

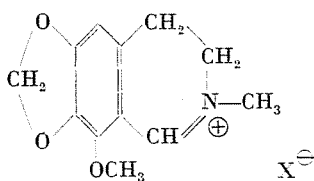
BEITRÄGE ZUR TAUTOMERIE DER HETEROCYCLISCHEN, PSEUDOBASISCHEN AMINOCARBINOLE

D. BEKE

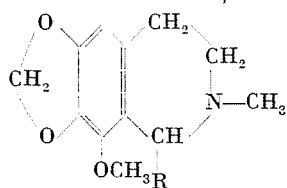
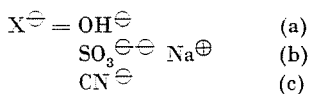
Direktor des Institutes für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 22. Oktober 1956)

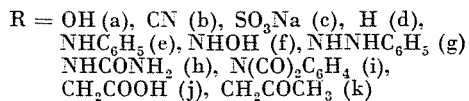
Bei den heterocyclischen Aminocarbonolen, in denen das tertiäre Stickstoffatom in einen Ring eingebaut und an dasselbe Kohlenstoffatom des Ringes wie die alkoholische Hydroxylgruppe gebunden ist, kann man das Auftreten einer eigenartigen, dreifachen Tautomerie annehmen. Da diese Aminocarbonole Verbindungen vom Typ der Aldehydammoniake darstellen, deren aliphatische Vertreter, wie bekannt, leicht in Aldehyd und Ammoniak (bzw. Amin) zerfallen, besteht die Möglichkeit einer Tautomerie zwischen der cyclischen Aldehydammoniak- und der acyclischen Aminoaldehydform. Außerdem ist aber noch eine andere tautomere Umlagerung möglich; die Bildung von Salzen aus den genannten Aminocarbonolen mit Säuren erfolgt nämlich *unter Wasseraustritt*, und diese Salze verhalten sich wie typische quartäre Ammoniumsalze, können also von einer dritten tautomeren Form, der quartären Ammoniumhydroxydform, abgeleitet werden. So kann man sich z. B. im Falle des Kotarnins, eines typischen und zugleich eines am besten untersuchten Vertreters dieser Gruppe, das Auftreten der durch die Formeln Ia, IIa und IIIa dargestellten drei Tautomeren vorstellen.



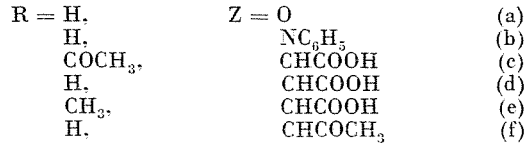
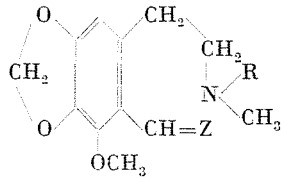
I



II



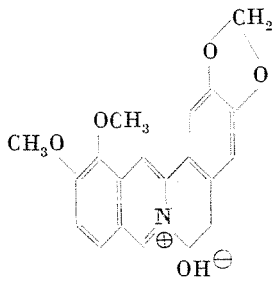
Wie es aus den Strukturformeln hervorgeht, steht die Aminocarbonolform mit der quartären Ammoniumhydroxydform im Verhältnis der *Anionotropie*, mit der Aminoaldehydform dagegen im Verhältnis der *Prototropie*; eine derartige dreifache Tautomerie vereinigt also die beiden Grundtypen der Tautomerie.



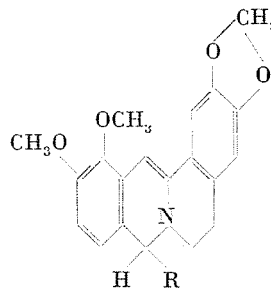
III

NESSMEJANOW und KABATSCHNIK [1] haben bewiesen, daß die Fähigkeit einer Substanz zweier (oder mehrerer) möglichen Strukturformeln gemäß zu reagieren, noch nicht unbedingt bedeutet, daß alle, diesen Strukturformeln entsprechenden Molekelarten auch in der Tat vorhanden, d. h. daß die einzelnen Tautomeren rein darzustellen sind oder wenigstens ihre Anwesenheit in dem Gleichgewichtsgemisch nachzuweisen ist.

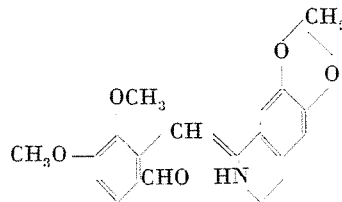
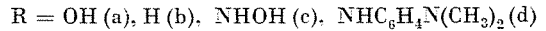
Es erhebt sich die Frage, inwiefern man im Falle der betrachteten Aminocarbinole berechtigt ist, die Existenz der drei tautomeren Formen anzunehmen bzw. welche Faktoren die größere Stabilität der einen oder anderen tautomeren Form bedingen. Meine diesbezüglichen Versuche, die ich mit meinen Mitarbeitern K. HARSÁNYI, J. KÖRÖSI und MARIETTA MARTOS-BÁRCZAI gemeinsam unternommen habe [2—5], betreffen vor allem das Kotarnin sowie zwei, in der Literatur ebenfalls als dreifach tautomere Substanzen beschriebene, native Alkaloide: das Berberin (IV, Va, VI) und das Sanguinarin (VII, VIIIa, IX).



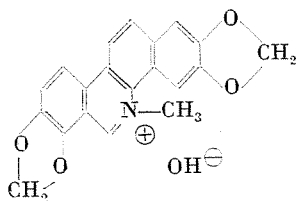
IV



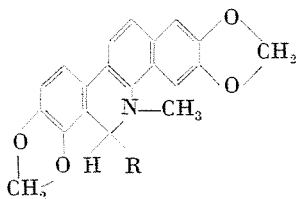
V



VI

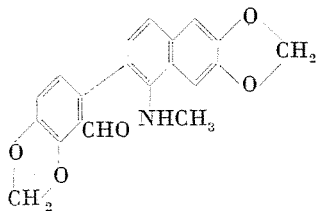


VII



VIII

R = OH (a), H (b), NHC_6H_5 (c),
 NHNHC_6H_5 (d), CH_2COOH (e)



IX

Das Kotarnin ist in saurer Lösung in Form des quartären Ammoniumions (I) vorhanden, in alkalischer Lösung jedoch entsteht die nicht ionisierte und in Wasser schwer lösliche Pseudobase — das Aminocarinol (IIa). In nicht-polaren Lösungsmitteln existiert ebenfalls die Aminocarinolform; in wäßriger Lösung oder in anderen polaren Lösungsmitteln besteht ein mobiles Gleichgewicht zwischen dem Aminocarinol und dem quartären Ammoniumhydroxyd, das sich bei wachsender Verdünnung in Richtung zur Ammoniumbase, bei Zugabe von Hydroxylionen in Richtung zum Aminocarinol verschiebt, wie HANTZSCH und KALB [6] mittels Leitfähigkeitsmessungen, DOBBIE, LAUDER und TINKLER [7] sowie SKINNER [8] mit Hilfe der UV-Absorptionsspektren eindeutig bewiesen haben.

Einige chemische Umwandlungen des Kotarnins wurden auf Grund der offenen Aminoaldehydform (IIIa) erklärt [9]. Die Einwirkung von Acylierungsmitteln auf das Kotarnin führt nämlich zu den von der Aminoaldehydform ableitbaren N-Acylderivaten, die Einwirkung von Alkylierungsmitteln zu quartären Ammoniumsalzen, was zu erlauben schien, auf die Anwesenheit einer sekundären Aminogruppe zu schließen; weiterhin bildet das Kotarnin mit verschiedenen nucleophylen Reagentien (Amino- sowie aktive Methylengruppen enthaltenden Verbindungen), mit denen die Aldehyde unter Wasser-austritt reagieren, ebenfalls Kondensationsprodukte.

