

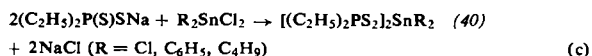
daß bei der Chemisorption von CO an Fe Elektronen des Metalls in Richtung zum CO beansprucht werden, daß der Alkali-Promotor, der dem System leicht Elektronen zur Verfügung stellt, die Bildung negativer CO-Adsorbate begünstigt, daß die Metall-Kohlenstoffbindung durch den Promotor verstärkt wird, daß die Chemisorption von H₂, die bei höherer als monomolekularer Belegung unter Elektronenabgabe an das Metall zu verlaufen scheint, durch den Promotor stark zurückgedrängt wird.

Es wurde versucht, hieraus die Konsequenzen für die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus für die Fischer-Tropsch-Synthese von *Storch*, *Golumbic* und *Anderson* zu ziehen, insbesondere bezüglich der Abbruchreaktionen. Die bekannte Tatsache, daß durch Alkali die Selektivität der Katalysatoren in Richtung auf einen höheren Anteil an Olefinen und sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen sowie auf ein höheres mittleres Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe verschoben wird, konnte zunächst qualitativ auf die elektronische Wechselwirkung zwischen Katalysatormetall, chemisorbierten Reaktanden und Alkalipromotor zurückgeführt werden.

Dipolmomente und magnetische Eigenschaften einiger Metallkomplexe der Dialkyl-dithiophosphinsäuren

W. Kuchen und A. Judat, Aachen

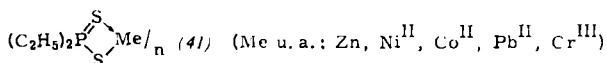
Bei der Umsetzung von Na-Diäthyl-dithiophosphinat mit SnCl₄ oder Diorgano-chlorstannanen in Benzol nach (c)



wurden die Komplexverbindungen (40) erhalten. Unter Annahme einer oktaedrischen Struktur (die Dichloroverbindung erwies sich in Dimethylformamid als Nichtelektrolyt) ist für (40) cis- oder trans-Form möglich.

Dipolmessungen ergaben für (40) beträchtliche Momente (Cl: 7,63, C₆H₅: 3,32, C₄H₉: 3,22 D) und lassen damit auf cis-Konfiguration schließen.

Ähnlich wie bei den Metallacetylacetonaten und anderen Innerkomplex-nichtelektrolyten wurden auch für (41) Dipolmomente zwischen 1,2 und 1,9 D gefunden. Es wird angenommen, daß die Verbindungen (41) ebenso wie die Metall-



acetylacetonate kein permanentes Dipolmoment besitzen und daß das beobachtete Moment, wie bei letzteren, auf eine anomal hohe Atompolarisation zurückzuführen ist. Berechnung von P_A aus P_M = P_O + P_E + P_A mit P_O = 0 zeigten, daß beim Pb- und Bi-Komplex die Atompolarisation mehr als 50 % der Elektronenpolarisation beträgt. Die P_A-Werte von (41) liegen mithin etwa in der gleichen Größenordnung wie die von *Coop* und *Sutton* (1938) für die Acetylacetonate ermittelten Atompolarisationen.

Magnetische Untersuchungen an (41) ergaben für den violetten Cr(III)-Komplex ein magnetisches Moment, das fast genau dem für 3 ungepaarte Elektronen berechneten Wert von 3,87 B.M. entsprach sowie eine Curie-Weiss-Konstante Θ von nur wenigen Graden. Für den smaragdgrünen Co(II)-Komplex wurde μ = 4,82 B.M. und Θ = ca. -49° gefunden. Aus diesem Befund und unter Zugrundelegung der Koordinationszahl 4 für den in Benzol monomer löslichen Komplex ergibt sich für diesen eine tetraedrische Struktur. Der blauviolette Ni(II)-Komplex ist diamagnetisch und bildet mit Pyridin und Thiophen [(C₂H₅)₂PS₂]₂NiPy₂, hellgrün bzw. [(C₂H₅)₂PS₂]₂Ni(C₄H₄S)₂, indigoblau. Beide Addukte sind äußerst labil und bilden an der Luft schnell den Ausgangskomplex zurück. Mit trockenem NH₃ reagiert der Ni-Komplex unter Aufnahme von 6 NH₃ zum fliederfarbenen [Ni(NH₃)₆] [(C₂H₅)₂PS₂]₂.

