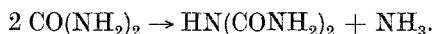
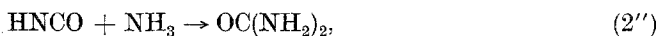
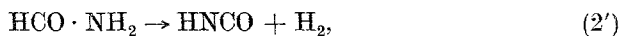


Zur Deutung und Auswertung seiner Versuche nimmt *Schwab* jeweils als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den direkten, hetero-elektronischen Zerfall gemäß Gl. (1), (4) bzw. (2') der folgenden, Biuret liefernden Reaktionsfolge an:



Es ergeben sich dann, unabhängig von der Art der zugesetzten Festkörper, die folgenden experimentellen Aktivierungsenergien:

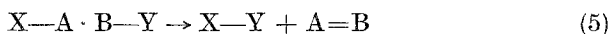
$$E_1 = 39,4, \quad E_2 \sim E_4 \sim 43 \text{ kcal/Mol},$$

die *Schwab* durch einen aus Bindungsenergien mittels *Hirschfelders* Regel² geschätzten Wert $E_1 = 35 \text{ kcal/Mol}$ theoretisch zu stützen sucht.

Während ein direkter hetero-elektronischer Zerfall gemäß Gl. (4) aus sterischen Gründen ausgeschlossen erscheint, lassen sich auch gegen eine solche Deutung der Vorgänge (1) und (2') gewisse Einwände geltend machen, die eine genauere Überprüfung nahelegen.

Hetero-elektronischer Zerfall.

Bei der hetero-elektronischen Spaltung



ist die Aktivierungsenergie E immer größer als die Enthalpieänderung

$$\Delta H = D_X + D_Y - D_e - D_\pi, \quad (6)$$

wobei D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls $\text{X}-\text{Y}$ und D_π die Anregungsenergie des Triplettzustandes $\cdot\text{A}-\text{B}\cdot$ bedeutet. Andererseits ist E kleiner als die Trennungsenergie D_X der schwächeren der beiden Bindungen. Obwohl ΔH die Lage des Zerfallsgleichgewichts und damit die Temperatur bestimmt, oberhalb deren die Spaltung thermodynamisch möglich wird, so läßt sich durch theoretische Abschätzung und an Hand von Beispielen doch zeigen, daß E kaum von ΔH abhängig ist. Über die laut Literatur (vgl. insbesondere^{3, 4}) bekannten Aktivierungsenergien hetero-elektronischer Zerfallsreaktionen hinaus kann man angenäherte E -Werte auch für andere Moleküle abschätzen, deren Zersetzung teilweise oder vorwiegend durch Radikalketten oder heterogene Einflüsse be-

² *J. O. Hirschfelder*, J. Chem. Physics 9, 645 (1941).

³ *E. W. R. Steacie*, Atomic and Free Radical Reactions. New York: Reinhold Publ. Corporation. 1946.

⁴ *D. H. R. Barton* und *A. J. Head*, Trans. Faraday Soc. 46, 114 (1950). — *D. H. R. Barton*, J. Chem. Soc. London 1949, 2174.

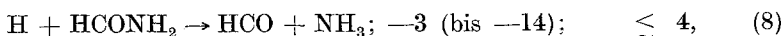
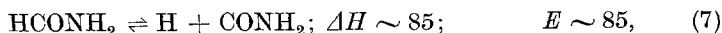
herrscht wird, z. B. $\text{H}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\text{H}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{H}$, $\text{H}-\text{CO}-\text{H}$, $\text{H}-\text{CO}-\text{OH}$, sowie organische Nitrate, Nitrite, Peroxyde usw. Man findet dann für etwa 30 Fälle, daß das Verhältnis D_X/E zwischen 1,1 und 1,6 und der Parameter $\theta = \sqrt{D_X D_Y}/E$ zwischen 1,4 und 1,8 liegt. Die einzigen Ausnahmen mit $\theta > 2$ sind $\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2-\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}\cdot\text{CO}-\text{Cl}$ und $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)$, die jedoch wahrscheinlich über Radikalketten zerfallen (vgl. ⁴).

