

3. Für  $(3)^{\ominus}$  mit  $\text{Na}^+$  als Gegenion wurde eine zusätzliche Hyperfeinaufspaltung beobachtet:  $a_{\text{Na}} = 1.05 \pm 0.05$  Gauss (Abb. 1d). Das Aufspaltungsbild (je sieben Linien mit den relativen Intensitäten 1:2:3:4:3:2:1) entspricht einer Wechselwirkung mit zwei äquivalenten  $^{23}\text{Na}$ -Kernen, ein Phänomen, das bereits an Ketylen in THF mit  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Li}^+$  als Gegenionen festgestellt wurde<sup>[8]</sup>. Da die Elektronenstruktur der Azo- mit jener der Keto-Gruppe verwandt ist, dürfte es sich in beiden Fällen um ähnliche Assoziate handeln. Eine zusätzliche Aufspaltung durch  $^{39}\text{K}$ -Kerne zweier äquivalenter  $\text{K}^+$ -Gegenionen konnte dagegen weder für  $(3)^{\ominus}$  noch für die erwähnten Ketylen beobachtet werden, was sowohl auf das Fehlen einer Assoziation (größerer Volumenanspruch des  $\text{K}^+$ -Ions) als auch auf das Nichtauflösen (wesentlich geringeres magnetisches Moment des  $^{39}\text{K}$ -Isotops) zurückgeführt werden kann. Für das erstgenannte Argument sprechen im Falle von  $(3)^{\ominus}$  nicht nur die fast identischen Linienbreiten in den betreffenden Spektren (Abb. 1c und 1d), sondern auch die bereits hervorgehobene Stabilisierung des Radikalions durch die  $\text{Na}^+$ -Gegenionen.

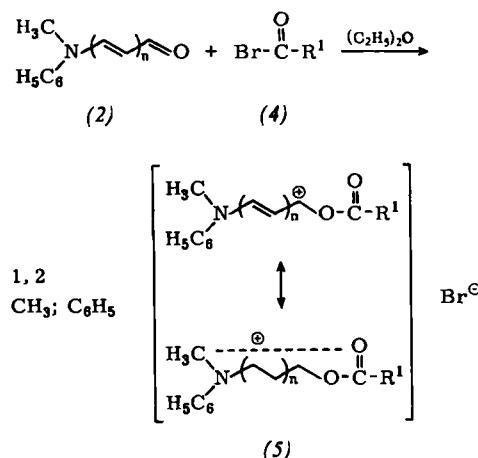
Eingegangen am 21. Juli 1969 [Z 54b]

[\*] Dr. U. Krynick und Prof. Dr. F. Gerson  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)  
Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. M. Veith  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] Zugleich 3. Mitteilung über Derivate des Diimins. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: N. Wiberg u. G. Schwenk, Angew. Chem. 81, 745 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 10 (1969).  
[2] E. Farenhorst u. E. C. Kooyman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 993 (1953).

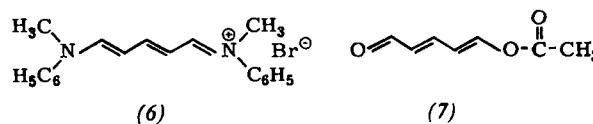
[3] N. Wiberg u. M. Veith, unveröffentlicht.  
[4] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).  
[5] E. T. Strom, G. A. Russell u. R. Konaka, J. chem. Physics 42, 2033 (1965).  
[6] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968).  
[7] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 39, 1635 (1963).  
[8] N. Hirota u. S. I. Weissmann, J. Amer. chem. Soc. 82, 4424 (1960); A. H. Reddoch, J. chem. Physics 43, 3411 (1965).

augenblicklich in Ausbeuten von 89–98% als hellgelbe bis gelbe Substanzen analysenrein aus.



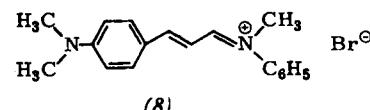
Die äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Salze (5) lassen sich unter Argon handhaben und im Schlenk-Rohr bei  $-20^{\circ}\text{C}$  längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Elementaranalysen entsprechen den berechneten Werten.

