

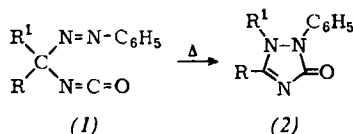
- [1] Wir danken Frau A. Dekoker für experimentelle Mitarbeit.
 [2] E. Ott, G. Dittus u. H. Weissenburger, Chem. Ber. 76 B, 80 (1943); V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 637, 119 (1960); A. J. Speziale u. R. C. Freeman, J. Amer. chem. Soc. 82, 904 (1960); A. J. Speziale u. L. R. Smith, ibid. 84, 1868 (1962); J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871; A. Yakulovitch, A. P. Sergeev u. T. N. Belyaeva, Doklady Akad. Nauk SSSR 161, 1362 (1965); R. Buyle u. H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 3987, 4217 (1968).
 [3] J. v. Braun u. A. Heymans, Chem. Ber. 62, 409 (1929).
 [4] R. Buyle, A. Halleux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 589 (1966).
 [5] H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, A. Merenyi u. J. M. F. Oth, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967).
 [6] M. Delaunois u. L. Ghosez, Angew. Chem. 81, 33 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 72 (1969).
 [7] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

Thermische Umlagerung von Phenylazomethylisocyanaten

Von H. Schildknecht und G. Hatzmann[*]

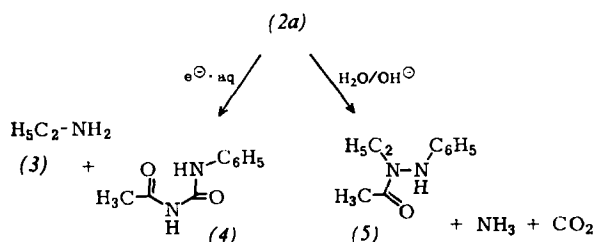
Die Oxidation von Semicarbazonen führt im allgemeinen zu 1,2,4-Triazolonen oder 1,3,4-Oxadiazolen. Bei 2-Phenylsemicarbazonen von Ketonen ist eine oxidative Cyclisierung nicht unmittelbar möglich. Sie werden mit Chromylacetat oder Bleitetraacetat zu Phenylazomethylisocyanaten (1) oxidiert^[1,2]. Diese Verbindungen lassen sich aber nachträglich zu 1,2,4-Triazolonen (2) cyclisieren.

Erhitzt man z. B. (1a) ohne Lösungsmittel einige Minuten auf 140 °C, so tritt unter Wanderung des Äthylrestes Ringschluß zu (2a) ein, Fp = 113–114 °C; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$ = 263 nm (log ϵ = 3.94).



(2)	R	R ¹	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	CH ₃	C ₂ H ₅	113–114	96
(b)	CH ₃	CH ₃	174–176	94
(c)	—	—(CH ₂) ₅ —	150–152	92
(d)	CH ₃	CH ₂ —C ₆ H ₅	142–144	94
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	236–238	90

Die Struktur des Umlagerungsproduktes ließ sich aus der Elementaranalyse und den Spektren ableiten. Im IR-Spektrum von (2a) fehlt die Isocyanatbande bei 2220 cm⁻¹. Dafür tritt eine neue Bande bei 1678 cm⁻¹ auf; NH-Banden sind nicht zu beobachten. Die Wanderung des Äthylrestes an ein N- oder O-Atom ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von (2a). Es zeigt neben dem Multiplett der aromatischen Protonen (τ = 2.62; 5H) und dem Singulett für die Protonen der C-Methylgruppe (τ = 7.60; 3H) ein Quadruplett (τ = 6.17; 2H) und ein Triplett (τ = 8.98; 3H) für eine Äthylgruppe, die an ein N- oder O-Atom gebunden ist. Eindeutig beweisen ließ sich die Struktur von (2a) als 2-Äthyl-3-methyl-1-phenyl-1,2,4-triazol-5-on durch Elektronenbrenzen^[3], das als hauptsächliche Fragmentierungsprodukte Äthylamin (3) und N-Acetyl-N'-phenylharnstoff (4) lieferte.



Wie (1a) ließen sich auch (1b)–(1e) in die Triazolone (2) umlagern. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Bei (1b) verläuft die Reaktion erst bei 170 °C, bei den übrigen Verbindungen genügen 140 °C.

Die in 1,2,3-Stellung substituierten Triazolone sind gut wasserlösliche Verbindungen, die im Gegensatz zu den in 1,3,4-Stellung substituierten Triazolonen gegen Säurehydrolyse stabil sind. Durch wäßrige Alkalien werden sie jedoch zu den Acylhydrazinen gespalten, z. B. (2a) zu (5).

Eingegangen am 2. Mai 1969 [Z 993]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dr. G. Hatzmann
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Schildknecht u. G. Hatzmann, Angew. Chem. 80, 287 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 293 (1968).

