

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^[*]

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.

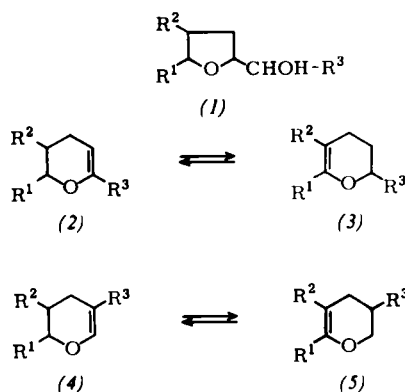
Bei den Alkalihydriden, die im NaCl-System kristallisieren, liegen die repräsentativen Punkte deutlich außerhalb dieser Geraden, und es wird angenommen, daß die Hydride als $M^+(M_2H_3)^-$ trimer vorliegen. Unter solchen Voraussetzungen ist es möglich, die experimentell gewonnenen Daten der thermodynamischen 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^[*]

Mechanismus und Stereochemie der Ringerweiterung von α -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.

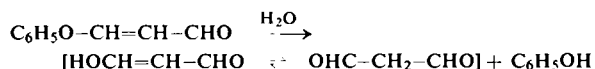
Analoge Isomerisierungsreaktionen lassen sich auch bei Tetrahydropyranen beobachten.

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

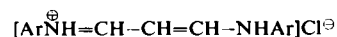
Über einige Eigenschaften von β -Phenoxy-acrolein

Von R. Gelin (Vortr.) und D. Makula^[*]

β -Phenoxyacrolein ist eine stabile Ausgangsverbindung für Malonaldehyd:

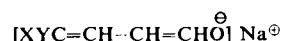


Mit Hydrochloriden primärer aromatischer Amine entstehen quantitativ die Hydrochloride der entsprechenden Imino-enamine



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 α,β -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^[*]

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^[*]

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