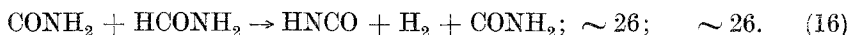
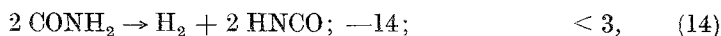
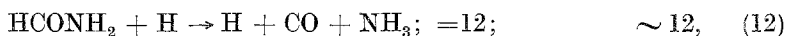
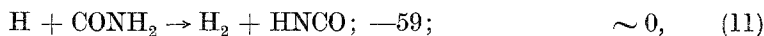
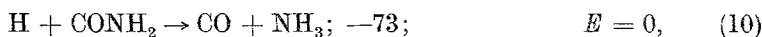
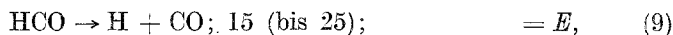
Aber auch Schwabs experimentelle E -Werte des Formamidzerfalls führen auf $\theta = 2,3$ bzw. 2,1. Außerdem sind bei hetero-elektronischen Spaltungen kleine E -Werte gewöhnlich von kleinen Häufigkeitsfaktoren $A < 10^{13} \text{ sek}^{-1}$ begleitet, während Schwab $\log A = 14,2$ findet. Schließlich sollte man aus Schätzwerten für E und für $E' = E - \Delta H$ der verwandten Moleküle H_2CO und HCOOH auf $E \gtrsim 60 \text{ kcal/Mol}$ bei Formamid schließen. Diese Gründe scheinen uns dafür zu sprechen, daß beim thermischen Formamidzerfall hetero-elektronische Spaltungsprozesse nicht die Hauptrolle spielen.

Radikalketten.

Da die experimentellen Ergebnisse gegen einen bimolekularen Verlauf (mit $\Delta H = 25 \text{ kcal/Mol}$) sprechen und beim Radikalzerfall 1. Ordnung die Trennungsenergien der Bindungen $\text{HCO}\dots\text{NH}_2$, $\text{HCONH}\dots\text{H}$ und $\text{H}\dots\text{CONH}_2$ wesentlich größer ($\gtrsim 85 \text{ kcal/Mol}$) als die experimentellen E -Werte sind, kommt für die Bildung der Hauptprodukte nur eine Radikalkette in Betracht.

Sehen wir zunächst von der HCN -Bildung ab und verfolgen die Biuretbildung nur bis zur Stufe des metastabilen HNCO , so sind die wichtigsten Radikale: H , HCO , NH_2 und CONH_2 . Das isomere Radikal HCONH braucht nicht berücksichtigt zu werden, da es wohl sicher instabiler als CONH_2 ist und nicht direkt durch Reaktion mit H -Atomen CO und NH_3 zu bilden vermag. Der intermediäre Selbstzerfall dieser Radikale, ausgenommen HCO , wird in Anbetracht der hohen Trennungsenergien: $\text{HN}\dots\text{H} \sim 89$, $\text{H}\dots\text{CONH} \sim 40$, $\text{CO}\dots\text{NH}_2 \sim 36$, $\text{H}\dots\text{CO} \sim 15$ (bis 25) kcal/Mol unwesentlich sein. Auch die bimolekulare Reaktion von HCO und NH_2 mit Formamid darf in einem Radikalmechanismus unberücksichtigt bleiben, da sie entweder mit ungünstigen Voraussetzungen behaftet oder ohne besonderen Vorteil für den weiteren Reaktionsverlauf ist. Andererseits ist die Reaktion von CONH_2 mit Formamid wesentlich für die Bildung von H_2 und HNCO . Im folgenden Schema pflanzt sich die eigentliche Radikalkette mit Hilfe von H -Atomen fort:





Im folgenden bedeutet k_n die R. G.-Konstante der *Hin*reaktion, k_n' die R. G.-Konstante der *Rück*reaktion der Teilreaktion n .

