

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 Fisica 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 ablauenden 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 Gashase (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 $\leq 10^{-9}$ 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 ⁺	$2,3 \times 10^4$
N ₂ H ⁺	$5,0 \times 10^3$	N ₃ H ⁺	2,5	NH ₄ ⁺	$1,0 \times 10^6$
N ₂ H ₂ ⁺	$3,5 \times 10^1$	N ₃ H ₂ ⁺	6,5	NH ₄ ⁺ ·NH ₃	$2,85 \times 10^3$
N ₂ H ₃ ⁺	$1,0 \times 10^2$				
N ₂ H ₄ ⁺	$1,0 \times 10^1$	N ₃ H ₄ ⁺	1,5	N ₄ ⁺	1,2
N ₂ H ₅ ⁺	$3,3 \times 10^1$	N ₃ H ₅ ⁺	1,0	N ₄ H ⁺	1,0
FeN ₂ H _n ⁺ n=1,..,6	1,0-10,0	FeN ₃ H _n ⁺ n=0,1,..,9	1,0-10,0	FeN ₄ H _n ⁺ 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 Muttermolekül, 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 Eigendissociation 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 Assoziate 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 Metallooberfläche 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 = $\frac{140}{1}$ [a]		Intensität Masse 28 = $\frac{15}{1}$		Intensität Masse 29 = $\frac{1}{1}$	

[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.

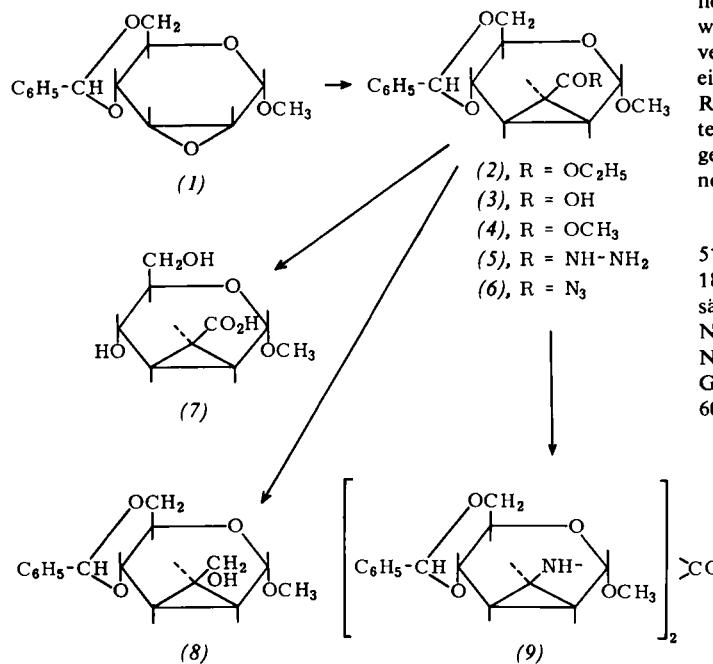
- [2] W. A. Schmidt, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962; Z. Naturforsch. 19a, 318 (1964).
 [3] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959).
 [4] V. I. Shvachko, Ya. M. Fogel u. V. Ya. Kolot, Kinetics and Catalysis 7, 734 (1966).
 [5] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905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

Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-(2-hydroxyäthyliden)- α -D-mannopyranosid, einem Cyclopropanzucker

Von W. Meyer zu Reckendorf und U. Kamprath-Scholtz^[*]

Die von Horner^[1] 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)^[2] mit Diäthoxyphosphorylessigsäure-äthylester^[3], $(C_2H_5O)_2PO-CH_2COOC_2H_5$, 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, $F_p = 191-192$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +57$ ° (c = 1 in $CHCl_3$). Veresterung mit Diazomethan ergab den Methyl-Ester (4), Ausbeute >90 %, $F_p = 164-166$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +57$ ° (c = 1 in $CHCl_3$). Die angegebene Konfiguration folgte aus dem NMR-Spektrum^[4] (100 MHz, in $CDCl_3$, ppm gegen TMS): H-1: $\delta = 4,83$ (Singulett, $J_{1,2} = 0$ Hz); 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; $F_p = 236-238$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +42$ ° (c = 1 in $CHCl_3/10\% CH_3OH$). Reaktion von (3) mit Chlorameisensäureester/Triäthylamin/ NaN_3 ^[6] lieferte das Azid (6), Ausbeute 85 %, $F_p = 100-101$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +52$ ° (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; $F_p = 241-245$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +59,5$ ° (c = 1 in $CHCl_3$). Die weitere Hydrolyse der Säure (3) verlief nur bis (7), Ausbeute 80 %, $F_p = 133-134$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +5$ ° (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, $F_p = 140-142$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +72$ ° (c = 1 in $CHCl_3$).

Eingegangen am 28. November 1967 [Z 681]

[*] Dr. W. Meyer zu Reckendorf und
 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^[*]

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Möglichkeiten der Nitrilydrierung 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 zugeropft, 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