

## Über den Mechanismus von Eliminierungen an festen Katalysatoren

Von H. Noller<sup>[\*]</sup>

Untersuchungen wurden mit substituierten C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanen zwischen 100 und 400 °C statisch und dynamisch insbesondere mit mikrokatalytischen Methoden durchgeführt. Katalysatoren sind Salze und Oxide; Metalle sind unwirksam. Erdalkalisalze haben, sicherlich wegen der höheren Kationenladung, viel größere Wirkung als Alkalisalze. Die Aktivität der Kationen gleicher Ladung steigt mit abnehmendem Radius. Die Aktivität der Anionen folgt in etwa der Basizität.

Die Reaktivität nimmt in der Substituentenreihe Cl, Br, OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ab. Methyl- und insbesondere Phenyl-Substitution an C<sub>α</sub> erhöht die Reaktivität beträchtlich. Methyl-Substitution an C<sub>β</sub> ist ohne Einfluß, nicht aber Phenyl-Substitution. An C<sub>α</sub> eingeführtes D bleibt im Molekül (was β-Eliminierung beweist), wenn auch vielleicht nicht immer an C<sub>α</sub>. Der sekundäre kinetische Isotopieeffekt ist, wenn überhaupt vorhanden, < 5 %.

Man findet stets erste Ordnung nach dem Reaktanten. Kinetisch kann nicht zwischen E1 und E2 unterschieden werden, wohl aber durch die Primärproduktverteilung. An Erdalkalisalzen sind die Primärprodukte aus 1-Halogeenbutan (X = Cl, Br) gleich denen aus 2-Halogeenbutan: stets überwiegen die 2-Butene weit (Saytzeff-Regel), und unter diesen im unteren Temperaturbereich häufig das (thermodynamisch weniger stabile) cis-2-Buten. Dies wird durch einen über das gleiche 2-Butylcarbonium-Ion führenden E1-Mechanismus gedeutet. Li-Salze sind hochselektiv: mit 2-Halogeenbutan für cis-2-Buten, mit 1-Halogeenbutan für 1-Buten.

Die Stereoselektivität der Katalysatoren folgt aus dem cis/trans-Verhältnis der 2-Halogeen-2-butene, die aus der meso- und DL-Form von 2,3-Dihalogeenbutan entstehen. Die nach abnehmender Stereoselektivität geordnete Reihe von Katalysatoren KBO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> überdeckt das gesamte Gebiet von fast vollständiger Stereoselektivität (KBO<sub>2</sub>: cis/trans aus meso = 97/3, aus DL = 9/91, bei 250 °C), d.h. trans-Eliminierung, bis zu verschwindender Stereoselektivität (CaCl<sub>2</sub>: cis/trans aus meso = cis/trans aus DL = 17/83, bei 200 °C), d.h. reinem Carbonium-Ion-Mechanismus. Als Deutung bietet sich die relative Stärke der Wechselwirkung zwischen Kation und Halogen einerseits und Anion und H andererseits an. Sind die beiden Wechselwirkungen vergleichbar stark, so findet man E2. Ist die Wechselwirkung Kation-Halogen viel stärker, so findet man E1.

Mit steigender Temperatur nimmt die Stereoselektivität ab.

[GDCh-Ortsverband Köln, am 24. November 1967] [VB 116]

[\*] Prof. Dr. H. Noller

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule  
3 Hannover, Callinstraße 46

## Thermokinetische Messungen

Von F. Becker<sup>[\*]</sup>

Das Prinzip thermokinetischer Messungen besteht darin, den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion anhand ihrer Wärmeerzeugung zu verfolgen. Abgesehen davon, daß man neben der Geschwindigkeitskonstanten auch die Reaktionswärme als Meßergebnis erhält, bietet diese Methode den Vorteil, während des Reaktionsablaufes die Reaktionsleistung dQ<sub>R</sub>/dt als Funktion der Reaktionswärme Q<sub>R</sub> registrieren zu können – und damit die kinetischen Zeitgesetze unmittelbar in ihrer einfacheren differentiellen Form auszuwerten.