Die Anwendung des elektronischen Analogrechners in der Reaktionskinetik

H. Langemann, Berlin

Ausgehend vom Prinzip und der Konstruktion des elektronischen Analogrechners wurden seine Anwendungsmöglichkeiten für den Chemiker, insbesondere zur Lösung der gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungssysteme komplizierter Reaktionsmechanismen, aufgezeigt. Seine Fähigkeit, nach geeigneter Programmierung und Normierung die Reaktionsgeschwindigkeiten, Konzentrationen, Umsätze und Ausbeuten der Reaktionspartner sowie die Molekulargewichtsverteilungen homologer Reaktionsprodukte in einem System von Simultanreaktionen zu ermitteln, hängt nur von dem Geräteumfang ab. Er gestattet, verschiedene Reaktionsmechanismen sowie die Auswirkungen der Änderung von Einflußgrößen in kurzer Zeit zu prüfen und die bisher in vielen Fällen notwendige Annahme eines quasi-stationären Zustandes für die Konzentrationen der in dem Reaktionssystem intermediär auftretenden Zwischenstoffe zu überwinden. Besondere Bedeutung besitzt der elektronische Analogrechner für Untersuchungen der Dynamik und Stabilität chemischer Reaktoren sowie für regelungstechnische Fragen. Er kann weiterhin zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen der chemischen Verfahrens- und Reaktionstechnik eingesetzt werden.

Carbonyl-Olefinierungen

H. Machleidt, Valentin Hartmann, G. Strehle und R. Wessendorf, Bonn

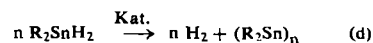
Wittig-Ylide mit resonanzstabilisierenden Gruppen reagieren nicht mit Ketonen. Durch Fluor- oder Chlorsubstitution am Keton erhält man jedoch Olefinbildung mit Triphenyl-carbäthoxymethylen-phosphin. Durch Brom- und Jodsubstitution erreicht man nach H. J. Bestmann C-Alkylierung des Ylids. Die PO-aktivierte Olefinierung mit dem Carbanion des Carbäthoxymethyl-phosphonsäureesters (42) führt zu höheren Ausbeuten bei der Olefinierung des Halogenketons, erst Jodacetone zeigt C-Alkylierung. Das resonanzstabilisiertere Carbanion des Acetonyl-phosphonsäureesters reagiert in geringerem Maße mit Carbonylverbindungen zu α,β-ungesättigten Ketonen. Fluorsubstitution des Ketons erhöht auch hier die Olefinausbeute. Stabilisierung von (42) durch eine zusätzliche Carbäthoxy- oder Acetyl-Gruppe verursacht ebenfalls einen Abfall der Olefinausbeute. Als einzige Carbonyl-Komponente reagierte Benzaldehyd.

Die Olefinbildung wird offenbar durch die Stabilität der im Gleichgewicht mit der Carbonyl-Komponente und dem Carbanion stehenden Zwischenstufe bestimmt. Durch Fluor und andere elektrophile Substituenten an der Carbonyl-Verbindung wird eine Ladungstrennung erschwert, und Olefinbildung tritt ein. Parallelen hierzu zeigen die *Michaelis-Arbusow*- und *Perkow*-Reaktionen. Mit steigender Beweglichkeit des Halogens - Cl > Br > J - reagieren Ketone mit Halogensubstituenten nach *Arbusow* (nucleophile Substitution der C-Halogenbindung). Fluorsubstitution führt jedoch ausschließlich zu *Perkow*-Reaktion unter Angriff des Triäthylphosphits auf die Carbonylgruppe des Halogenketons. Aus 1-Jod-3-fluor-aceton wird quantitativ der Enolphosphatester des Fluoracetons erhalten.

Dialkyle und Diaryle von Zinn und Germanium

W. P. Neumann, Gießen

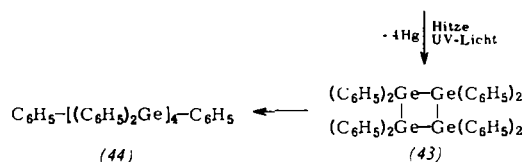
Ringförmige Zinndialkyle (R = C₂H₅, C₆H₅) entstehen bei der katalysierten Wasserstoff-Abspaltung aus Dialkylzinn-dihydriden [12] gemäß



[12] W. P. Neumann, Angew. Chem. 74, 122 (1962); W. P. Neumann u. K. König, Angew. Chem. 74, 215 (1962).