Obwohl der Nachweis dieser Form auf spektroskopischem Wege nicht gelang, kann man sich dennoch vorstellen, daß die Aminocarinol- und die Aminoaldehydform miteinander ein tautomeres Gleichgewicht eingehen (Ring-Ketten-Tautomerie), in welchem zwar die Aminocarinolform vorherrscht, sich aber das Gleichgewicht infolge der Einwirkung verschiedener Reagentien in

Richtung der Aminoaldehydform verschiebt. Allerdings ist es denkbar, daß das Kotarnin nur in der Ringform existiert (und auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen ist dies wahrscheinlicher) und daß gewisse Reagentien auch mit dieser Form unter Bildung der von der Aminoaldehydform ableitbaren Derivaten reagieren können [10].

Ebenso lassen sich auch die verschiedenen Derivate des Kotarnins in der cyclischen und der offenen Form aufschreiben; einige von ihnen leitet man auch heute noch von der Aminoaldehydform ab, bei anderen werden beide Möglichkeiten angegeben, ohne zugunsten der einen oder der anderen Form Stellung zu nehmen bzw. unter Annahme eines mobilen Gleichgewichtes zwischen beiden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden von uns derartige Reaktionen des Kotarnins und verschiedener Kotarninderivate studiert, bei denen man entweder aus dem Eintreten der Reaktion oder aus der Struktur des Reaktionsproduktes auf die Existenz der Aminoaldehydform schließen kann. So untersuchten wir u. a. das Verhalten des Kotarnins gegenüber Natriumbisulfit und schwefliger Säure, worüber in der Literatur keine Angaben zu finden waren.

Wie wir auf der Konferenz für organische Chemie in Debrecen im September 1953 berichtet haben [11], wurde von uns beobachtet, daß sich das Kotarnin in der wäßrigen Lösung der äquivalenten Menge von Natriumbisulfit mit orangegelber Farbe auflöst, nach einigen Tagen oder schon nach Zugabe von überschüssigem, festem Natriumbisulfit hellgelbe, nadelförmige Kristalle ausfallen, die sich in Wasser nur nach längerem Schütteln oder Rühren wieder auflösen. Den Analysendaten gemäß ist die neue Verbindung unter Austritt von einem Mol Wasser aus dem Kotarnin und dem Natriumbisulfit entstanden, es ist also nicht ein aus der Aminoaldehydform ableitbares Additions-, sondern ein *Kondensationsprodukt*. Da das Kotarnin in saurer Lösung in der quartären Ammoniumform reagiert, darf man wohl annehmen, daß durch Einwirkung des sauer reagierenden Natriumbisulfits zuerst das in Wasser gut lösliche quartäre Ammoniumsalz (Ib) entsteht. Die langsame Kristallisation und die langsame Auflösung der entstandenen Kristalle in Wasser erlaubte es, auf einen analogen Vorgang zu schließen, der sich in der gegenseitigen Isomerisierung der quartären Ammoniumform und der Aminocarbinolform des Kotarnins sowie in der isomeren Umwandlung zwischen dem Kotarnincyanid (Ic) und dem 1-Cyanhydrokotarnin (IIb) abspielt; für die ausgefallenen Kristalle nahmen wir daher die Struktur des hydrokotarnin-1-sulfonsauren Natriums (IIc) an. Die angenommene isomere Umwandlung versuchten wir mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nachzuweisen; nach Vermischen einer Lösung von Kotarninchlorid mit einer äquivalenten Natriumsulfitlösung zeigte jedoch die Leitfähigkeit des Gemisches bei konstanter Temperatur keine zeitliche Änderung. Daraus konnten wir die Schlußfolgerung ziehen, daß in der Lösung das Gleichgewicht völlig auf die Seite des quartären Ammoniumsalzes verschoben ist.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßrige Suspension von Kotarnin konnten wir nach vorübergehender Auflösung eine in Wasser ebenfalls schwer lösliche, kristalline Verbindung, wahrscheinlich die dem obigen Natriumsalz entsprechende freie Hydrokotarnin-1-sulfonsäure, darstellen.

Unsere Annahmen wurden durch die in den Forschungsinstituten für Kunstdünger und Pflanzenschutzmittel, bzw. für pharmazeutische Chemie, Moskau, ausgeführten IR- bzw. UV-spektroskopischen Untersuchungen im vollen Maße bestätigt. Die in Vaselineöllösung aufgenommenen IR-Spektren (Abb. 1.) der mit Natriumbisulfit bzw. Schwefeldioxyd erhaltenen kristallinen Verbindungen erwiesen sich als weitgehend identisch mit dem Spektrum des 1-Cyanhydrokotarnins und wichen von dem des Kotarninchlorids stark ab; unsere Verbindungen sind also in kristallinem Zustand in der Tat in Stellung 1 substituierte Hydrokotarninderivate.

In verdünnter wäßriger Lösung (1,5 mg/100 ml) ist das UV-Spektrum aller vier Verbindungen des gleichen Typs und mit der von SKINNER [8] angegebenen Kurve D identisch, was darauf hinweist, daß in einer so starken Verdünnung alle Verbindungen in Form quartärer Dihydroisochinoliniumsalze vorhanden sind. Der langsame Übergang unserer Verbindungen aus dem kristallinen in den gelösten Zustand und umgekehrt ist somit tatsächlich mit der oben angenommenen isomeren Umwandlung verbunden; andererseits ist ihre Bildung mit der cyclischen Kotarninstruktur gut vereinbar, wodurch sich die Annahme der Aminoaldehydform erübrigt.

Das Kotarnin liefert mit vielen Stickstoffverbindungen, mit denen Aldehyde unter Wasseraustritt reagieren, ebenfalls Kondensationsprodukte: mit aromatischen Aminen »Anile« [12, 13], mit Hydroxylamin ein »Oxim« [9], mit Säureamiden »Anhydrokotarnin-Verbindungen« [13, 14], mit Phenylhydrazin das von uns erstmalig dargestellte Phenylhydrazinderivat. Diese Reaktionen werden allgemein als Beweis für die Existenz der Aminoaldehydform des Kotarnins und die entstandenen Reaktionsprodukte als Derivate des 2- $[\beta$ -N-Methylaminoäthyl]-benzaldehyds angesehen, obwohl DOBBIE, LAUDER und TINKLER [7] das UV-Spektrum des »Kotarninoxims« in Äther und Chloroform mit dem des Hydrokotarnins und des 1-Cyanhydrokotarnins als identisch gefunden haben. GENSLER [15] erwähnt die Möglichkeit der Ring-Ketten-Tautomerie, nimmt aber in der Frage der Struktur keine Stellung.

Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir das »Kotarninanil« der katalytischen Hydrierung unterworfen; die Verbindung nahm 1 Mol Wasserstoff mit großer Geschwindigkeit auf, aber statt des, auf Grund der offenkettigen Form (IIIb) zu erwartenden substituierten Phenylbenzylamins (X) erhielten wir in fast theoretischer Ausbeute Hydrokotarnin (IIId) und Anilin. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erlitten auch das »Kotarninoxim«, das Phenylhydrazinderivat, der »Anhydrokotarninharnstoff« und schließlich das 1-Phtalimidohydrokotarnin [14], welches zweifellos eine Ringstruktur besitzt, eine