Im IR-Spektrum (Nujol) zeigen die Verbindungen (5) scharfe, intensive Banden im Carbonylbereich. In inerten, nicht acylierten Lösungsmitteln wie Chloroform dissoziieren sie in (2) und Acylbromid (4)<sup>[6]</sup>; in Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sind sie praktisch stabil. Wasser hydrolysiert (5),  $n = 2$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ , sofort zum symmetrischen vinylogen Amidiniumsalz (6) und zum *O*-Acetyl-glutaconaldehyd (7).



Das Auftreten von (7) ist ein Strukturbeweis für (5), da (7) nur aus einem *O*-acylierten, nicht aber aus einem *N*-acylierten vinylogen Säureamid stammen kann<sup>[7]</sup>. Das Salz (6) wird aus dem entacylierten Salz (5) und dem aus (5) durch Hydrolyse (C–N-Spaltung) partiell abgespaltenen *N*-Methylaniliniumbromid gebildet<sup>[8]</sup>. Zweifellos ist die von anderer Seite<sup>[2,9]</sup> beobachtete, überraschende Bildung symmetrischer vinyloger Amidiniumsalze aus vinylogen Säureamiden in Gegenwart acylierender Agentien ebenfalls eine solche „Symmetrie-Reaktion“. Die Verbindungen (5) reagieren auch mit *N*-Methylanilin zu Salzen vom Typ (6).

(5),  $n = 1$ , setzen wir mit *N,N*-Dimethylanilin zum tief-braunen Immoniumsalz (8) um, dessen Hydrolyse *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd liefert. Aus (5),  $n = 1, 2$ , und dem Pyridiniumsalz (1) entsteht (3),  $n = 1, 2$ .

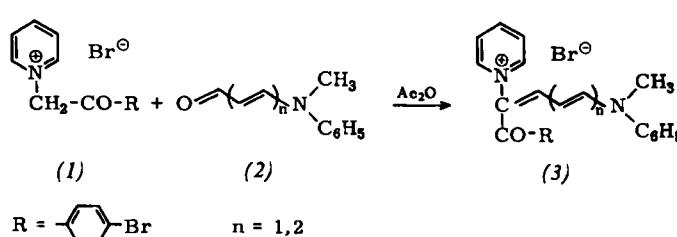


Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß konnten die Salze (5) auch UV-spektroskopisch identifiziert werden: das aus (2),  $n = 2$  („Zincke-Aldehyd“), in Essigsäureanhydrid entstehende aktive Zwischenprodukt erwies sich — abgesehen vom Anion — als mit (5),  $n = 2$ ,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ , identisch.

Die *O*-acylierten vinylogen Säureamide ähneln als sehr reaktive elektrophile Agentien stark den vinylogen „Vilsmeier-Reagentien“<sup>[12]</sup>, den vinylogen Formimidchloriden<sup>[10]</sup> sowie den *O*-alkylierten vinylogen Säureamiden<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 23. Juli 1969 [Z 55]

[\*] Dr. H. G. Nordmann und Prof. Dr. F. Kröhnke  
Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21



Zur Erklärung dieser für vinylogen Säureamide ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit wurden *O*-acylierte vinylogen Säureamide als aktive Zwischenstufen angenommen<sup>[2,3]</sup>. Wir konnten diese erstmals in Substanz isolieren<sup>[4,5]</sup>.

Die Säureamide (2) wurden in wasserfreiem Äther bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (ausgeheizte Apparatur; Argon) mit Acetyl- sowie Benzoylbromid (4) umgesetzt. Dabei fielen die *O*-acylierten vinylogen Säureamide (5)

- [1] Neuartige Cyanine, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: [5].  
 [2] Ch. Jutz, Chem. Ber. 91, 850 (1958).  
 [3] K. Dickoré u. F. Kröhnke, Chem. Ber. 93, 1068 (1960).  
 [4] H. G. Nordmann, Dissertation, Universität Gießen 1968.  
 [5] H. G. Nordmann u. F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 731 (1970), im Druck.  
 [6] Vgl. D. E. Horning u. J. M. Muchowski, Canad. J. Chem. 45, 1247 (1967).  
 [7] Vgl. Synthese von  $\beta$ -Chlorvinyl-aldehyden durch Hydrolyse von vinylogen Formimidchloriden: Z. Arnold u. J. Žemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2378 (1959).  
 [8] Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 (1959); S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1960, 3812.  
 [9] K.-D. Asmus, Dissertation, Universität Marburg 1960.  
 [10] H. E. Nikolajewski, S. Dähne u. B. Hirsch, Chem. Ber. 100, 2616 (1967).  
 [11] H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang u. K.-A. Hirsch, Chem. Ber. 101, 4036 (1968).

