

## Über eine neue Methode zur Abschätzung thermodynamischer Eigenschaften kristallisierter Substanzen: Alkalihalogenide und -hydride (NaCl-System)

Von J. Bousquet, J. Cl. David (Vortr.), M. Diot und A. Guillon<sup>[\*]</sup>

Die Abhängigkeit folgender thermodynamischer Größen (bezogen auf den Standardzustand) vom Molvolumen wurde untersucht: Gitterenergie, Bildungsenthalpie, Bildungsentropie (1. Elemente im idealen monoatomigen Gaszustand; 2. Alkali-Elemente im Standardzustand, Halogene im Gaszustand) und freie Bildungsenergie. Es ergeben sich lineare Funktionen vom Logarithmus des Molvolumens; die repräsentativen Geraden sind im allgemeinen charakteristisch für das jeweilige Kation.

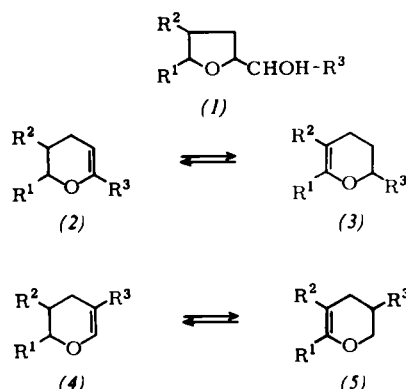
Bei den Alkalihydriden, die im NaCl-System kristallisieren, liegen die repräsentativen Punkte deutlich außerhalb dieser Geraden, und es wird angenommen, daß die Hydride als  $M^+(M_2H_3)^-$  trimer vorliegen. Unter solchen Voraussetzungen ist es möglich, die experimentell gewonnenen Daten der thermodynamischen Größen zu vervollständigen. Die Übereinstimmung mit früheren Analogieabschätzungen ist sehr gut.

[\*] Prof. J. Bousquet, Dr. J. Cl. David, Dr. M. Diot und Dr. A. Guillon  
Laboratoire de Chimie Minérale de I.N.S.A.  
F-69 Villeurbanne, 20 Avenue Albert Einstein (Frankreich)

## Katalytische Eliminierungs- und Isomerisierungsreaktionen von O-Heterocyclen

Von G. Descotes<sup>[\*]</sup>

Mechanismus und Stereochemie der Ringerweiterung von  $\alpha$ -Alkylfurfurylalkoholen (1) werden bestimmt durch Anzahl, Stellung und sterische Verhältnisse der Substituenten. Das als Zwischenprodukt an Aluminiumoxid adsorbierte Kation (mit der positiven Ladung an einem C-Atom) erleidet im allgemeinen Heterolyse der CO-Bindung. Bei sterisch weniger gehinderten Konformationen, die *trans*-Eliminierung begünstigen, tritt jedoch CC-Spaltung auf. Heterolyse von *threo*-(1) ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 \neq H$ ) folgt ausschließlich letzterem Prinzip und führt zu Dihydropyranen (2) und (3) sowie (4) und (5).



Die Isomerisierungen (2)  $\rightleftharpoons$  (3) und (4)  $\rightleftharpoons$  (5) beruhen auf komplexen intra- und intermolekularen Übergängen von Hydrid-Ionen, die behindert werden, wenn die Substituenten voluminös sind oder in *cis*-Stellung zur hydroxylierten Kette stehen.

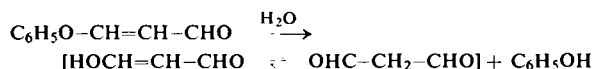
Analoge Isomerisierungsreaktionen lassen sich auch bei Tetrahydropyranen beobachten.

[\*] Dr. G. Descotes  
Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique II  
Lyon, 43 Boulevard du 11 Novembre (Frankreich)

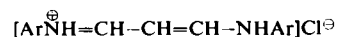
## Über einige Eigenschaften von $\beta$ -Phenoxy-acrolein

Von R. Gelin (Vortr.) und D. Makula<sup>[\*]</sup>

$\beta$ -Phenoxyacrolein ist eine stabile Ausgangsverbindung für Malonaldehyd:

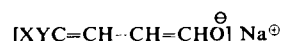


Mit Hydrochloriden primärer aromatischer Amine entstehen quantitativ die Hydrochloride der entsprechenden Imino-enamine



Mit Alkoholen und einem Katalysator erhält man Diacetale des Malonaldehyds (1,1,3,3-Tetraalkoxy-propane).