Auf dem gleichen Weg konnten nun kristalline Verbindungen mit $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, C_2H_5 ($n = 9$), β -Naphthyl ($n = 6$), α -Naphthyl und p -Biphenyl (n noch unbekannt) erhalten werden. Unter anderen Bedingungen entstand hexameres Zinn-diisobutyl. Als Katalysator in (d) dient eine metallorganische Komplexverbindung, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Silicium- und Germanium-dialkyle konnten nicht nach (d) dargestellt werden [13], wohl aber entsteht tetrameres und ringförmiges, kristallines Germanium-diphenyl (43) [14, 15] aus dem Dihydrid in guter Ausbeute wie folgt:



(43) kristallisiert aus Benzol, $\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$ (teilw. Zers.), ist an der Luft beständig und geht mit Jod und Phenyllithium sowie mit Lithium und Brombenzol in das kristalline Dekaphenyl-tetragerman (44) über. Die zu (43) führende Synthese ist auf aliphatische Germanium-dialkyle übertragbar. – Aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ entstehen mit feindispersen Lithium in Tetrahydrofuran außer einem Harz pentameres (leicht löslich in Benzol, färbbar mit Äther) und hexameres Germanium-diphenyl (schwer löslich in Benzol), beide ringförmig und gut kristallin, mit Reinausbeuten von 33 bzw. 3 %. Die Molekulargewichte wurden fast ausschließlich mit einem Dampfdruck-Osmometer bestimmt.

Anwendbarkeit der NMR- und der IR-Spektroskopie bei der Analyse von Steinkohlen

H. Oelert, Clausthal

Für eine Überprüfung der in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffes in Kohle auf aromatische und aliphatische Bindungen wurden von einer Reihe Steinkohlenextrakte, die z. T. aus thermisch vorbehandelten Kohlen stammten, die IR- und NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigten die IR-Spektren, daß die Extrakte ähnlich wie die in Kohlen IR-spektroskopisch erfassbaren Substanzen aufgebaut waren. Das Verhältnis der Bindungen des Wasserstoffs mit aromatischen und gesättigten C-Atomen (Ha/Hs) wurde bestimmt. In den NMR-Spektren ergab sich Ha/Hs aus dem Flächenverhältnis der zugehörigen Signale. Als Signale wurden beobachtet: 1,4; 1,9; 3,0 ppm für Hs und 7,6 ppm für Ha, „chemical shift“ bezogen auf TMS. In den in Lösung gemessenen IR-Spektren wurden die Maximalextinktionen der Banden bei 3030, 2920 und 2850 cm^{-1} ermittelt. Um aus ihnen das Verhältnis Ha/Hs berechnen zu können, wurde aus einer größeren Anzahl Spektren von substituierten einkernigen Aromaten Gl. (e)

$$\text{Ha}/\text{Hs} = 2,94 \cdot E_{3030}/(E_{2920} + E_{2850}), \text{Streuung} = \pm 0,046 \quad (e)$$

ermittelt. Die nach beiden Verfahren errechneten Ha/Hs -Werte stimmen für die gelösten Extrakte mit einer Streuung von $\pm 8,5\%$ überein. Auf die nach der KBr-Preßtechnik IR-spektroskopisch vermessenen festen Extrakte konnte (e) nicht angewendet werden, weil die Extinktionskoeffizienten verschieden waren. Deshalb wurden die Ergebnisse der NMR-

Spektren der gelösten Extrakte zur Eichung der IR-Spektren der Festextrakte benutzt. Es ergab sich die Gl. (f).

$$\text{Ha}/\text{Hs} = 4,1 \cdot E_{3030}/(E_{2920} + E_{2850}) - 0,06, \text{Streuung} \pm 0,05 \quad (f)$$