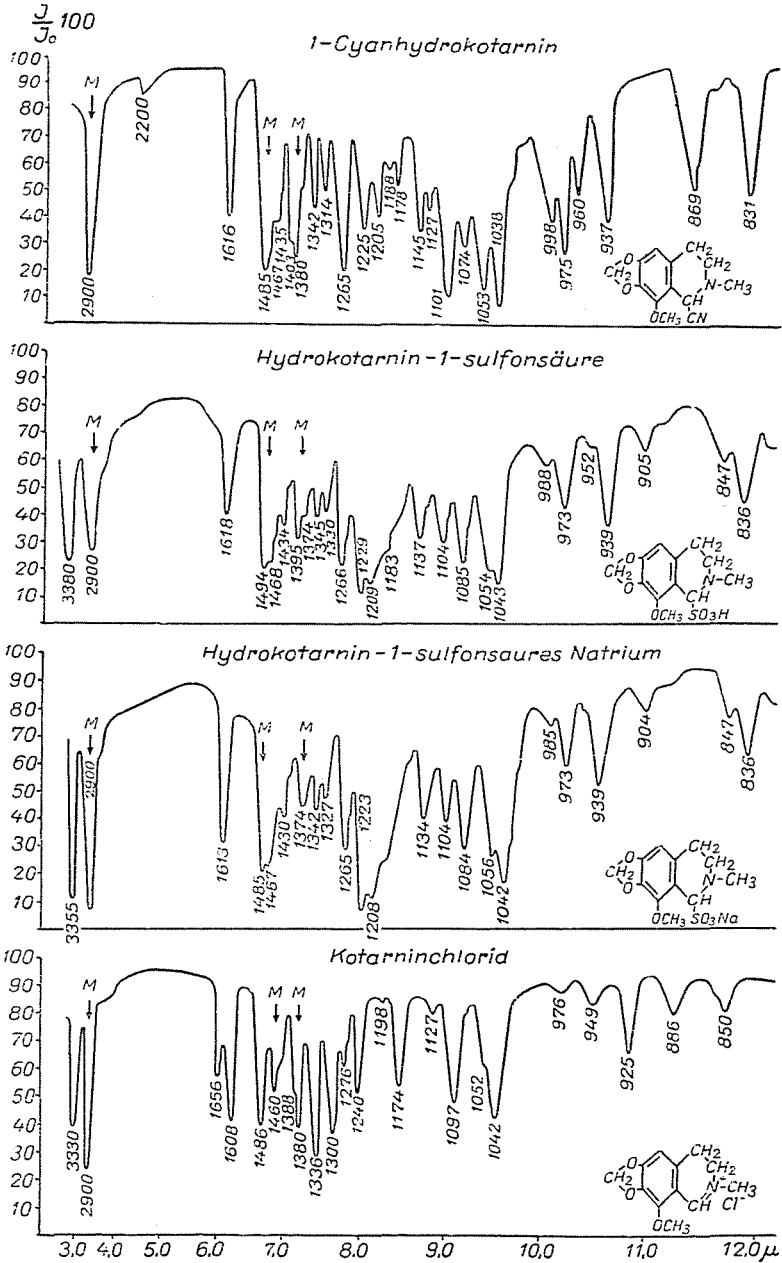
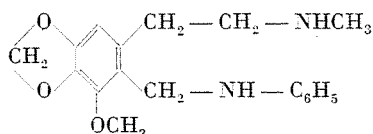


Abb. 1

hydrogenolytische Spaltung und lieferten neben Hydrokotarnin Ammoniak, Phenylhydrazin, Harnstoff bzw. Phtalimid. Die oben erwähnten Kotarninderivate zersetzen sich auch bei der Einwirkung von Natriumbisulfit sehr leicht, in diesem Falle entsteht aber statt des Hydrokotarnins in guter Ausbeute das hydrokotarnin-1-sulfonsaure Natrium.

Sowohl die Hydrogenolyse als auch die Zersetzung bei der Einwirkung von Natriumbisulfit lassen sich am einfachsten auf Grund der cyclischen Struktur (IIe—i) erklären. Dies haben wir übrigens auch auf UV-spektroskopischem Wege bewiesen; das UV-Spektrum der benzolischen Lösung dieser Verbindungen zeigt kein für eine mit einem aromatischen Ring konjugierte Doppelbindung charakteristische Absorptionsmaximum. Die Ringstruktur für das »Oxim« wird auch dadurch bestätigt, daß dieses neben dem in der Literatur beschriebenen



nen Monohydrochlorid [9] auch ein Dihydrochlorid bildet und seine Hydrierung — ähnlich der des »Anils« — sehr schnell verläuft; das N-Benzoylkotarninoxim [13], welches zweifellos eine offenkettige Verbindung und somit ein echtes Oxim darstellt, konnte unter den gleichen Bedingungen nicht hydriert werden.

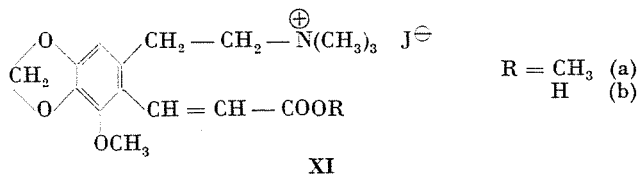
Diese Kondensationsprodukte des Kotarnins stellen demnach in Stellung 1 substituierte Hydrokotarninderivate dar und ihre Labilität erscheint auf Grund der geminalen Diaminstruktur als selbstverständlich; ihre Bildung steht mit der Ringstruktur des Kotarnins in gutem Einklang und erfordert nicht die Annahme der Aminoaldehydform.

Das Kotarnin reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von 6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2- β -(N-acetyl-methyl-amino)-äthyl]-zimtsäure, »Acetylhydrokotarninessigsäure« (IIIc) [16, 17]. Diese Reaktion wird als Beweis für die Existenz der Aminoaldehydform des Kotarnins angesehen.

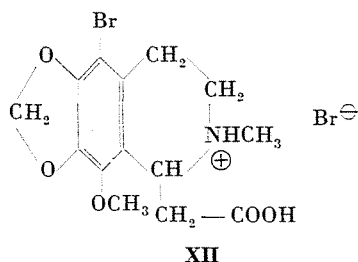
Durch Kochen der »Acetylhydrokotarninessigsäure« mit verdünnter Salzsäure konnte man in schlechter Ausbeute zu dem salzsauren Salz der »Hydrokotarninessigsäure« gelangen [16], aus dem AHLERS [18] mittels Silberoxyd das Silbersalz und aus diesem mittels Schwefelwasserstoff die freie »Hydrokotarninessigsäure« darstellte. MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI haben diese Verbindung auch direkt aus Kotarnin mit der DOEBNER-Reaktion dargestellt [19].

Nach AHLERS entsteht in der Reaktion des Methylesters der »Hydrokotarninessigsäure« mit Methyljodid neben dem jodwasserstoffsäuren Salz des Esters [6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -dimethylamino-äthyl)-zimtsäure-

methylester]-jodmethylat (XIa). Auf Grund dieser Befunde wird die »Hydrokotarninessigsäure« in der Literatur als 6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2- $[\beta$ -methylamino-äthyl]-zimtsäure (IIIId) bezeichnet und die tautomere Ringformel (IIj) außer acht gelassen.



Zwecks Aufklärung ihrer Struktur haben wir zuerst versucht, die »Hydrokotarninessigsäure« der Reduktion zu unterwerfen; aber die Reduktion, die im Falle der acetylierten Säure glatt verläuft [18], konnte hier weder durch katalytische Hydrierung noch mittels 3%igen Natriumamalgams bewerkstelligt werden. Obwohl die Verbindung keinen Wasserstoff aufnimmt, reagiert sie mit Brom sehr leicht; der Bromgehalt des Reaktionsproduktes (bestimmt durch Kalischmelze oder nach der Methode von CARIUS) entsprach der Aufnahme von zwei Bromatomen; ein Bromatom ist jedoch in ionischem Zustand zugegen und kann in wäßriger Lösung mit Silbernitrat direkt titriert werden. Während



also das offenkettige N-Acetylderivat mit Brom ein Additionsprodukt liefert [18], spielt sich bei der »Hydrokotarninessigsäure« eine Substitution ab, die auch beim Hydrokotarnin selbst sehr leicht in Stellung 5 verläuft; der entstehende Bromwasserstoff reagiert mit der Aminogruppe der Verbindung unter Salzbildung. Um die Verbindung zu identifizieren, stellten wir aus 5-Bromkotarnin mit der DOEBNERSchen Synthese die in Stellung 5 bromierte »Hydrokotarninessigsäure« dar; ihr bromwasserstoffsäures Salz (XII) erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem durch Bromierung der »Hydrokotarninessigsäure« dargestellten Produkt. Das Verhalten der »Hydrokotarninessigsäure« gegenüber der Hydrierung und der Bromierung kann nur auf Grund der Ringstruktur (IIj) erklärt werden; diese wurde ebenfalls durch die im Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität ausgeführten UV-spektroskopischen Unter-

suchungen bewiesen. Während das Spektrum des Acetylderivates bei einer Wellenlänge von $330\text{ m}\mu$ das charakteristische Absorptionsmaximum der Styrol-derivate enthält, zeigen die »Hydrokotarninessigsäure« und ihr salzsaures Salz eine größenordnungsmäßig geringere Absorption und bei der erwähnten Wellenlänge gar kein Absorptionsmaximum. (Abb. 2.)

