

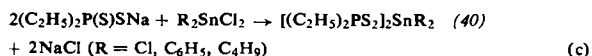
daß bei der Chemisorption von CO an Fe Elektronen des Metalls in Richtung zum CO beansprucht werden, daß der Alkali-Promotor, der dem System leicht Elektronen zur Verfügung stellt, die Bildung negativer CO-Adsorbate begünstigt, daß die Metall-Kohlenstoffbindung durch den Promotor verstärkt wird, daß 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

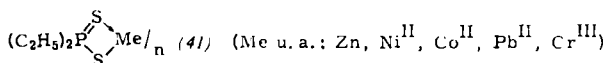
Bei der Umsetzung von Na-Diäthyl-dithiophosphinat mit SnCl₄ oder Diorgano-chlorstannanen in Benzol nach (c)



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. Strehlke und R. Wessendorf, Bonn

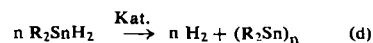
Wittig-Ylide mit resonanzstabilisierenden Gruppen reagieren nicht mit Ketonen. Durch Fluor- oder Chlorsubstitution am Keton erhält man jedoch Olefinbildung mit Triphenyl-carbäthoxymethylen-phosphin. Durch Brom- und Jodsubstitution erreicht man nach H. J. Bestmann C-Alkylierung des Ylids. Die PO-aktivierte 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).