Eine von Brown [16] für Steinkohlen angegebene Beziehung wurde überprüft und ergab bei Eichung mit den NMR-Ergebnissen

$$\text{Ha}/\text{Hs} = 2,1 \cdot (E_{3030}/E_{2920}) + 0,025, \text{Streuung} \pm 0,09 \quad (g)$$

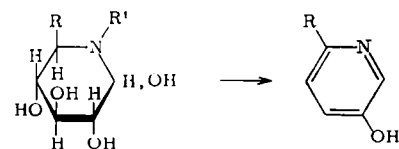
Browns Faktor betrug 2,0. Ferner wurde gezeigt, daß die mit zunehmenden Alter der Kohlen wachsende Aromatizität aus IR-Messungen nach (f) und (g) nachzuweisen ist; die NMR-Spektren ergaben ein gleiches Verhalten bei den Extrakten. An einigen IR-Deformationsschwingungsbanden wurde der Zusammenhang zwischen Intensität und Inkohlung gezeigt und erläutert.

Über Monocaccharide mit Stickstoff im Halbacetalring

H. Paulsen, Hamburg

Bei 5-Aminozuckern tritt bei der Ringbildung zum Halbacetal die Aminogruppe mit einer Hydroxylgruppe in Konkurrenz, wobei sich eine Piperidinose-Form, die Stickstoff im Halbacetalring enthält, oder eine Furanose-Form bilden kann. Eine Reihe von 5-Aminozuckern wurde synthetisiert und ihre Ringbildungstendenz untersucht. 5,6-Diacetamido-5,6-dideoxy-hexosen bevorzugten die Furanose-Form. 5,6-Diamino-5,6-dideoxy-hexosen bilden intermediär eine Piperidinose (45), die spontan 3 Mol Wasser zum 5-Aminomethyl-3-hydroxypyridin (49) abspalten. Ebenso geht die aus 5-Amino-5,6-dideoxy-6-nitro-hexosen gebildete Piperidinose (46) spontan unter Wasserabspaltung in (50) über. Es wird angenommen, daß die dreifache Wasserabspaltungsreaktion primär über ein Δ_1 -Piperidein verläuft.

5-Acetamido-5-desoxy-D-xylose bildet eine stabile kristallisierte Piperidinose (47) neben der entspr. Furanose. 5-Amino-5-desoxy-D-xylose bildet bei der hydrolytischen Freisetzung intermediär die Piperidinose (48), die spontan in 3-Hydroxypyridin (51) übergeht. Aus den Versuchen lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:



(45) $R = \text{CH}_2\text{NH}_2$; $R' = \text{H}$

(46) $R = \text{CH}_2\text{NO}_2$; $R' = \text{H}$

(47) $R = \text{H}$; $R' = \text{COCH}_3$

(48) $R = R' = \text{H}$

(49) $R = \text{CH}_2\text{NH}_2$

(50) $R = \text{CH}_2\text{NO}_2$

(51) $R = \text{H}$

5-Acylamido-Zucker können neben der Furanose-Form stabile Piperidinose-Formen bilden, wenn Konfiguration und Konformation und die Reaktivität der Acylamidogruppe diese Bildung begünstigen.

5-Aminozucker mit freier primärer Aminogruppe bilden intermediär Piperidinose-Formen, die in saurer Lösung spontan 3 Mol Wasser zu 3-Hydroxypyridin-Derivaten abspalten.

Wechselwirkung von Aromaten mit Ansolvosäuren

H.-H. Perkampus und E. Baumgarten, Hannover

Die IR-Spektren der Komplexe von Benzol und C_6D_6 mit AlCl_3 , AlBr_3 und GaCl_3 wurden bei tiefer Temperatur und im festen Zustand in einer temperierbaren Festkörperlöschkuvette [17] aufgenommen.

[16] J. K. Brown, J. chem. Soc. (London) 1955, 744.

[17] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).

[13] Über das Nichtgelingen beim Diphenylgermanium-dihydrid berichteten kürzlich F. Glocking u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. (London) 1963, 1849.

[14] Dem Germanium Research Committee und Prof. Dr. G. J. M. van der Kerk, Utrecht, dankt der Vortragende für wertvolles Ausgangsmaterial.

[15] Ein tetrameres Germanium-diphenyl beschrieben zuerst C. A. Kraus u. C. L. Brown, J. Amer. chem. Soc. 52, 4031 (1930).