Radikalrekombination unter Bildung von H_2CO , $\text{HCO} \cdot \text{CHO}$ und $\text{H}_2\text{NCO} \cdot \text{CONH}_2$ ist in Einklang mit den Experimenten offenbar unwesentlich und wurde daher vernachlässigt. Auch könnte das durch Hydrolyse des Oxamids gebildete CO_2 in keinem Falle zur Erklärung der experimentell gefundenen Mengen ausreichen. Rekombination von H-Atomen erfolgt im Dreierstoß mit einem Stoßpartner Z, z. B. Formamid oder einem ähnlichen Teilchen.

Aus dem obigen Schema wählen wir nun kurze, typische Radikalketten aus und berechnen deren Reaktionsgeschwindigkeit nach *Bodensteins* Methode des stationären Zustandes, das heißt mit der Annahme, daß sich in der Hauptperiode die Konzentration jeder Radikalart nicht ändert. Zwei Schemen sind dann von besonderem Interesse.

Die Reaktionsfolge der Gl. (7) bis (11) ergibt einen Geschwindigkeitsausdruck 1. Ordnung, das heißt für hohe Konzentrationen $M = (\text{HCONH}_2)$ und $k_7 \ll k_H = k_7' + k_{10} + k_{11}$ wird der effektive Geschwindigkeitskoeffizient 1. Ordnung gleich

$$\bar{k} = -d \ln M / dt = (k_7 k_8 k_9 / k_H)^{1/2}. \quad (17)$$

Wegen $E_{11} \sim E_7' \gtrsim E_{11} \sim 0$ findet man für die Gesamtaktivierungsenergie

$$\bar{E} \approx (E_7 + E_8 + E_9) / 2 \sim 52 \text{ (bis 57) kcal/Mol.} \quad (18)$$

Nach diesem Schema treten die Reaktionsprodukte CO und NH_3 im Verhältnis 1 : 1 auf und

$$(\text{H}_2) / (\text{CO}) = (\text{HNCO}) / (\text{CO}) \sim M \cdot k_{16} / k_9, \quad (19)$$

aber HNCO reagiert weiter [vgl. Gl. (2'')].

In Anbetracht der Vielzahl zusätzlicher Ketten- und Abbruchreaktionen untergeordneter Bedeutung überraschen Abweichungen der tatsächlichen von den theoretischen Endkonzentrationen nicht sonderlich. Aber auch die Aktivierungsenergie $\bar{E}$ nach Gl. (18) ist höher als *Schwabs*

experimentelles Ergebnis. Ein kleinerer Wert kann jedoch von der Reaktionsfolge (7)—(9), (13)—(15) erhalten werden. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist dann nämlich

$$\bar{k} = -d \ln M / dt \approx k_7 + M^{1/2} k_8 \sqrt{k_7 / k_{15}}. \quad (20)$$

Daher wird für große Werte von M und wegen $k_{15} = k_{15}^* (Z) \approx k_{15}^* M$ die Reaktion wiederum von 1. Ordnung:

$$\bar{k} \approx k_8 \sqrt{k_7 / k_{15}^*} \quad (21)$$

und

$$\bar{E} \approx E_8 + (E_7 - E_{15})/2 \sim 45 \text{ kcal/Mol} \quad (22)$$

in besserer Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert. Auch nach diesem Schema entwickeln sich äquimolare Mengen NH_3 und CO , und nach Gl. (16) wird

$$(\text{H}_2)/(\text{CO}) = (\text{HNCO})/(\text{CO}) \sim k_{16} \sqrt{M k_{15}/(k_{13} + k_{14})}. \quad (23)$$

Bei etwa 500°K ergeben die zwei Schemata mit $k_{15}/(k_{13} + k_{14}) \sim 10^{-2}$ und $k_{16} \sim 0,1$ (entsprechend $E \sim 26 \text{ kcal/Mol}$) somit

$$(\text{H}_2)/(\text{CO}) \sim 0,1 \text{ bis } 0,01$$

in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0,02, der als untere Grenze in Experimenten ohne Katalysatorzusatz erhalten wurde¹. Die relativ geringe Abweichung der nach dem letzten Schema berechneten Aktivierungsenergie von Schwabs experimentellem Wert ist wohl teilweise dem Einfluß der flüssigen Phase zuzuschreiben. Doch gilt zu bedenken, daß der oben benützte Zahlenwert für die Dissoziationsenergie der Bindung $\text{H} \dots \text{CONH}_2$ nur eine Näherung darstellt. Benutzt man z. B. statt der Zahl 85 Schwabs Wert von 80 kcal/Mol, so liefert Gl. (22) $\bar{E} \sim 42 \text{ kcal/Mol}$.