[2] Die bei der Oxidation von Aceton-2-phenylsemicarbazone mit Jod erhaltene Verbindung dürfte ebenfalls ein Phenylazomethylisocyanat sein; vgl. D. J. Blackstock u. D. A. R. Happer, Chem. Commun. 1968, 63.

[3] H. Schildknecht, Chimia, im Druck.

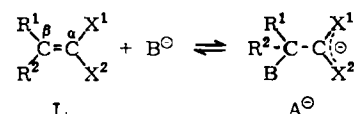
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Stabile organische Lewissäuren

Von O. E. Polansky[*]

Olefine der Struktur L (X¹, X²: starke Elektronenakzeptorgruppen, die zur C=C-Doppelbindung voll konjugiert sind; R¹, R²: Gruppen ohne oder mit geringer Akceptor- oder Donorwirkung) verhalten sich in der Regel als elektrisch neutrale, reversibel titrierbare organische Lewissäuren: Sie binden Basen am β -C-Atom unter Polarisierung der C=C-Doppelbindung, wobei die negative Ladung über die Zentren von X¹ und X² verteilt wird, so daß im Anion A[⊖] nur eine relativ geringe Partialladung am β -C-Atom resultiert.

[*] Prof. Dr. O. E. Polansky
 Institut für Theoretische Chemie der Universität
 A-1090 Wien, Währinger Straße 38 und
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
 Abt. Strahlenchemie
 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36



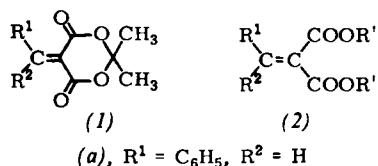
Die scheinbaren pK_L'-Werte der Lewissäuren L sind u. a. durch potentiometrische Titration mit der dem Lösungsmittel konjugierten Base bestimmbar, wobei

$$\text{pK}'_{\text{L}} = \text{pK}_{\text{L}} + \text{pK}_{\text{HB}}$$

(pK_L = wahrer pK der Lewissäure, K_{HB} = Ionenprodukt des Lösungsmittels).

Die Substituenten R üben dabei auf den pK_L' der Lewissäuren einen stärkeren Einfluß als vergleichsweise auf den pK der entsprechenden Carbon- oder Ammoniumsäuren aus; zunehmende Akceptorstärke der Substituenten X¹ und X² erniedrigt den pK_L'.

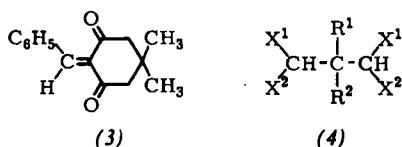
Die relativ niedrigen pK'_L -Werte von (1) im Vergleich mit denen von (2) gehen auf die positive Reaktionsentropie bei der Reaktion von Basen mit (1) zurück: In (1) sind die beiden COO-Gruppierungen coplanar fixiert, in (2) führen vermutlich Abstoßungskräfte zwischen den beiden COOR'-Gruppen zur Coplanarität nur einer COOR'-Gruppe und Entkopplung der anderen. Dementsprechend liegt die K-Bande von (1a) ($\nu' = 31600 \text{ cm}^{-1}$) bathochrom zu der von (2a) ($\nu' = 36000 \text{ cm}^{-1}$), welche tatsächlich mehr der K-Bande des Zimtsäuremethylesters ($\nu' = 36500 \text{ cm}^{-1}$) entspricht.



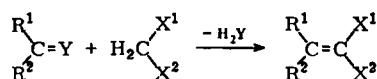
Die Struktur des Anions A^\ominus ist UV- und NMR-spektroskopisch sowie präparativ sichergestellt.

Die Stabilität der beschriebenen Lewissäuren wird durch die hydrolytische Spaltung der C=C-Doppelbindung (Retro-Knoevenagel-Reaktion) begrenzt. Diese Reaktion folgt einem komplizierten mehrstufigen Mechanismus nach einem Brutto-Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion ist pH-abhängig und durchläuft bei $\text{pH} \approx pK'_L$ ein Maximum. Bei der pK'_L -Bestimmung wird der Retro-Knoevenagel-Reaktion durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ Rechnung getragen.

Der Lewissäurecharakter der Olefine L wird gelegentlich durch acide H-Atome oder durch Acidifizierung von H-Atomen in den Gruppen R^1 und R^2 beeinträchtigt.



Die Synthese der beschriebenen Lewissäuren gelingt durch direkte Kondensation im Wasserabscheider (für den Fall $Y = \text{O}$) oder durch Umsetzung der N-Alkylimine ($Y = \text{NR}^1$) im Glasautoklaven.



Die Synthese ist zweifach limitiert: 1. Aldehyde der Konstitution RCH_2CHO lieferten bisher stets harzige Produkte; 2. starke Lewissäuren [wie vermutlich (3)] setzen sich offenbar sofort mit $\text{X}^1\text{CH}_2\text{X}^2$ zu den Produkten der Michael-Addition (4) um.