Die »Hydrokotarninessigsäure« stellt somit nicht die 6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -methylaminoäthyl)-zimtsäure, sondern das 2-Methyl-8-

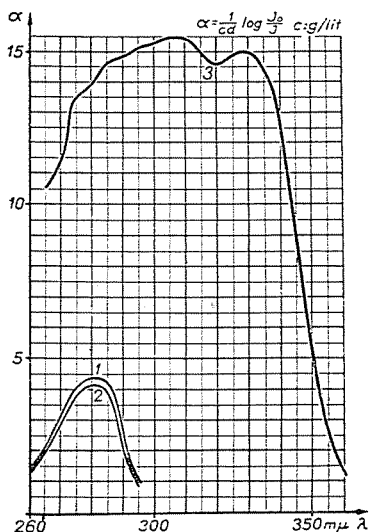


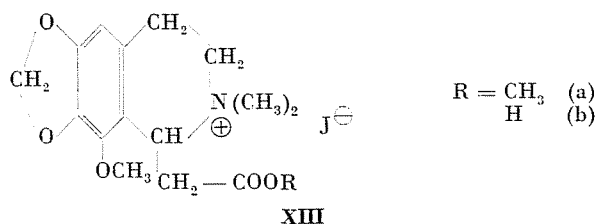
Abb. 2

-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-carboxymethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, kurz: die 1-Hydrokotarnylessigsäure dar.

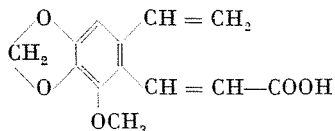
Durch Erhitzen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid erhielten wir die offenkettige N-Acetylverbindung, die Entstehung offenkettiger N-Acylderivate kann also auch beim Kotarnin nicht als Beweis für die Anwesenheit einer sekundären Aminogruppe betrachtet werden.

Aus dem Methylester der 1-Hydrokotarnylessigsäure stellten wir durch Einwirkung von Methyljodid das von AHLERS beschriebene, bei 119°C schmelzende Jodmethylat dar. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung zeigte, daß ihre Eigenschaften mit der von AHLERS angegebenen Formel (XIa) nicht zu vereinbaren sind; beim Kochen mit Lauge spaltet sich kein Trimethylamin ab und die Analysendaten lassen auf die Struktur eines durch Aufnahme von einem Mol Methyljodid entstandenen, cyclischen Jodmethylats (XIIIa) schließen. Die cyclische Struktur der Verbindung wurde von uns auf indirektem Wege bewiesen; das jodwasserstoffsäure Salz des beim Kochen mit Lauge aus ihr

gewonnenen Produktes (IIIe) ist nicht identisch mit der aus 1-Hydrokotarnyl-essigsäure durch Aufnahme von einem Mol Methyljodid entstandenen Verbindung (XIIIb).



Es ist uns auch gelungen, das der von AHLERS angegebenen Formel entsprechende, durch Aufnahme von 2 Mol Methyljodid entstehende, offenkettige [6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -dimethylaminoäthyl)-zimtsäuremethyl-ester]-jodmethylat sowohl aus dem ringförmigen Jodmethylat als auch aus dem 1-Hydrokotarnylessigsäuremethylester selbst durch Einwirkung von überschüssigem Methyljodid und Lauge zu gewinnen. Diese Verbindung schmilzt bei 199—200° C; beim Kochen mit Lauge spaltet sich aus ihr Trimethylamin ab, und die aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende stickstofffreie Säure gibt mit der von RODIONOW und TSCHENZOWA [20] beschriebenen 2-Vinyl-4,5-methylenedioxy-6-methoxy-zimtsäure (XIV) keine Schmelzpunkts-erniedrigung.



Die Struktur des aus 1-Hydrokotarnylessigsäure durch Aufnahme von einem Mol Methyljodid entstehenden cyclischen (XIIIb) bzw. des in Gegenwart von Lauge bei Einwirkung von Methyljodid im Überschuß sich bildenden offenkettigen Jodmethylats (XIb) wird durch ihr Verhalten beim Kochen mit Lauge und ihre Analysendaten bewiesen.

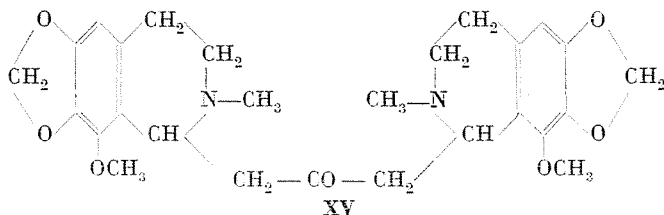
Bei der Einwirkung von Methyljodid entsteht also in der ersten Reaktionsstufe das cyclische Jodmethylat; das offenkettige quartäre Ammoniumsalz bildet sich infolge einer sich sekundär abspielenden Ringspaltung.

Als der am meisten überzeugende Beweis für das Auftreten einer Ring-Kettentautomerie bei dem Kotarnin und seinen Derivaten wird in der Literatur [21] die Existenz von zweierlei Kondensationsprodukten des Kotarnins mit Aceton betrachtet.

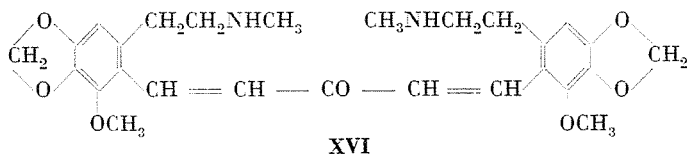
Die Reaktion des Kotarnins mit Aceton wurde zuerst von LIEBERMAN und KROPF untersucht [17]; durch Einwirkung von Aceton auf Kotarnin in Gegenwart von gesättigter Sodalösung haben sie einen bei 83° C schmelzenden

kristallinen Stoff erhalten, für den sie die offenkettige Struktur des Kotarnylidenacetons (III_f) und die cyclische des 1-Hydrokotarnylacetons (II_k) gleichermaßen als möglich hielten.

DEY und KANTAM [22] haben die Reaktion in äthylalkoholischer Lösung ausgeführt und dabei eine bei 150—151° C schmelzende Verbindung erhalten, die sie auf Grund der Analysendaten und der chemischen Eigenschaften als 1,3-Di-(1-hydrokotarnyl)-aceton (XV) beschrieben haben.



Von der durch LIEBERMAN und KROPF erhaltenen, bei 83° C schmelzenden Substanz behaupteten DEY und KANTAM (auf Grund von Analysendaten und Molekulargewichtsbestimmungen, die aber in ihrer Arbeit nicht mitgeteilt sind), daß diese ebenfalls eine durch Einwirkung von 2 Molekeln Kotarnin auf eine Molekel Aceton entstandene, aber offenkettige Verbindung, das Dikotarnylidenacetone (XVI), sei.



Diese Behauptung begründeten sie vor allem damit, daß sich die bei 83° C schmelzende Substanz beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol in die bei 151° C schmelzende Verbindung umwandelte. Derart glauben sie für die Ring-Ketten-Tautomerie des Kotarnins und der Kotarninderivate einen unbezweifelbaren Beweis erstattet zu haben, was auch von der späteren Literatur übernommen wurde.

MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI [19] haben das Kotarnin mit Acetondicarbonsäure bzw. mit Acetessigsäure zur Reaktion gebracht und dadurch bei 83° C bzw. 156° C schmelzende Verbindungen erhalten; diese Synthesen beweisen ohne Zweifel, daß eine der Verbindungen das Kondensationsprodukt von zwei Molekeln Kotarnin mit einer Molekel Aceton, die andere das von einer Molekel Kotarnin mit einer Molekel Aceton ist, ihre Schmelzpunkte sind jedoch — offenbar irrtümlich — in der Mitteilung vertauscht, wie wir nach Wiederholung der Versuche festgestellt haben. Beide Verbindungen wurden von MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI in der offenen, Kotarnyliden-Form aufgeschrieben.

Zum Zwecke der endgültigen Aufklärung ihrer Struktur stellten wir beide Verbindungen dar. Die in benzolischer Lösung unternommenen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen haben erwiesen, daß das bei 83° C schmelzende Produkt durch Reaktion von je *einer* Molekel Kotarnin und Aceton entstanden ist, die nach DEY und KANTAM bei 151° C schmelzende Substanz (deren Schmelzpunkt wir übrigens durch wiederholtes Umkristallisieren auf 162° C erhöhen konnten) dagegen das Kondensationsprodukt von *zwei* Molekeln Kotarnin mit einer Molekel Aceton darstellt. Dies wird weiterhin auch dadurch bestätigt, daß wir durch Einwirkung von Kotarnin auf die bei 83° C schmelzende Verbindung in molarem Verhältnis in Alkohol, diese unter Gewichtserhöhung mit 73%iger Ausbeute in die höher schmelzende Substanz umwandeln konnten.

Die Umwandlung der bei 83° C schmelzenden Substanz in die bei 151° C schmelzende bei Einwirkung von Alkohol ist somit keine Isomerisierung, sondern eine Disproportionierung; aus zwei Molekeln der bei 83° C schmelzenden Verbindung spaltet sich unter Bildung der höher schmelzenden eine Molekel Aceton ab.

Um zwischen der offenkettigen und der cyclischen Struktur der Verbindungen zu entscheiden, haben wir — wie auch im Falle der 1-Hydrokotarnyl-essigsäure — ihr Verhalten gegenüber der katalytischen Hydrierung und der Bromierung untersucht. In Gegenwart von Palladium-Tierkohle konnte bei keiner der Verbindungen die Aufnahme von Wasserstoff erzwungen werden. Bei der Bromierung spielte sich bei beiden Verbindungen keine Addition, sondern eine Substitution in Stellung 5 ab, was nur auf Grund einer cyclischen Struktur der Verbindungen zu verstehen ist. Das 1-(5-Brom-hydrokotarnyl)-aceton bzw. sein bromwasserstoffsäures Salz wurde zwecks Identifizierung auch aus 5-Bromkotarnin und Aceton dargestellt; die beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen erwiesen sich auf Grund des Mischschmelzpunktes als identisch.

Auch die im Chemischen Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften ausgeführten IR spektroskopischen Untersuchungen sprechen für die cyclische Struktur der bei 83° C schmelzenden Substanz; das in Chloroformlösung aufgenommene Spektrum (Abb. 3) zeigt das für die Oxo-Gruppe charakteristische Maximum bei einer Wellenzahl von 1715, was die Existenz einer, mit der Oxo-Gruppe konjugierten Doppelbindung, also die offenkettige Struktur ausschließt; weiterhin ist im Spektrum die bei primären und sekundären Aminen hervortretende, für die NH-Gruppe charakteristische Frequenz (bei Wellenzahlen zwischen 3270—3460 bzw. im Falle einer Wasserstoffbrücke zwischen 3050—3550) nicht zu finden.

Sowohl aus der bei 83° C als auch aus der bei 162° C schmelzenden Substanz gelang es uns, je ein offenkettiges und cyclisches Jodmethylat darzustellen. In der ersten Reaktionsstufe bilden sich also auch hier die cyclischen Jodmethylate, und die quartären Ammoniumsalze mit offener Kette entstehen

infolge einer sich sekundär abspielenden Ringspaltung, genauso wie im Falle der 1-Hydrokotarnylessigsäure.

Auf Grund unserer Untersuchungen können wir zusammenfassend feststellen, daß alle Kotarninderivate, bei denen man prinzipiell eine Ring-Ketten-Tautomerie annehmen kann, in Wirklichkeit eine cyclische Struktur besitzen und daß die von der hypotetischen Aminoaldehydform ableitbaren, offenkettigen Derivate (quartäre Ammoniumsalze, N-Acylderivate) auf dem Wege über eine nachträgliche Ringspaltung entstehen. Alle Reaktionen des Kotarnins

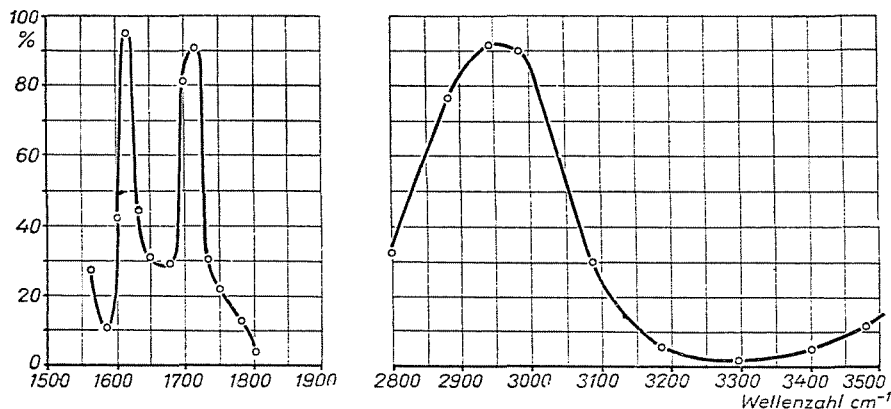


Abb. 3.

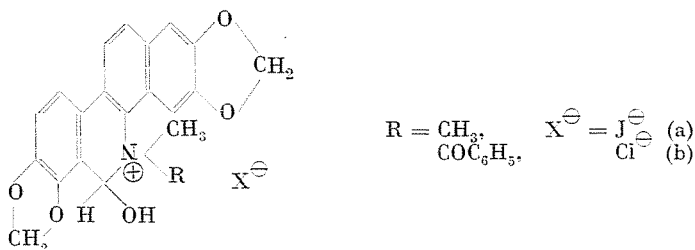
können auf Grund der cyclischen Struktur gedeutet werden, viele Reaktionen sogar nur auf Grund einer solchen. Die Existenz der Aminoaldehydform des Kotarnins konnte also experimentell nicht begründet werden.

Ähnliche Ergebnisse lieferten auch unsere Untersuchungen mit dem Berberin und dem Sanguinarin.

Vom Berberin sind zwei feste, desmotrope Formen bekannt: das Aminocarinol und die quartäre Ammoniumbase [8]. Es ist GADAMER [23] nicht gelungen, aus dem Berberin ein N-Methyl- oder ein N-Benzoylderivat darzustellen, offenbar weil das zwischen den beiden Ringen eingelagerte Stickstoffatom einer starken Hinderung unterworfen ist; er begründete die Existenz der Aminoaldehydform ausschließlich auf der Tatsache, daß das Berberin mit Hydroxylamin »Berberinaloxim« und mit p-Aminodimethylanilin »Berberinaldimethylaminoanil« liefert. Wir haben festgestellt [24], daß diese Derivate — analog den entsprechenden Derivaten des Kotarnins — bei der katalytischen Hydrierung eine Hydrogenolyse zu Dihydroberberin (Vb) erleiden, d. h. daß sie eine cyclische Struktur (Vc bzw. Vd) besitzen.