Andere nucleophile Partner (Organomagnesiumverbindungen, sekundäre Amine und Na-Derivate von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen) reagieren unter Addition-Elimination. Mit Organomagnesiumverbindungen entstehen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, die Na-Derivate von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen bilden quantitativ Dienolate



[\*] Dr. R. Gelin und Dr. D. Makula  
Institut National des Sciences Appliquées  
F-69 Villeurbanne, 20 Avenue Albert Einstein (Frankreich)

## Mikrokalorimetrische Untersuchung heterogener katalytischer Reaktionen

Von P. C. Gravelle<sup>[\*]</sup>

Im Verlauf einer katalytischen Reaktion wird wenigstens ein Reaktionspartner an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Die adsorbierte Spezies beteiligt sich dann an Oberflächenreaktionen, und die Endstufe des Reaktionsablaufes ist die Desorption der Reaktionsprodukte. Alle Teilvorgänge liefern oder verbrauchen Energie und können so direkt kalorimetrisch verfolgt werden.

Es wird eine Apparatur zur Messung der Adsorptionswärme sehr kleiner Gasmengen beschrieben. Die Kurve der Abhängigkeit der differentiellen Adsorptionswärme vom Besetzungsgrad der Oberfläche ist bei gegebener Temperatur charakteristisch einerseits für das adsorbierte Gas und andererseits für das feste Adsorbens. Die Änderung der Oberflächenaktivität eines Katalysators gegenüber einem Gas, besonders bei Variation der Adsorptionstemperatur und der Oberflächenstruktur, wird kalorimetrisch evident, ebenso Chemisorptionsvorgänge und Reaktionen an der Oberfläche. Die kalorimetrischen Ergebnisse werden über thermochemische Kreisprozesse verfeinert und Reaktionsmechanismen sowie kinetische Aussagen daraus abgeleitet.

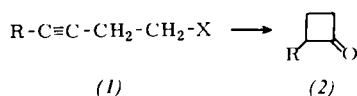
[\*] Dr. P. C. Gravelle  
Institut de Recherches sur la Catalyse  
F-69 Villeurbanne, 24 Passage Billon (Frankreich)

## Umlagerungen von Acetylenverbindungen zu kleinen Ringen

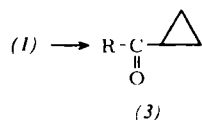
Von M. Hanack (Vortr.), J. Herterich, V. Vögtl und H. Ehrhardt<sup>[\*]</sup>

Die CC-Dreifachbindung zeigt eine unerwartet hohe Bereitschaft, sich an Carboniumionenreaktionen zu beteiligen, wodurch neuartige Synthesen kleiner Ringe möglich sind. Werden Acetylderivate der Struktur (1) ( $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$ ;  $X = m-OSO_2C_6H_4NO_2$ ) in Lösungsmitteln hoher

Ionisierungsstärke (z.B. Ameisensäure oder Trifluoressigsäure) solvolysiert, so tritt eine vollständige Umlagerung zu 2-Alkyl-cyclobutanonen (2) ein.



Durch Änderung der Reaktionsbedingungen kann die Umlagerung in eine andere Richtung geleitet werden: solvolysiert man (1) unter Zusatz katalytischer Mengen Hg-Salze, so werden überwiegend Cyclopropylketone (3) isoliert:



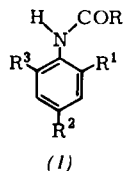
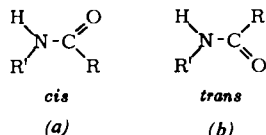
(1) (R = H) wird nicht mehr ausschließlich unter Cyclisierung solvolysiert: neben den Cyclobutanonen werden die strukturellen Ester gebildet.

