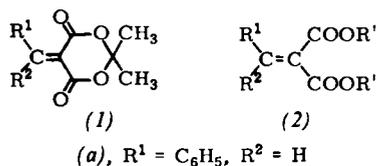


## Chemische Anwendungen der Elektronenmikroskopie: Topotaktische Reaktionen

Von H. R. Oswald<sup>[\*]</sup>

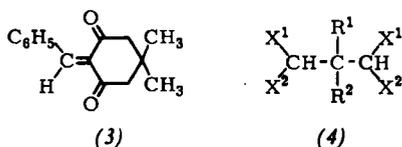
Die relativ niedrigen  $pK'_L$ -Werte von (1) im Vergleich mit denen von (2) gehen auf die positive Reaktionsentropie bei der Reaktion von Basen mit (1) zurück: In (1) sind die beiden COO-Gruppierungen coplanar fixiert, in (2) führen vermutlich Abstoßungskräfte zwischen den beiden COOR'-Gruppen zur Coplanarität 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.



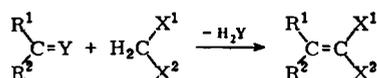
Die Struktur des Anions  $A^\ominus$  ist UV- und NMR-spektroskopisch sowie präparativ sichergestellt.

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  $pH \approx pK'_L$  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  $Y = O$ ) oder durch Umsetzung der N-Alkylimine ( $Y = NR^1$ ) 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  $X^1CH_2X^2$  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]

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 strukturbezogener, 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 Strukturanalogie 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 101]

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