Entsprechend ihrem Lewissäurecharakter katalysieren die Olefine L die Verätherung von Alkoholen durch Diazoverbindungen sowie die Umlagerung von Epoxiden zu Carbonylverbindungen. Mit Diazoalkanen reagieren sie bei tieferen Temperaturen im allgemeinen zu thermisch labilen 1-Pyrazolinen. Bei Zimmertemperatur hingegen ist der Umsatz meist durch spontane N_2 -Entwicklung gekennzeichnet; als Reaktionsprodukte können hier je nach Substitution Cyclopropane, Dihydrofurane, Alkylierungs- oder Umlagerungsprodukte isoliert werden.

[Baseler Chemische Gesellschaft,
am 23. Januar 1969]

[VB 200]

Chemische Anwendungen der Elektronenmikroskopie: Topotaktische Reaktionen

Von H. R. Oswald[*]

V. Kohlschütter prägte 1919 den Begriff „Topochemische Reaktion“ für chemische Vorgänge, bei denen die Eigenschaften der festen Reaktionsprodukte wesentlich dadurch bestimmt werden, daß die Umsetzung an oder in einem festen Stoff, also örtlich gebunden, stattfindet. Die „Topochemie“ sollte alle Einflüsse der Struktur und Morphologie von Ausgangsmaterialien und Endprodukten auf den Ablauf von Reaktionen fester Stoffe miteinander, mit Flüssigkeiten und mit Gasen umfassen.

Die moderne elektronenmikroskopische Technik vermag heute auf diesem Gebiet sehr viel zu leisten. Neben der direkten Abbildung, oft unter Verwendung von Heiz-, Kühl- und Goniometerzusätzen, gelangen verschiedene Abdruckmethoden zum Einsatz. Bei der Untersuchung topochemischer Vorgänge müssen elektronenmikroskopische, d. h. morphologische Befunde stets mit den Resultaten strukturbbezogener, meist röntgenographischer Methoden kombiniert werden. Die Feinbereichs-Elektronenbeugung ist dabei ein wichtiges Bindeglied. Außerdem sind die thermische Analyse und die Bestimmung spezifischer Oberflächen von Bedeutung. Innerhalb des weit gefaßten Gebietes der „Topochemie“ hat sich in neuerer Zeit der Begriff „Topotaxie“ oder „topotaktische Reaktion“ entwickelt, die als „Reaktionen, die zu einem Material mit Kristallorientierungen führen, welche im Zusammenhang mit Orientierungen im Ausgangsprodukt“ stehen, definiert wurden. Die gegenseitigen Strukturbeziehungen und der Ablauf der topotaktischen Umwandlung wurden anhand der folgenden drei Reaktionen eingehend erforscht:

1. Umsetzung fester Kupferhydroxidsalze (Fluorid, Nitrat, Nitrit, Perchlorat, Sulfat) in Natronlauge zu Kupferhydroxid.
2. Oxidation von Mangan(II)-hydroxid mit molekularem Sauerstoff (Beispiel für ein System fest/gasförmig; Einfluß der Topotaxie auf die Reaktionskinetik).
3. Umsetzung von Zinkhydroxidnitratkristallen in Kobaltchloridlösungen zu Zink-kobalthydroxidchloriden, welche nur auf topotaktischem Wege erzeugt werden können.

Aufgrund dieser Arbeiten wurde die Definition der Topotaxie als kristallstrukturelle Keimbildungs- und Wachstumsbeziehung zweier oder mehrerer fester Phasen diskutiert. An der von manchen Autoren geforderten dreidimensionalen Struktur analogie der topotaktischen Partner braucht nicht unbedingt festgehalten zu werden, denn offensichtlich genügen auch schon ein- oder zweidimensionale Strukturbeziehungen. Zur Abgrenzung von Epitaxie muß gefordert werden, daß die topotaktische Reaktion das gesamte Ausgangsgitter erfaßt.

Topotaktische Reaktionen sind bei allen Vorgängen, an denen Festkörper beteiligt sind, weit häufiger als bisher angenommen wurde und müssen bei der Erforschung von Zusammenhängen zwischen Struktur, Erscheinungsform und chemischer Reaktivität stets beachtet werden. So spielt die Topotaxie auf zahlreichen Gebieten der angewandten Chemie wie Sintervorgängen, Korrosion in wäßrigen Lösungen oder in heißen Gasen eine wichtige Rolle. Auch der biologisch interessante Vorgang der Knochenbildung unterliegt topotaktischen Gesichtspunkten.

[GDCh-Ortsverband Bonn,
am 4. Februar 1969]

[VB 201]

[*] Prof. Dr. H. R. Oswald
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich (Schweiz), Rämistrasse 76