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Hanack, Dr. I. Herterich, V. Vött und H. Ehrhardt  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

### Cis-trans-Isomerie bei N-monosubstituierten Amidinen

Von H. Kessler[\*]

N-monosubstituierte Amide liegen vorwiegend in der trans-Form (b) vor<sup>[1]</sup>. Die cis-Form (a) ist am Gleichgewicht nur zu < 1% beteiligt (die Aktivierungsenergie der Gleichgewichtseinstellung (a) ⇌ (b) beträgt ca. 15–23 kcal/mol). Lediglich in Formamiden (R=H) ist (a) bevorzugt.



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
oder t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Die Lage des Gleichgewichts und die Höhe der Aktivierungsbarriere (a) ⇌ (b) wurde an kernsubstituierten Aniliden NMR-spektrometrisch untersucht. Im Unterschied zu Acetanilid (R = CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H) findet man in ortho-substituierten Acetaniliden erhebliche Mengen (a)<sup>[2]</sup>; der Anteil von (a) wächst mit der Größe der ortho-Substituenten (für 2,4,6-Tri-tert.-butyl-acetanilid ist im Gleichgewicht (a):(b) = 45:55).

Gleichzeitig steigt mit zunehmender sterischer Hinderung die freie Aktivierungsenthalpie der Gleichgewichtseinstellung. Sie reicht im Falle des Tri-tert.-butyl-acetanilides mit 24 kcal/mol aus, um (a) und (b) durch Dünnschichtchromatographie bei 0°C in Substanz zu isolieren und damit erstmals cis- und trans-Form eines N-monosubstituierten Amides zu trennen.

Bei Vergrößerung der Reste R (von H bis t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) wird der Anteil von (a) immer kleiner.

Die beobachteten Effekte werden mit einer Verdrehung der Benzolring- und der Amidbindungsebene durch die ortho-Substituenten erklärt. In der verdrehten Form ist der sterische Einfluß des Phenylrings vermindert.

[\*] Dr. H. Kessler  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] L. A. La Planché u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 86, 337 (1964); I. D. Rae, Canad. J. Chem. 44, 1334 (1967).  
[2] H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).

### Polarimetrische Untersuchung einfacher und gemischter Metall-Aminosäure-Komplexe

Von M. R. Pâris (Vortr.) und M. Petit-Ramel[\*]

Wenn ein optisch aktiver Ligand von einem Metallion koordiniert wird, ändert sich das optische Drehvermögen. Die spezifische Drehung einer Spezies ist eine additive Eigenschaft (in gleicher Weise wie z.B. die Absorption). Die pH-Abhängigkeit des Drehvermögens erlaubt die Bestimmung der Stabilitätskonstanten und der spezifischen Drehung jedes aufeinanderfolgend gebildeten Komplexes. Dazu werden pH-Wert und Drehung von Lösungen (HClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> mit konstanter Ionenstärke 0,5), die ursprünglich das Metallion und den (die) Komplexbildner enthalten, im Verlauf fortschreitender Neutralisation mit NaOH simultan gemessen. Zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten und der spezifischen Drehung wurden erstmals in der Polarimetrie angewendet: die graphische Methode nach Fronaeus-Yatsimirskii und die Methode der kleinsten Quadrate. Untersucht wurden bisher die einfachen Komplexe von Cu, Zn, Cd und Ni mit D-Alanin, D-Valin und L-Prolin sowie gemischte Komplexe von Cu mit den genannten Aminosäuren und Glycin, das kein Drehvermögen aufweist.

[\*] Dr. M. R. Pâris und M. Petit-Ramel  
Chaire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
F-69 Villeurbanne, 43 Boulevard du 11 Novembre (Frankreich)

### Spezifische Fragmentierung von Cyclohexadienonen

Von A. Rieker[\*]

Aliphatische para-Chinoläther vom Typ (1) zerfallen bei der Pyrolyse, bei der Säurespaltung und im Massenspektrometer in Isobutylen, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol (3) und para-Hydroxy-phenyläther (2) als Hauptprodukte der Reaktion. Aromatische para-Chinoläther der Art (4)

