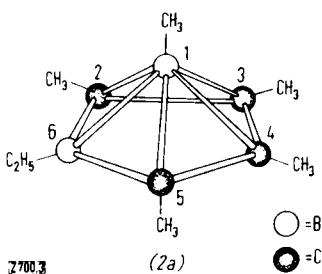
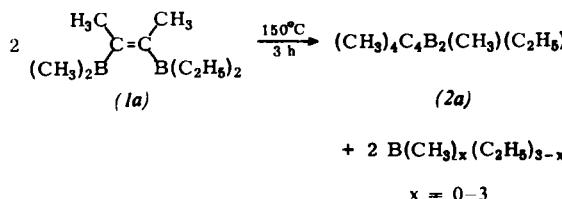


Alkan, Alken und Wasserstoff ($R > C_2H_5$, z.B. C_3H_7). Beide Reaktionen sind irreversibel.

Aus der *B*-Diäthyl-*B'*-dimethyl-*C,C'*-dimethyl-Verbindung (1a) ($\nu_{C=C}$: 1555 cm^{-1}) entsteht von den zwei möglichen isomeren Tetracarbahaboranen(6) die 1-Methyl-6-äthyl-Verbindung (2a) ($K_p = 93 \text{ }^{\circ}\text{C}/12 \text{ Torr}$) mit 90 % Ausbeute. Daneben erhält man geringe Mengen des 1,6-Dimethyl- und des 1,6-Diäthylderivats. Ringbildung zu (3) findet nicht statt.

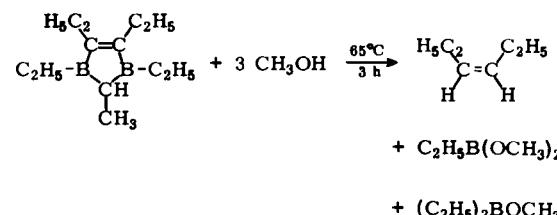


Im Gerüst von (2) bilden die vier C- und zwei B-Atome eine pentagonale Pyramide mit einem Boratom in der Spitze^[3]. Die Protonen der B-Alkylgruppen geben im ^1H -NMR-Spektrum Signale, deren τ -Werte für die Stellung der Substituenten charakteristisch sind: B(1)-CH₃: $\tau = 10,69$ (s); B(1)-C₂H₅: $\tau = 9,88$ (q, $J = 6,5$ Hz), $\tau = 9,36$ (t, $J = 6,5$ Hz); B(6)-CH₃: $\tau = 9,70$ (s); B(6)-C₂H₅: $\tau = 8,90$ (Methylen- und Methylpro-

tonen ergeben ein Signal). In den IR- und Ramanspektren findet man keine Absorptionsbanden für C=C-Bindungen.

Die Struktur von (3) ergibt sich aus den ^1H -NMR- und IR-Spektren im Verein mit der massenspektrometrischen Analyse; z.B. für 1,3,4,5-Tetraäthyl-2-methyl-1,3-diboracyclopent-4-en: ^1H -NMR-Signale der Gruppe $\text{CH}-\text{R}^3$: $\tau = 8,30$ (CH_2 , q, $J = 6,5$ Hz), $\text{R}^3 = \text{CH}_3$: $\tau = 8,80$ (d, $J = 6,5$ Hz); IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$: 1525 cm^{-1} ; Massenspektrum: Molekulargewicht 190 mit zwei Boratomen.

Die Verbindungen (2) und (3) unterscheiden sich chemisch beträchtlich. Im Gegensatz zu (2)^[3] wird (3) leicht durch Wasser, Alkohole oder Carbonsäuren solvolytiert. Die vollständige Alkoholyse führt unter Spaltung beider BC_{alkenyl}-Bindungen sowie einer BC_{alkyldien}-Bindung zu Alkoxyalkylboranen und den gleichen *cis*-Alkenen wie bei (1)^[1], z.B.:



Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 700]

[*] Dr. P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. Binger u. R. Köster, Tetrahedron Letters 1965, 1901.

[2] R. Köster, Angew. Chem. 75, 1079 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 174 (1964).

[3] P. Binger, Tetrahedron Letters 1966, 2675.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemisorption an Metallfilmen

Von G. Wedler^[*]

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse zwischen Adsorbens und Adsorpt^[**] wurden oft die Änderungen der physikalischen Eigenschaften dünner Metallfilme bei der Adsorption von Gasen herangezogen. Da die Eigenschaften – wie elektrische Leitfähigkeit oder Photoeffekt – von Aufdampffilmen bisweilen merklich verschieden sind von denen des kompakten Materials, setzt eine Deutung der Adsorptionseffekte die Kenntnis der Film-Eigenschaften voraus. Wir untersuchten Ni-Filme mit systematisch variiertem Dicke, die bei 77 K unter Ultrahochvakuumbedingungen mit ca. 10 Å/min aufgedampft und anschließend bei steigenden Temperaturen getempert worden waren.

