kamprath-Scholtz<sup>[\*]</sup>

Die von Horner<sup>[1]</sup> beschriebene PO-aktivierte Olefinierung ist zur Herstellung von Zuckern mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst bisher kaum eingesetzt worden. Ihre Anwendung zur Darstellung von Cyclopropanverbindungen aus Epoxiden wurde in der Zuckerreihe noch nicht beschrieben.

Wir setzten das Epoxid (1)<sup>[2]</sup> mit Diäthoxyphosphorylessigsäure-äthylester<sup>[3]</sup>,  $(C_2H_5O)_2PO-CH_2COOC_2H_5$ , und NaH in Dioxan um. Bei genügend langer Reaktionsdauer (3 Tage bei 80 °C) wurde (1) weitgehend, jedoch nicht vollständig verbraucht. Da die Abtrennung des Produktes schwierig war, haben wir das Gemisch (1) + (2) vorsichtig verseift (1 N NaOH/Aceton bei Raumtemperatur), wobei nicht umgesetztes Epoxid (1) zurückblieb, und erhielten die Säure (3) mit 46 % Ausbeute, Fp = 191–192 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$  (c = 1 in  $CHCl_3$ ). Veresterung mit Diazomethan ergab den Methyl-ester (4), Ausbeute > 90 %, Fp = 164–166 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$  (c = 1 in  $CHCl_3$ ). Die angegebene Konfiguration folgte aus dem NMR-Spektrum<sup>[4]</sup> (100 MHz, in  $CDCl_3$ , ppm gegen TMS): H-1:  $\delta = 4,83$  (Singulett,  $J_{1,2} = 0$ <sup>[5]</sup>); H-2:  $\delta = 1,83$ ; H-3:  $\delta = 2,12$  ( $J_{2,3} = 9,1$  Hz, *cis*); H-4:  $\delta = 3,50$  ( $J_{3,4} = 1,9$  Hz); H-7:  $\delta = 1,68$  ( $J_{3,7} = 4,6$  Hz, *trans*;  $J_{2,7} = 5,0$  Hz, *trans*). In  $C_6D_6$ : H-4:  $\delta = 3,14$ ; H-5:  $\delta = 3,75$  ( $J_{4,5} = 9,0$  Hz, *diaxial*).



Aus der Fülle der mit (3) und (4) möglichen Reaktionen wurden die folgenden untersucht: Umsetzung von (4) mit Hydrazinhydrat in Äthanol (16 Std., Rückfluß) ergab das Hydrazid (5) mit quantitativer Ausbeute; Fp = 236–238 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$  (c = 1 in  $CHCl_3/10\%$   $CH_3OH$ ). Reaktion von (3) mit Chlorameisensäureester/Triäthylamin/ $NaN_3$ <sup>[6]</sup> lieferte das Azid (6), Ausbeute 85 %, Fp = 100–101 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$  (c = 1 in  $CHCl_3$ ), das durch Erhitzen in wasser-

freiem Toluol (1 Std., Rückfluß) nach Wasserzugabe und weiterem Kochen (16 Std.) das Harnstoff-Derivat (9) mit 91 % Ausbeute gab; Fp = 241–245 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +59,5^\circ$  (c = 1 in  $CHCl_3$ ). Die weitere Hydrolyse der Säure (3) verlief nur bis (7), Ausbeute 80 %, Fp = 133–134 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +5^\circ$  (c = 1 in  $CH_3OH$ ). Die glykosidische Bindung ist gegen 5 N HCl stabil. Reduktion des Esters (4) mit  $LiAlH_4$  in Tetrahydrofuran (1,5 Std., Rückfluß) gab den Alkohol (8) mit 74 % Ausbeute, Fp = 140–142 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$  (c = 1 in  $CHCl_3$ ).

Eingegangen am 28. November 1967 [Z 681]

[\*] Dr. W. Meyer zu Reckendorf und U. Kamprath-Scholtz, cand. pharm. U. Kamprath-Scholtz, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität 44 Münster, Hittorfstraße 58–62

- [1] L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. 7, 1 (1966).  
 [2] N. K. Richtmyer in R. L. Whistler u. M. L. Wolfrom: Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York, London 1962, Bd. I, S. 106.  
 [3] W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).  
 [4] Herrn Dr. J. C. Jochims, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-Spektren.  
 [5] Die dadurch wahrscheinlich gemachte *manno*-Konfiguration wird bestätigt durch Vergleich mit (1) (H-1:  $\delta = 5,0$  ppm, Dublett,  $J_{1,2} \approx 2,5$  Hz) und dem entsprechenden *manno*-Epoxid (H-1:  $\delta = 4,9$  ppm, Singulett), welches mit (4) analoger Konfiguration ebenfalls keine Kopplung zwischen H-1 und H-2 zeigt.  
 [6] J. Weinstock, J. org. Chemistry 26, 3511 (1961).

## Passivierung von Raney-Nickel durch Nitrile. — Hydrierung in saurer Lösung

Von P. Tinapp<sup>[\*]</sup>

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Möglichkeiten der Nitrilhydrierung bei verschiedenen pH-Werten wurde festgestellt, daß die Auflösung von Raney-Nickel in verdünnten, nicht oxidierenden Mineralsäuren durch Zusatz eines Nitrils unterbunden werden kann. Die Aktivität des Raney-Nickels bleibt in diesem stark sauren Medium erhalten. Entgegen der bisherigen Annahme sind also Hydrierungen mit Raney-Nickel in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren grundsätzlich möglich.

### Arbeitsvorschrift:

51,5 g (0,5 mol) Benzonitril wurden in einer Mischung aus 180 ml Tetrahydrofuran, 20 ml Wasser und 50 g Schwefelsäure (96-proz.) gelöst und nach Zugabe von ca. 10 g Raney-Nickel bei Raumtemperatur unter Normaldruck hydriert. Nach ca. 5 Std. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Das Gemisch wurde, ohne vom Katalysator abzufiltrieren, in ca. 600 ml Wasser gegossen und der entstandene Benzaldehyd

Tabelle 1. Passivierung von Raney-Nickel durch Nitrile: 1 g Raney-Nickel wurde in 25 ml einer 25-proz. wäßrig-äthanolischen Schwefelsäure suspendiert und das Nitril solange zugetropft, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte. Der für Benzonitril gefundene Wert wurde gleich 1 gesetzt, die Werte der anderen Nitrile wurden unter Berücksichtigung der Molekulargewichte darauf bezogen.

Nitril	Nitrilaktivität bezogen auf Benzonitril = 1 (Mittelwert)
Zimtsäurenitril	0,7
Acrylnitril	1,03
m-Tolunitril	1,1
o-Tolunitril	1,18
n-Hexylcyanid	1,69
Acetonitril	1,75
Benzylcyanid	1,34