Die Hydrogenolyse der Kondensationsprodukte des Sanguinarins mit Anilin bzw. mit Phenylhydrazin lieferte Hydrosanguinarin (VIIIb) und das Kondensationsprodukt mit Malonsäure nahm bei der katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff auf; d. h. allen diesen Produkten ist eine cyclische Struktur

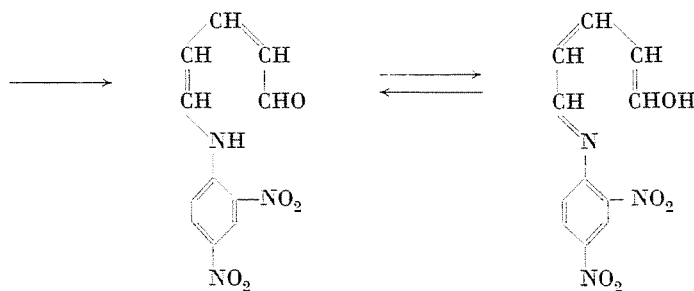
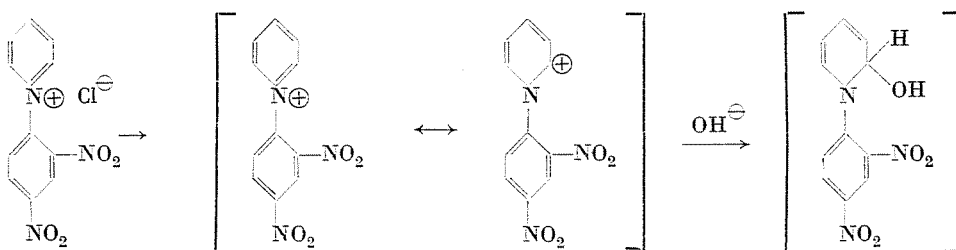
(VIIIc, VIIIId bzw. VIIIe) eigen [25]. Es ist uns weiterhin gelungen, aus dem Sanguinarin durch Aufnahme von einem Mol Methyljodid ein cyclisches Jodmethylat (XVIIa) und durch Erwärmen mit Benzoylchlorid ein ebenfalls cyclisches Additionsprodukt (XVIIb) darzustellen; im Falle des Sanguinarins



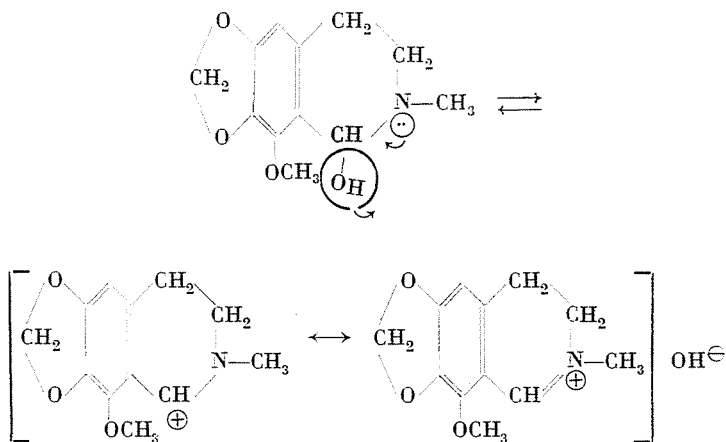
führen also nicht einmal die Alkylierung und die Acylierung zu Derivaten, die sich von der Aminoaldehydform ableiten.

Beim N-Methylpyridiniumhydroxyd [6] ist die quartäre Ammoniumbase die stabilste Form; hier ist nicht nur die Aminoaldehydform nicht nachweisbar, auch auf die Existenz der Aminocarbinolform kann man nur indirekt schließen, und zwar daraus, daß das N-Methylpyridiniumhydroxyd zu N-Methyl-2-pyridon oxydierbar ist [26].

Aus der Literatur sind aber auch solche Pseudobasen bekannt, bei welchen allein die Aminoaldehydform stabil ist, und die Existenz der beiden cyclischen Tautomeren bisher nicht nachzuweisen war; eine solche ist z. B. die aus dem 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (XVIII) bei der Einwirkung von Alkalien erhaltene Verbindung XIX [27].



Bisher ist also kein einziges pseudobasisches heterocyclisches Aminocarbonol bekannt, bei dem es gelungen wäre, alle möglichen tautomeren Formen nachzuweisen; im besten Falle konnte man entweder die Existenz der beiden Glieder des anionotropen Systems oder die der beiden Glieder des prototropen Systems experimentell verifizieren. Es ist offenbar, daß die Anionotropie durch andere strukturelle Eigenschaften als die Prototropie gefördert wird und daß die Elektronenaffinität des Substituenten am Stickstoffatom (bei gleichem Ringsystem, sonst identischen Substituenten und gleichen Versuchsbedingungen) eine entscheidende Rolle spielen muß, ob die eine oder die andere von beiden in Vordergrund tritt. Die elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe (z. B. im Falle des Kotarnins) festigt die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom des Ringes und erleichtert zugleich die Abspaltung der Hydroxylgruppe in Form eines Anions; infolge der Ausbildung eines mesomeren Kations stabilisiert sich der Ring, und die Anionotropie tritt in Vordergrund. Die stark elektronenanziehende 2,4-Dinitrophenyl-



gruppe dagegen lockert die Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem benachbarten Kohlenstoffatom, erleichtert dadurch die Öffnung des Ringes bzw. ermöglicht das Auftreten der Prototropie.

Man kann jedoch annehmen, daß irgendein in bezug auf seine Elektronenaffinität zwischen der Methyl- und der 2,4-Dinitrophenylgruppe stehender Substituent das gleichzeitige Auftreten der Anionotropie und der Prototropie und damit die gleichzeitige Existenz aller drei tautomeren Formen ermöglichen könnte. Unsere weiteren Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Wir sprechen den Kandidaten der chemischen Wissenschaften Herrn JU. N. SCHEINKER, Frau L. I. OBOLENSKAJA, Herrn G. VARSÁNYI und Herrn J. PLIVA für die Aufnahme und Auswertung der IR- und UV-Spektren, Frl. I. BATA und Frau CL. SIMON-ORMAI für die Ausführung der Mikroanalysen, Frau S. KRAKOVICZER und Herrn G. VADÁSZ für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche unseren aufrichtigen Dank aus.

Zusammenfassung

Es wird die Eigenart der allgemein angenommenen dreifachen Tautomerie der heterocyclischen pseudobasischen Aminocarbinole als gleichzeitiges Vorhandensein von Anionotropie und Prototropie hervorgehoben und eine elektronentheoretische Deutung der Untersuchungsergebnisse an Kotarnin, Berberin und Sanguinarin, so wie einiger aus der Literatur bekannten Tatsachen versucht.

Literatur

1. NESSMEJANOW, A. N.—KABATSCHNIK, M. I. (*A. H. Несмеянов—М. И. Кабачник*): Журнал общей химии. **25**, 41 (1955).
2. BEKE, D.—MARTOS-BÁRCZAI, M.: Magyar Kémiai Folyóirat. **62**, 159 (1956).
3. BEKE, D.—HARSÁNYI, K.: Magyar Kémiai Folyóirat. **62**, 201 (1956).
4. BEKE, D.—HARSÁNYI, K.—KÖRÖSI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat. **62**, 204 (1956).
5. BEKE, D.—HARSÁNYI, K.: Magyar Kémiai Folyóirat. **62**, 298 (1956).
6. HANTZSCH, A.—KALB, M.: Ber. **32**, 3109 (1899).
7. DOBBIE, J. J.—LAUDER, A.—TINKLER, CH. K.: J. Chem. Soc. **83**, 598 (1903); **85**, 121 (1904).
8. SKINNER, B.: J. Chem. Soc. 1950, 823.
9. ROSER, W.: Ann. **249**, 156 (1888); **254**, 334 (1889).
10. ELDERFIELD, R. C.: Heterocyclic Compounds IV. 456 (New York 1952).
11. BEKE, D.—HARSÁNYI, K.—MARTOS-BÁRCZAI, M.—PONGOR, G.—SZÁNTAY, Cs.: Mitteilungen der Forschungsinstitute der chemischen Industrie. **IV.**, 28 (1954).
12. FREUND, M.—BECKER, F.: Ber. **36**, 1527 (1903).
13. DEY, B. B.—KANTAM, P. L.: J. Indian chem. Soc. **12**, 421 (1935).
14. HOPE, E.—ROBINSON, R.: J. Chem. Soc. **99**, 2114 (1911).
15. GENSLER, W. J. in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds. **IV.** 462 (1952).
16. BOWMAN, W.: Ber. **20**, 2431 (1887).
17. LIEBERMAN, C.—KROPF, F.: Ber. **37**, 211 (1904).
18. AHLERS, W.: Ber. **38**, 2873 (1905).
19. MASSLENNIKOWA, W. A.—LASUREWSKI, G. W. (*В. А. Масленникова—Г. В. Лазуревский*): Доклады Академии Наук СССР. **72**, 305 (1950).
20. RODIONOW, W. N.—TSCHEZOWA, M. G. (*В. Н. Родионов—М. Г. Ченцова*): Журнал общей химии. **23**, 1849 (1953).
21. GENSLER, W. J. in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds. **IV.**, 465 (1952).
22. DEY, B. B.—KANTAM, P. L.: J. Indian chem. Soc. **12**, 430 (1935).
23. CADAMER, J.: Arch. Pharm. **243**, 31 (1905).
24. BEKE, D.—HARSÁNYI, K.—KNIRSCH, G.: Unveröffentlichte Versuche.
25. BEKE, D.—MARTOS-BÁRCZAI, M.: Unveröffentlichte Versuche.
26. DECKER, H.: J. pr. Chem. (2) **47**, 28 (1893).
27. ZINCKE, TH.: Ann. **330**, 103 (1913).