Elektronenmikroskopische und Röntgenbeugungs-Messungen zeigen, daß die mit zunehmender Schichtdicke und Temperungstemperatur größer werdenden Kristalle plättchenför-

mig sind; die Kristallite sind vornehmlich mit der {111}-, in geringerem Maße mit der {100}-Ebene parallel zur Glasunterlage angeordnet^[1]. Das Ausmaß der Textur ist abhängig von den Herstellungsbedingungen. Die getemperten Filme stehen infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glasunterlage und Metallfilm unter Spannungen, die zu einer Verringerung des Abstandes der parallel zur Unterlage ausgerichteten Netzebenen führen. Mit Hilfe der Weglängentheorie lassen sich aus der Schichtdickenabhängigkeit des elektrischen Filmwiderstandes eine mittlere freie Weglänge l_0 der Leitungselektronen und ein spezifischer Widerstand ρ_0 für kompaktes Material ermitteln, das die gleiche Störstellendichte wie der Film hat. Aus l_0 , ρ_0 und der Analyse der Linienprofile der Röntgenreflexe erhält man übereinstimmende Angaben über die Zunahme des Ordnungsgrades der zunächst ungeordneten Filme mit steigender Temperungstemperatur.

Die Untersuchung der Schichtdicken- und Temperungsabhängigkeit des Elektronenaustrittspotentials ergibt, daß bei 77 K aufgedampfte, nicht getemperte Ni-Filme bis herab zu Schichtdicken von 40 Å das gleiche Austrittspotential $\Phi = 4,59$ V haben. Mit steigender Temperungstemperatur nimmt Φ zu – für dünne Filme stärker als für dicke – so daß bei 373 K getemperte Ni-Filme erst bei Dicken > 200 Å ein einheitliches Austrittspotential von 4,95 V aufweisen.

Für die Diskussion der Adsorptionseffekte ist es zweckmäßig, entweder ihre Abhängigkeit von der Dicke der Metallfilme

[1] Vgl. G. Wedler, Angew. Chem. 78, 827 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 848 (1966).

[*] Prof. Dr. G. Wedler
Institut für Physikalische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17
[**] Auf Empfehlung der IUPAC, Physical Chemistry Division, Commission on Colloid and Surface Chemistry sollen bei Adsorptionsvorgängen folgende Bezeichnungen verwendet werden: Adsorbens = adsorbierende Komponente, Adsorptiv = zu adsorbierende Komponente vor der Adsorption, Adsorpt = adsorbierte Komponente, Adsorbat = Komplex Adsorbens + Adsorpt.

zu studieren oder gleichzeitig andere Messungen durchzuführen, die thermodynamische Größen liefern.

So zeigt sich am Beispiel des Systems Ni/CO, daß die dort als Folge der Adsorption beobachtbare Widerstandserhöhung nicht, wie früher angenommen wurde, lediglich durch eine Änderung der Elektronenkonzentration oder durch eine Abnahme der effektiven Schichtdicke durch oberflächliche Verbindungsbindung gedeutet werden kann. Berücksichtigt man jedoch, daß als Folge der Änderung der Zahl der freien Elektronen sich auch ihre mittlere freie Weglänge ändern muß, so läßt sich die gemessene Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandserhöhung quantitativ richtig wiedergeben.

Aussagen über die verschiedenen, in einem System nebeneinander vorliegenden Spezies eines Adsorpts lassen sich gewinnen, wenn man Messungen des elektrischen Widerstandes, des Elektronenaustrittspotentials und der differentiellen Adsorptionswärme kombiniert und möglichst noch die Temperaturabhängigkeit untersucht. So konnte gezeigt werden, daß im System Ni/H₂ bei Gleichgewichtsdrucken <10⁻⁴ Torr bei 273 K kein molekular adsorbiert Wasserstoff (wie bei 77 K) vorliegt, daß aber mit einer zweiten atomar sorbierten Spezies zu rechnen ist.

[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 3. November 1967]

[VB 129]

Adsorptionskalorimetrie

Von S. Černý^[*]

Das Maß für die Stärke der Bindung von adsorbierten Partikeln auf festen Oberflächen ist die Dissoziationsenergie der Bindung. Die experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie ist jedoch schwierig, und darum wird gewöhnlich die Adsorptionsenergie, d.h. die Adsorptionswärme gemessen. Die Beziehung zwischen Bindungsenergie und Adsorptionsenergie ist eng aber nicht ganz einfach, da zum gesamten Energieeffekt nicht nur die Dissoziationsenergien der sich bildenden und spaltenden Bindungen beitragen, sondern auch die Änderungen der Freiheitsgrade des Systems und besonders die eventuelle Umgruppierung der Oberflächenatome des Adsorbens. Die Größe der Adsorptionswärme und ihre Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung ist für das Studium der Chemisorption und der heterogenen Katalyse äußerst wichtig. Dennoch gibt es wenig zuverlässige Daten von Adsorptionswärmern – einmal wegen dem zumeist unzureichend definierten kristallographischen Zustand der Oberfläche sowie ungenügender Angabe ihrer Kontamination, zum anderen liegt es an der Wärmebestimmung selbst.