Im Falle der Reaktion 1. Ordnung stellt die Funktion dQ<sub>R</sub>/dt = f(Q<sub>R</sub>) eine Gerade mit der Steigung k<sub>1</sub> dar; aus dem Abszissenabschnitt kann die Reaktionswärme bei vollständigem Umsatz abgelesen werden. Bei einer Reaktion 2. Ordnung mit gleichen Ausgangskonzentrationen gelangt man zu einem ebenso einfach auswertbaren geradlinigen Kurvenverlauf, wenn man die Funktion [dQ<sub>R</sub>/dt]<sup>1/2</sup> = f(Q<sub>R</sub>) registriert.

Zur experimentellen Realisierung dieses Meßprinzips wurden zwei Wege beschritten. Der erste ist die isotherme Kalorimetrie mit geregelter Peltier-Kühlung, bei welcher durch Steuerung des Kühlstroms einer mit dem Reaktionsgefäß im thermischen Kontakt stehenden Halbleiter-Peltier-Batterie eine der Reaktionsleistung in jedem Augenblick äquivalente Kühlleistung erzeugt wird, so daß das Kalorimeter seine Ausgangstemperatur unverändert beibehält. Meßsignal ist eine dem Kühlstrom ik proportionale Spannung, die als Funktion des von einem elektronischen Integrator gebildeten Integrals  $\int ik \, dt$  mit einem Zweikoordinatenschreiber registriert wird. Die zweite Methode ist die „quasi-isotherme“ Wärmeflußkalorimetrie. Hier wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Kalorimeter und Thermostatenlauf, welche dem Wärmefluß dQ/dt proportional ist, als Meßsignal benutzt und vom Schreiber wieder unter Benutzung eines elektronischen Integrators und gegebenenfalls eines radizierenden Funktionsgebers – eine dQ/dt = f(Q) analoge Funktion aufgezeichnet. Durch hinreichend großen Wärmefluß wird dafür gesorgt, daß ΔT < 0,05 ° bleibt, so daß die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vernachlässigt werden darf. Theoretisch wird untersucht, unter welchen Bedingungen die Beziehung zwischen Wärmefluß dQ/dt und insgesamt abgeführter Wärme Q die gleiche mathematische Form annimmt wie das thermokinetische Zettgesetz dQ<sub>R</sub>/dt = f(Q<sub>R</sub>).

An Reaktionsbeispielen wird gezeigt, daß mit diesen Methoden Geschwindigkeitskonstanten auf ± 1 % und Reaktionsenthalpien auf ± 2 % genau erhalten werden können, wobei man mit 25 ml einer 0,02–0,04-molaren Lösung der Reaktanten auskommt und die Versuchsdauer 5–10 min beträgt.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 28. November 1967] [VB 120]

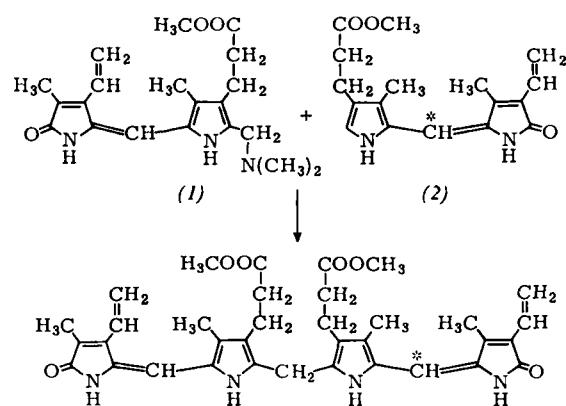
[\*] Prof. Dr. F. Becker

Institut für physikalische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 15

