

Über den Mechanismus von Eliminierungen an festen Katalysatoren

Von H. Noller^[*]

Untersuchungen wurden mit substituierten C₂- bis C₄-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, NH₂, C₆H₅ ab. Methyl- und insbesondere Phenyl-Substitution an C_α erhöht die Reaktivität beträchtlich. Methyl-Substitution an C_β ist ohne Einfluß, nicht aber Phenyl-Substitution. An C_α eingeführtes D bleibt im Molekül (was β-Eliminierung beweist), wenn auch vielleicht nicht immer an C_α. 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-Halogenbutan (X = Cl, Br) gleich denen aus 2-Halogenbutan: 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-Halogenbutan für *cis*-2-Buten, mit 1-Halogenbutan für 1-Buten.

Die Stereoselektivität der Katalysatoren folgt aus dem *cis/trans*-Verhältnis der 2-Halogen-2-butene, die aus der *meso*- und *DL*-Form von 2,3-Dihalogenbutan entstehen. Die nach abnehmender Stereoselektivität geordnete Reihe von Katalysatoren KBO₂, K₂CO₃, K₃PO₄, K₂SO₄, BaCO₃, Ca(BO₂)₂, Ba₃(PO₄)₂, CaCl₂ überdeckt das gesamte Gebiet von fast vollständiger Stereoselektivität (KBO₂: *cis/trans* aus *meso* = 97/3, aus *DL* = 9/91, bei 250 °C), d.h. *trans*-Eliminierung, bis zu verschwindender Stereoselektivität (CaCl₂: *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^[*]

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_R/dt als Funktion der Reaktionswärme Q_R registrieren zu können – und damit die kinetischen Zeitgesetze unmittelbar in ihrer einfacheren differentiellen Form auszuwerten.

Im Falle der Reaktion 1. Ordnung stellt die Funktion $dQ_R/dt = f(Q_R)$ eine Gerade mit der Steigung k_1 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 $[dQ_R/dt]^{1/2} = f(Q_R)$ 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 i_k proportionale Spannung, die als Funktion des von einem elektronischen Integrator gebildeten Integrals $\int i_k dt$ 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 Benützung eines elektronischen Integrators und gegebenenfalls eines radizierenden Funktionsgebers – eine $dQ/dt = f(Q)$ analoge Funktion aufgezeichnet. Durch hinreichend großen Wärmefluß wird dafür gesorgt, daß $\Delta T < 0,05^\circ$ 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 Zeitgesetz $dQ_R/dt = f(Q_R)$.

An Reaktionsbeispielen wird gezeigt, daß mit diesen Methoden Geschwindigkeitskonstanten auf $\pm 1\%$ und Reaktionsenthalpien auf $\pm 2\%$ 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^[**]

Von H. Plieninger^[*]

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