Abgesehen von Reaktion (7) wurden bisher alle Reaktionsschritte als irreversibel behandelt. Eine derartige Annahme erleichtert zwar die Rechnung, ist aber nicht streng gültig. Berücksichtigt man z. B. im ersten Schema auch die rückläufigen Reaktionen (k_8') und (k_9'), so stößt man auf sehr komplizierte Geschwindigkeitsausdrücke. Eine Näherung, die anscheinend immer noch mit den experimentellen Bedingungen verträglich ist und für hohe Konzentrationen und nicht zu hohe Temperaturen ($k_7 \ll k_9 \sim k_8' < k_8 \lesssim k_9'$) Gültigkeit besitzt, ist dann

$$-dM/dt \approx k_8 M (H) - k_8' Y (M_0 - M) (H) \quad (24)$$

mit

$$1 + Y \approx Y = k_9'/(k_8' + k_9) + k_8 M/(k_8' + k_9) (M_0 - M). \quad (25)$$

Die Konzentration von H-Atomen

$$(H) = \{k_7 M/(k_7' + k_{10}) (1 + Y)\}^{1/2} \quad (26)$$

ist nun nicht mehr, wie eingangs angenommen, konstant und die Boden-

steinsche Methode also nicht zutreffend. Vielleicht hängt damit die Beobachtung von *Schwab* zusammen, daß gewisse Anomalien im Anfangs- und Endstadium der Zersetzung flüssigen Formamids auftreten.

Ionenreaktionen.

Die Kinetik der HCN-Bildung ist noch unerklärt, da — im Gegensatz zum obigen Schema — jede HCN und H_2O nach Gl. (4) liefernde Kettenreaktion die Beteiligung von OH-Radikalen voraussetzt. Ein heteroelektronischer Zerfall ist zwar beim normalen Formamid ausgeschlossen, wäre aber mit der isomeren Form $HO \cdot CH : NH$ möglich. Die drei Summen der Bindungsenergien $D_X + D_Y \sim 119, 129$ und 133 für $H \dots CO \dots NH_2$, $H \dots H NCO \dots H$ bzw. $HO \dots CH : N \dots H$ deuten aber auf erhebliche Schwierigkeiten infolge hoher Aktivierungsenergie.

Bei der HCN-Bildung, ebenso wie bei einigen anderen die Zersetzung des flüssigen Formamids begleitenden Nebenreaktionen könnten Ionen nicht nur in Lösung, sondern auf der Katalysatoroberfläche eine wesentliche Rolle spielen. Nach dieser Anschauung müßte sich dann das isomere Formamid katalytisch durch einen Austauschmechanismus dehydratisieren lassen von der Art, wie ihn *Wicke*⁵ für Alkohole vorgeschlagen hat. Andererseits kann die Anwesenheit von HCN oder CN^- durch Blockierung der Electron-Transfer-Reaktionen⁶ den Katalysator vergiften. Dies mag schließlich das Fehlen eines ausgeprägten katalytischen Effektes auf die beiden erstgenannten Arten des Formamidzerfalls erklären, besonders da die Formamidsynthese aus NH_3 und CO unter Druck bei mäßigen Temperaturen, also bei Abwesenheit von HCN, sich katalysieren läßt.

Zur Konstitution der Aristolochiasäuren.

(Pflanzliche Naturstoffe mit einer Nitrogruppe.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

M. Pailer, L. Belohlav und E. Simonitsch.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Juli 1955.)

Die *Aristolochia clematitis* L. (Osterluzei) ist eine hauptsächlich im Mittelmeergebiet, aber auch in Österreich und anderen nördlicheren Ländern gelegentlich vorkommende Pflanze, die schon von alters her

⁵ E. Wicke, Z. Elektrochem. **53**, 279 (1949).

⁶ E. Abel, Mh. Chem. **84**, 527 (1953).