### Elektrochemische Oxidation von Aldehyden, Ameisensäure und Kohlenmonoxid an Wolframcarbid-Elektroden in 2 N Schwefelsäure

Von H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn und G. Sandstede [\*\*]

Die Boride, Carbide, Nitride und Silicide der Übergangsmetalle werden wegen ihrer meist hohen Säurebeständigkeit auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial untersucht [1]. Wolframcarbid (WC) hat sich als elektrokatalytisch aktiv für die Oxidation von Wasserstoff erwiesen [2]. Wir fanden, daß von allen untersuchten Verbindungen der genannten Art allein WC eine solche Aktivität zeigt und daß außer Wasserstoff auch andere Substanzen an WC-Anoden oxidiert werden können.

Für die potentiodynamischen und stationären galvanostatischen Messungen verwendeten wir die in [3] beschriebene Halbzellenanordnung.

Bei 70 °C setzt sich eine ganze Reihe kohlenstoffhaltiger Verbindungen um, nämlich einige Aldehyde, Ameisensäure und Kohlenmonoxid. Die Aktivität frisch hergestellten Wolframcarbids ist dabei nicht hoch, handelsübliches eignet sich gewöhnlich wegen seiner zu kleinen spezifischen Oberfläche gar nicht. Aber ebenso wie der Wasserstoffsatz [4] läßt sich auch der Umsatz der anderen Brennstoffe durch eine mehrstündige anodische Belastung der Elektroden bei 600 bis 700 mV (gegen eine H<sub>2</sub>-Elektrode in demselben Elektrolyten) in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Formaldehyd oder Hydrazin bedeutend steigern. Das gilt sowohl für Elektroden aus porös gesintertem WC als auch für kunststoffgebundene, hydrophobe Elektroden mit WC-Katalysator. Nach einer solchen Aktivierung in Gegenwart von Hydrazin wurden mit Formaldehyd und Acetaldehyd die in Abbildung 1 wiedergegebenen Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen: Der Umsatz von Formaldehyd ist wesentlich höher als der von

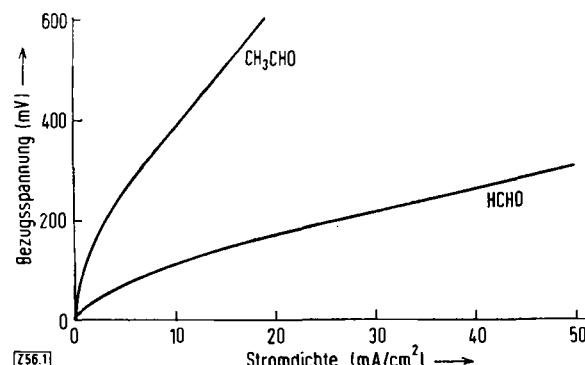


Abb. 1. Stationäre galvanostatische Stromspannungskurven für den Umsatz von Formaldehyd und Acetaldehyd an Wolframcarbid in 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70 °C.

Acetaldehyd; noch unterhalb 300 mV kann eine Stromdichte bis zu 50 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Allerdings ist die Gasentwicklung an der Elektrode relativ gering, woraus zu schließen ist, daß der stromliefernde Reaktionsschritt die Oxidation zu Ameisensäure ist, welche nur viel langsamer weiteroxidiert wird. Die Stromdichte nimmt mit der Konzentration des Aldehyds im Elektrolyten stark zu.