## Synthesen in der Pyrrolon- und Pyrrolreihe<sup>[\*\*]</sup>

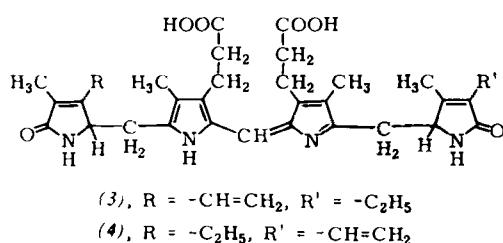
Von H. Plieninger<sup>[\*]</sup>

Der entscheidende Schritt einer neuen ergiebigen Bilirubinsynthese ist die Verknüpfung einer Mannich-Base vom Typ (1) mit einem Oxidopyrromethen vom Typ (2) unter der Einwirkung von Acetylendicarbonsäureester<sup>[1]</sup> (im Formelschema

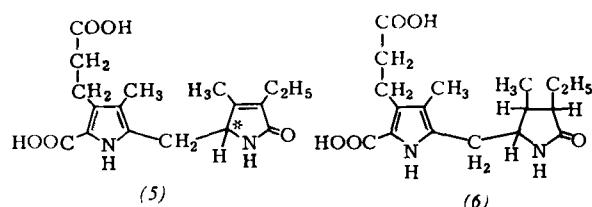


ist Bilirubin-dimethylester eingezeichnet). Die Reaktion eignet sich ganz allgemein zur Darstellung unsymmetrischer Biladiene, z.B. Mesobilirubin.

Durch Verwendung einer an der Methinbrücke  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindung (2) (Sternchen) kann man radioaktives Bilirubin leicht gewinnen.



Weiter wird die Synthese zweier vinylsubstituierter Urobiline (3) und (4) beschrieben. Verbindungen dieses Typs werden in optisch aktiver Form nach Behandlung mit Antibiotika in den Faeces ausgeschieden.



Erstmalig gelang die Trennung von Pyrrolon- und Pyrrolodionderivaten (5) bzw. (6) in ihre optischen Isomeren. Die Verbindungen sollen zur Synthese optisch aktiver Urobiline und Stercobiline verwendet werden.

[GDCh-Ortsverband München,  
am 14. November 1967] [VB 127]

[\*] Prof. Dr. H. Plieninger  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[\*\*] Die Untersuchungen wurden von den Herren F. El-Barkawi,  
Dr. U. Lerch, Dr. R. Steinsträßer, U. Oswalt, J. Ruppert und A.  
Tapia ausgeführt.

[1] E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 1952 (1964).

### Molekulares Verhalten in hohen elektrischen Feldern und an Grenzflächen

Von J. H. Block [\*]

In extrem hohen elektrischen Feldern ( $> 10^7 \text{ V/cm}$ ) werden Moleküle so stark polarisiert, daß ein Elektron heraustritt und ein Ion entsteht. Dieser Prozeß der Feldionisation wird ausgenutzt, um mittels massenspektroskopischer Analysentechnik molekulares Verhalten in hohen elektrischen Feldern zu untersuchen.

Diese hohen Felder lassen sich nur an Grenzflächen erzeugen, wie etwa im Feldionenmikroskop von E. W. Müller. Die Feldionen-Massenspektrometrie kann daher auch zum Studium gewisser Grenzflächenreaktionen dienen.

Die bei Feldstärken von  $10^6$  bis  $10^7 \text{ V/cm}$  in Molekülen induzierten Energien bewirken eine beachtliche Veränderung im chemischen Verhalten insbesondere polarer Substanzen. Beispielsweise werden Assoziationsreaktionen von Dipol-Molekülen feldabhängig. Diese Abhängigkeiten lassen sich durch Feldimpulsmethoden nachweisen. Dabei wird zunächst ein

elektrisches Feld ( $< 10^7 \text{ V/cm}$ ) zum Einstellen eines Zustandes erzeugt. Durch einen kurzeitigen Impuls wird dieser Zustand ionisiert und direkt im Massenspektrometer analysiert. So läßt sich zeigen, daß vom  $\text{HCOOH}$ -Molekül, bei dem das polare Monomere in die dipolare dimere Form assoziiert, in hohen elektrischen Feldern die monomere Form stabilisiert wird.