Dénes BEKE, Budapest, XI. Budafoki út 4.

FORMATION OF THE DELTA-PHASE BY OXIDATION OF α -TITANIUM*

I. KONCZ and Mrs. M. KONCZ-DÉRI

Institute for Electrochemistry (Dir. Prof. B. LÁNYI), Polytechnical University, Budapest

(Received December 23, 1956)

Introduction

During the oxidation of titanium on air, besides the forming of the scale, more or less oxygen, resp. nitrogen dissolves as a solid solution in the metal. Besides the scaling losses these dissolved gases change to a great extent the technological properties of the metal, a fact that must not be neglected in further processing. In the literature we find many data on the scaling of titanium, often contradictory. The results differ even as to the composition of the scale. Some of the investigators found only TiO_2 ; others indicated lower oxides as well. The rate of oxidation was found to be either logarithmic or parabolic or linear. In our opinion the incongruence of the data is primarily due to the difference in the purity of the metals used in the experiments. Furthermore — mostly in previous investigations — few authors made any difference between α - and β -fields in the oxidation. In most cases they gave no evidence of the metallographic structure of the examined specimens. In commercial Ti and especially in previously manufactured metals, the contaminations may reach the magnitude of many percentages [2]. E. g. the Fe impurity always present in the Kroll Ti is β -stabilizing, and lowers the boundary between the α — and $\alpha + \beta$ field. On the effect of Fe or other β -stabilizing contaminations the lower transformation temperature may fall to room temperature [3, 4]. Owing to the different laws governing the two structures, the presence of the β -constituent will influence the process of oxidation. Several authors observed discontinuities in the oxidation curve and others found the regularities to change in long-time experiments [3—9]. For manufacturing processes it is of great importance to know the formation of a protecting layer and the solubility of oxygen in the base metal *i. e.* the diffusion constant.

It is known, that the Ti—O system does not follow the law of the constant proportions. According to the classical work of EHRlich [1] TiO has by exact stoichiometric composition vacant sites of about 15% and the oxygen occupies

* Paper presented and held at the Hung. Acad. of Sci. April 20, 1956. Budapest.

interstitial sites. Our present knowledge of the constitution of the Ti—O system is summarized on the diagrams presented by BUMPS, KESSLER and HANSEN [10], as well as by SCHOFIELD and BACON [11] (Fig. 1.). The constitutional diagram given by Schofield and Bacon shows in the saturation boundary of oxygen- α -Ti solid solution a deviation from the diagram stated by BUMPS, KESSLER and HANSEN. As in our investigations the knowledge of the saturation concen-

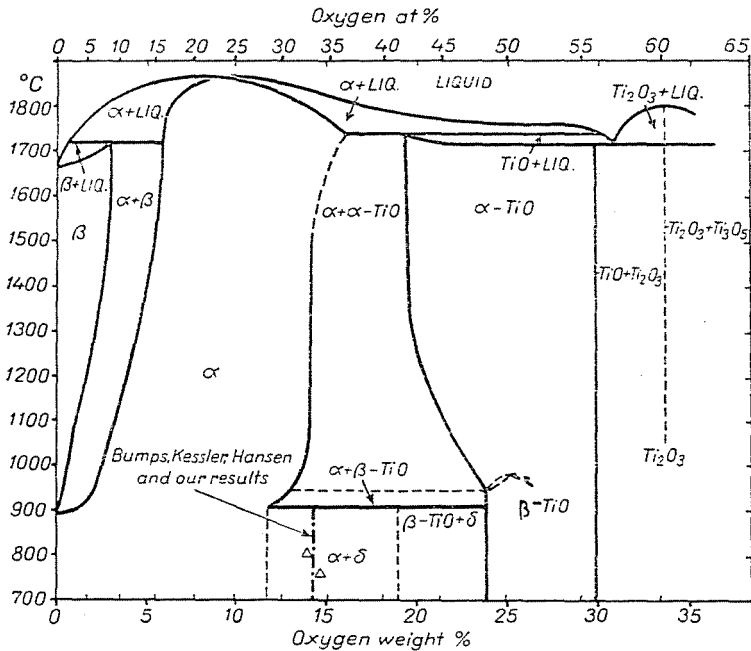


Fig. 1. The system Ti—O (Schofield and Bacon J. Inst. Met. 1955—56. 84. 47.)

tration was very essential, so this limit was checked up, and, in our temperature range, the data indicated by BUMPS, KESSLER and HANSEN were found to be justified. The probable position of the boundary is marked on the figure. This solubility limit is 13.8 weight per cent. The solution of oxygen is followed by a dilatation of the lattice and the elementary cell lengthens, mainly in the direction of the c -axis. Above the temperature of the allotropic transformation the solid solubility decreases in the β -field. In the reaction of titanium by oxygen, the solution of oxygen is the first step [12, 13], and the formation of an oxide layer begins at the moment when the surface reaches the concentration of the saturated solid solution at investigation temperature. This, naturally, is different in the presence of some β -constituents. In experiments carried out in the α -field it is very essential to avoid the β -constituent. This may be achieved by careful heat treatment. In preparing a specimen fast cooling

may cause many β -constituents to remain present and thus to influence oxidation.

During the past years many articles have been published about the rectifying properties of the oxidized Ti surfaces [15, 16]. In general these rectifiers are described as TiO_2 rectifiers, though these layers, even if produced primarily by oxidation on air or in oxygen, were afterward reduced in hydrogen, resp. treated chemically. Accordingly, the well insulating TiO_2 layer was transformed to a conducting one. Data about the constitution of the conducting TiO_2 layer are not given here.

The purpose of our investigations was to produce oxide layers with rectifying properties on titanium. During the initial experiments many adherent and compact, bluish-grey films were obtained. Several times they became different in colour and were non-adherent. In case of non-adherent layers an apparent increase in the oxidation rate was observed. Due to the difference in results, it became necessary to perform the oxidation measurements under well-defined conditions, and to use during all experiments defined and identical materials. The oxide layers produced on iodide-titanium surfaces in a temperature range from 570° to 820° C were investigated in order to observe under what conditions optimal adherent, resp. rectifying oxide films could be obtained. The investigations were carried out in oxygen under a pressure of 2—5 mmHg. The bluish-grey layers with good rectifying properties were assumed to be TiO_2 , but for control, their structure was examined by X-ray diffraction. The investigations indicated that these layers correspond to the so-called δ -phase described first by BUMPS, KESSLER and HANSEN and were produced only synthetically [10]. Thus, for the first time, we succeeded in verifying the formation of the δ -phase under non-synthetic conditions.