Die Oxidation von Acetaldehyd geht ohne Gasentwicklung vor sich, d. h. es wird nur Essigsäure gebildet. Carbonsäuren aber können an WC nicht oxidiert werden. Einzige Ausnahme ist die Ameisensäure, die sich eher als Hydroxyaldehyd verhält: Bei genügend hoher Temperatur wird sie schon wenig oberhalb 0 mV unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung oxidiert. Bei 90 °C wird an der Elektrode auch im Ruhezustand Gas frei; in diesem Fall handelt es sich wahrscheinlich um Kohlendioxid und Wasserstoff, die durch Dehydrierung der Ameisensäure (HCOOH → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) entstehen.

Bei der Oxidation der Ameisensäure nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur stark ab (Abb. 2). Bei 90 °C und 300 mV beträgt die Stromdichte 5 mA/cm<sup>2</sup>

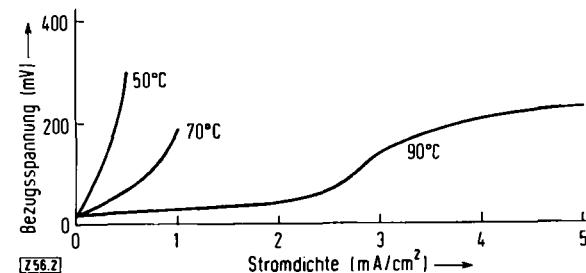


Abb. 2. Stationäre galvanostatische Stromspannungskurven für den Umsatz von Ameisensäure an Wolframcarbid in 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50, 70 und 90 °C.

und sinkt bei 50 °C auf etwa 10% dieses Wertes. Der anomale Verlauf der Kurve bei 90 °C läßt sich wie folgt deuten: Im Ruhezustand bestimmt der durch die Dehydrierung von HCOOH gebildete Wasserstoff die Bezugsspannung der Elektrode; die Ruhespannung beträgt etwa 0 mV. Bei geringer galvanostatischer Belastung wird zunächst der von der Dehydrierung stammende Wasserstoff oxidiert. Bei höherer Stromdichte wird die Ameisensäure direkt oxidiert; diese Reaktion erfordert eine größere Überspannung. Oberhalb 300 mV setzt dann eine (an periodischen Strom-Spannungs-Kurven deutlich zu erkennende) Inhibition der Oxidationsreaktion ein, und die Bezugsspannung steigt bei nur wenig größerer Belastung schnell auf etwa 700 mV an; von da an wird vermutlich das Wolframcarbid selbst angegriffen.

Auch einige höhere Aldehyde (z. B. Propanal, Glykolaldehyd, Benzaldehyd) lassen sich, allerdings mit schlechterer Ausbeute, in die entsprechende Carbonsäure überführen; gewöhnlich bilden sich nebenbei dunkle Kondensationsprodukte. Alkohole setzen sich unter analogen Versuchsbedingungen an WC nicht um.

An als Gaselektroden brauchbaren Elektroden kann man auch Kohlenmonoxid oxidiern. Im Vergleich zum Wasserstoffsatz (> 150 mA/cm<sup>2</sup> bei 300 mV) wird dabei jedoch nur eine geringe Stromdichte erreicht (3 mA/cm<sup>2</sup> bei 500 mV).

Eingegangen am 21. Juli 1969 [Z 56]

[\*] Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling, Dr. W. Kuhn und Dr. G. Sandstede  
 Abteilung Grenzflächenforschung, Battelle-Institut e.V.  
 6 Frankfurt 90, Postfach 900160

[1] Franz. Pat. 1436504 (1966), Licentia Patentverwertungsges. mbH; W. Kuhn, W. Lindner u. G. Sandstede, Franz. Pat. 1486723 (1967), Robert Bosch GmbH; F. A. Pohl, Dtsch. Offenlegungsschrift 1496176 (1969), Licentia Patentverwertungsges. mbH.

[2] H. Böhm u. F. A. Pohl, Wiss. Ber. AEG-Telefunken 41, 46 (1968); Vortrag 3. Journees Int. d'Etude des Piles à Combustible, Brüssel, Juni 1969.

[3] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Angew. Chem. 79, 903 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 884 (1967).

[4] H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn, W. Lindner u. G. Sandstede, Advanced Energy Conversion, im Druck.