Feldimpulsmethoden, verbunden mit direkter massenspektrometrischer Analyse der entstehenden Ionen, ermöglichen auch kinetische Studien von Oberflächenreaktionen. Durch Variation der Pulsfolge von 1 sec auf  $10^{-5}$  sec können Reaktionsprodukte von Oberflächenreaktionen analysiert werden, die sich innerhalb dieser Zeiten gebildet haben. Für die heterogene Katalyse stellt dieses Verfahren eine sehr direkte Untersuchungsmethode dar, deren Verständnis lediglich durch feldinduzierte Vorgänge erschwert wird.

Von besonderem Interesse sind die durch Feldionisation erzeugten Molekülionen, die wegen ihrer geringen energetischen Anregung ihr arteiges chemisches Verhalten sehr eindrucksvoll demonstrieren.

[GDCh-Ortsverband Hannover,  
am 9. November 1967]

[VB 112]

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. H. Block  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
1 Berlin 33 (Dahlem), Faradayweg 4–6

### Neuere Ergebnisse zur Kristallchemie polynärer Oxide

Von E. Kordes [\*]

Nicht nur bei komplizierten, sondern auch bei einfachen Gittern wird vielfach eine überraschende Toleranz gegen isomorphen Ersatz der Kationen durch andere positive Ionen sogar verschiedener Wertigkeit beobachtet. Schon 1935 konnte kontinuierliche Mischkristallbildung zwischen  $\text{MgO}$ ,  $\text{LiFeO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ <sup>[1]</sup> (alle drei mit NaCl-Struktur), in neuerer Zeit auch von  $\text{MgO}$  oder  $\text{NiO}$  und  $\text{LiFeO}_2$  (alle mit NaCl-Struktur) mit dem rhomboedrischen  $\text{LiCrO}_2$  (deformierte NaCl-Struktur mit geregelter Kationen-Verteilung<sup>[2]</sup>) nachgewiesen werden, ebenso zwischen  $\text{MgO}$  und  $\text{LiVO}_2$  (isotyp mit  $\text{LiCrO}_2$ ). Bekannt sind auch die mit  $\text{MgO}$  isotypen kubischen Verbindungen  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{TaO}_4$ . Diese beiden Mischoxide geben wiederum kontinuierliche Mischkristallreihen mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  und  $\text{LiFeO}_2$ . Hier handelt es sich also um den gekoppelten isomorphen Ersatz von  $(\text{Li}^+)_9(\text{M}^{5+})_3$  durch  $(\text{Mg}^{2+})_{12}$  oder  $(\text{Li}^+)_8(\text{Ti}^{4+})_4$  oder  $(\text{Li}^+)_6(\text{Fe}^{3+})_6$ .

Es wurden auch stabile homogene Mischkristalle der Gesamtzusammensetzung

$\text{Li}_{10}\text{MgFeIII}\text{TiIV}\text{MVM}'\text{VI}\text{O}_{15}$   
(M = Nb, Ta; M' = W, Mo)

mit NaCl-Struktur hergestellt.

Das ebenfalls einfache oxidische Spinellgitter zeigt eine ähnliche Toleranz gegen Kationensubstitution. Der Alkali-Spinell  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  läßt sich vom sehr ähnlichen Spinell  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$  durch den Ersatz  $2 \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+\text{Al}^{3+}$  herleiten; entsprechendes gilt für den analogen Spinell  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Überraschenderweise gibt  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  mit dem nicht isotypen rhomboedrischen  $\text{LiCrO}_2$  oder  $\text{Li}_4\text{Cr}_4\text{O}_8$  (deformierte NaCl-Struktur) eine kontinuierliche Mischkristallreihe: im Spinellgitter des  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  werden überschüssige Kationen untergebracht.

Auch  $\text{Cu}^{I}$ -Ionen können in Spinelle eingebaut werden.  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  und  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  geben z.B. eine lückenlose Mischkristallreihe. In  $\text{LiIn}^{III}\text{Cr}_4^{III}\text{O}_8$  konnten 20 Mol-%  $\text{Li}^+$  durch  $\text{Cu}^{+}$  ersetzt werden.

$\text{Cu}_2\text{O}$  bildet auch mit den Oxiden der leichteren dreiwertigen Seltenerdmetalle Verbindungen. So wurden die neuen Misch-