Adsorptionswärmern können indirekt oder direkt gemessen werden. Die indirekten Methoden werten entweder Gleichgewichtsdaten (Adsorptionsisothermen, Retentionszeiten in der Gaschromatographie) oder kinetische Daten (thermische Desorption, Feldemissionsmikroskop) aus. Direkte, d.h. kalorimetrische Bestimmungen der Adsorptionswärme werden in adiabatisch, isotherm oder diatherm arbeitenden Kalorimetern ausgeführt. Die ersten beiden Kalorimetertypen werden nur für pulvelförmige Adsorbentien verwendet. Diatherm-Kalorimeter auch für Filme und Fäden.

Bei kleinen Temperaturdifferenzen wird der Wärmeübergang (durch Leitung oder durch Strahlung) zwischen Kalorimeter und Außenmantel durch das Newtonsche Gesetz beschrieben. In ausreichender Näherung gilt für alle diatherm arbeitenden Kalorimeter die einfache Tiansche Formel. Wenn die explizite Gleichung für die Kinetik des Adsorptionsvorganges zur Verfügung steht, kann eine Gleichung für den Zeitverlauf des Meßinstrumentausschlags eingeführt werden, welche zur Ermittlung der Adsorptionswärme wie auch für die Modellierung der kalorimetrischen Kurven in einem Analog-

rechner geeignet ist. Die Analogmodellierung bringt wertvolle Informationen über die Rolle der einzelnen Parameter des Kalorimeters und der kinetischen Parameter des Adsorptionsvorganges.

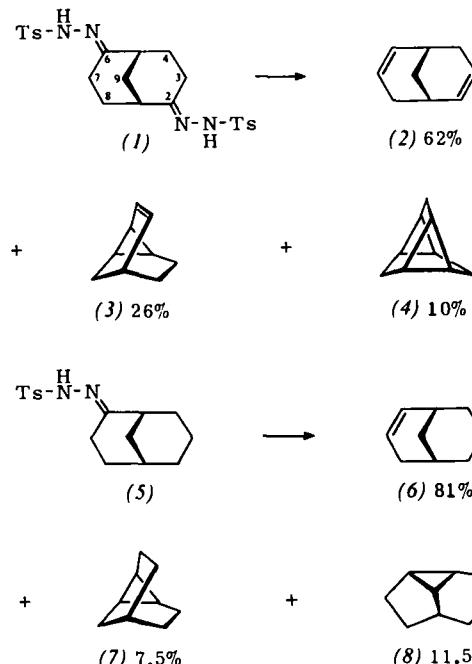
[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 17. November 1967]

[VB 130]

Asterane

Von H. Musso^[*]

Die Zersetzung des Bistosylhydrazons (1) mit Natriumglykolat in Glykol liefert als Hauptprodukt das 2,6-Dien (2), daneben den Tricyclus (3) und Triasteran (4); eine Einschiebung zur 9- oder von der 2- zur 4-Stellung in (1) wird dabei nicht beobachtet^[1]. Bei der analogen Reaktion des Monoketonederivates (5) isolierte dagegen H. Klusacek neben (6) und (7) auch Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan (8), das zu Bicyclo[3.3.1]nonan und Perhydroindan hydriert werden kann.



Eine neue Synthese des Triasterans (4) geht von dem durch Dienreaktion leicht zugänglichen 3-Cyclohexen-carbonsäureester aus, der mit Acetonitril zu (9) kondensiert wird. Schutz der Carbonylgruppe, Hydrid-Reduktion des Nitrils zum Amin und Spaltung des daraus gebildeten Nitrosoalkyl-harnstoffs führen zur Diazoverbindung (10), die sich mit Kupferpulver in Cyclohexan zum geschützten tricyclischen Keton (11) und zwei weiteren Produkten zersetzt. Das aus (11) erhältliche Keton liefert ein Tosylhydrazon (12), welches wieder mit Natriumglykolat/Glykol in ein Gemisch (6:4) aus (3) und (4) zerfällt (H. Klusacek).

Nach Versuchen von U. Biethan ist der aus Triasteranon mit LiAlH₄ dargestellte Alkohol (13) wenig beständig. Im kristallinen Zustand und in Pentan über Mg(ClO₄)₂ geht (13) in guten Ausbeuten in den Äther (17) über, in Wasser bei 50 °C glatt in den umgelagerten Alkohol (16).

Mit starken Basen verliert das Carboniumion (14) → (15) ein Proton zum Dien (18)^[2], das mit Tetracyanoäthylen in

[*] Prof. Dr. H. Musso

Abteilung für Chemie der Universität Bochum und
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

[2] U. Biethan, H. Klusacek u. H. Musso, Angew. Chem. 79, 152 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 176 (1967).

[*] Dr. S. Černý
Institut für Physikalische Chemie
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Praha 2, Máchaova 7 (CSSR)