Experimental method

In our experiments we used a sheet cold-rolled from a double deposited iodide-titanium rod [17], produced at the Mechanical Technological Institute of the Technical University of Budapest. The composition of the rod was: $\text{N}_2 < 0,02\%$; $\text{O}_2 \dots 0,012\%$; $\text{Fe} < 0,03\%$; $\text{Si} < 0,01\%$, faint traces of Mg, Mn, Al, Sn, Sb. From the original rod of 6,5 mm dia. — without intermediate annealing — a strip of 0,5 mm thickness was rolled cold, from which discs of 16 mm were cut. Care was taken to avoid the parts of the sheet containing the tungsten core. The discs were then ground on metallographic finishing papers to a finish of 4/0, and stored in an exsiccator. Immediately before each oxidation run, the discs were chemically polished in a hot solution of $\text{HF } 10\% + \text{HNO}_3 \text{ } 10\% + \text{aqu.}$ (from 5 to 10 sec. at 80° C) [5]. The discs were held by nippers with Pt ends, and transferred from the etchant into dis-

tilled water, alcohol and ether, then dried and immediately inserted in the reaction chamber. The oxidation measurements were carried out in a transparent silica tube attached to a high vacuum equipment (Fig. 2). The transparent silica tube of 35 mm dia. was connected by a ground joint to the glass equipment of the pump. The two valves marked on the figure were connected to an oil diffusion pump of 45 l/sec capacity. The liquid air cooled trap B was placed between the two valves. This trap was applied because an oil diffusion pump even if equipped with a baffle does not prevent the penetration into the high-vacuum area of some slight amount of organic gases. The ionization

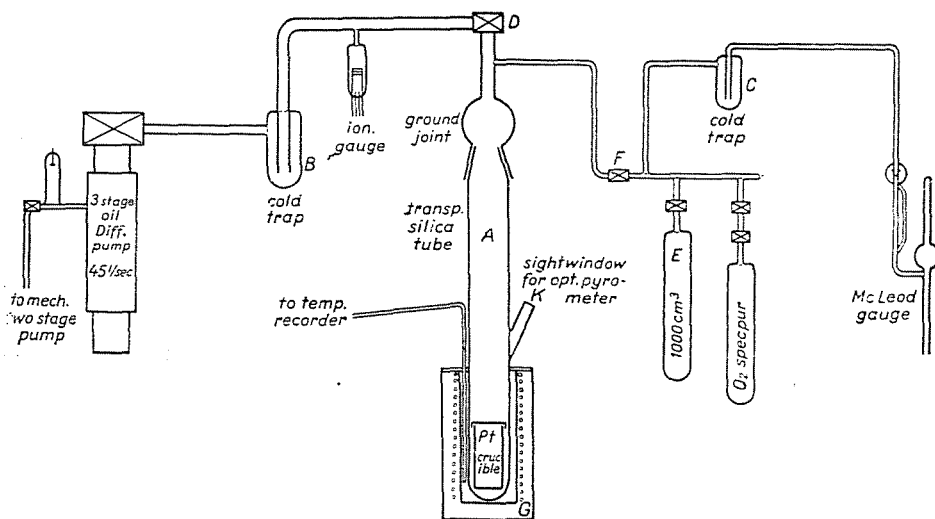


Fig. 2. The absorption apparatus

gauge placed between the two valves is indispensable for the control of the vacuum tightness of the system. The absorption takes place in the system after the valve D is closed. A McLeod gauge for measuring the pressure was also connected by a cold trap cooled by liquid air to the reaction area. The balloon containing the specpure oxygen used in the experiments was joined through the feeding valves (F, F') to the pumping system. The balloon E could be switched on, and served partly for prefilling the gas, and partly to increase the total volume. The volume of the reaction system was 1250 ml and might be extended to 2250 ml by attaching balloon E. The vacuum system, after all the glass parts were flamed, maintained a vacuum better than 10^{-6} mmHg. The specimen was inserted in a Pt crucible and placed on a Pt tripod (Fig. 3). Four holes, each of 4 mm dia. were drilled in the cover of the Pt crucible and enabled the measurement of temperature inside the crucible by means of an optical pyrometer through the window K sealed on the silica tube.

After the specimen was inserted, the system was pumped down cold, and was controlled by closed valves for leakage control. The disc was then heated in high vacuum up to 860° — 865° C for 30 minutes [14], and was gradually cooled off ($0,5^{\circ}$ C/min) to investigation temperature. This temperature was held

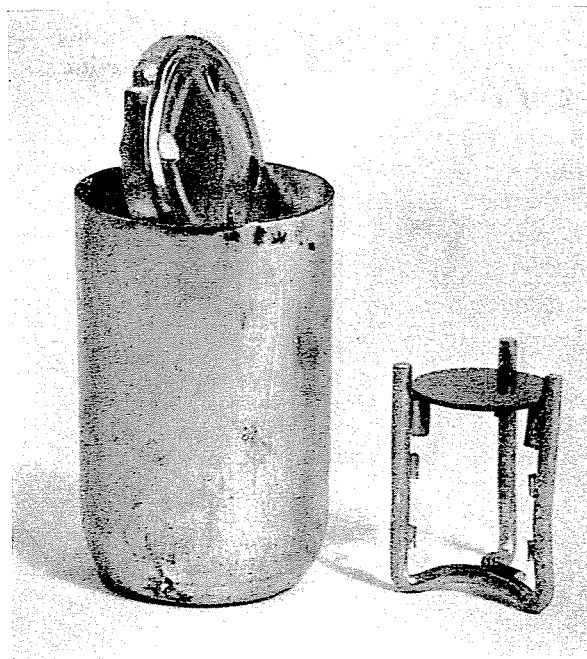


Fig. 3. Platinum crucible with platinum cover, tripod and specimen

for 30 min until the thermal equilibrium was reached. The temperature measurements were carried out by means of a thermocouple of Pt—10% PtRh placed on the outer side of the reaction tube and by means of an optical pyrometer through the Pt crucible's hole. The thermocouple was first calibrated by the aid of an optical pyrometer to the temperature of the specimen. For this purpose a Pt disc was placed in the Pt crucible and the differences of the optically obtained temperature and the thermocouple readings were registered and subtracted by evaluation. The radiation coefficient of Pt is known, but as the surface of the metallic-white Ti plate became greyish-black during the oxidation, it could not be used for temperature measurement due to the unknown radiation coefficient. In the low temperature ranges, where the optical pyrometer cannot be applied, the correction was extrapolated. During the measurements the temperature regulation was made by means of the

thermocouple. The volume of the absorption area was calibrated by adjoining a known volume. For pressure measurements in this range a McLeod manometer seemed to be the most suitable. The time delay caused by the use of this type of manometer was compensated by the small volume of the instrument (8 ml). By the absorption measurements the decrease of the pressure was plotted against time. During the investigations the difference of the initial- and end-pressure never surpassed 1 mmHg. If a probability occurred to exceed this value the pressure was restored to the initial level by means of the feeding valves F—F'.

By the first runs one side of the oxidized disc was metalized, and the other one was used for X-ray back-reflection measurements. Later a cold drawn wire from the same iodide-titanium rod was placed near the disc and oxidized simultaneously. This wire served for the X-ray analysis in a Debye-camera. The identity of the layers on both disc and wire were controlled by means of electrical measurements. Using a Debye-camera, larger range of reflections and sharper patterns could be obtained.

Experimental results

Rate of oxidation

Regarding the rate of Ti oxidation DAVIES and BIRCHENALL [3] interpreted a linear relationship between the amount of oxide formed, and the time elapsed, in the temperature range of 650°—1000° C at 1 atm of oxygen. At the beginning of oxidation a deviation from the linearity was observed, this was due partly to the inaccurate determination of the specimen surface, and partly to the solubility of oxygen in the metal.

ALEXANDER and PIDGEON [18] stated the linear relationship between the logarithm of time and the volume of oxygen consumed during oxidation in the temperature interval of 250° to 550° C in oxygen at pressures between 20—200 mmHg.

GULBRANSEN and ANDREW [8] as well as PFEIFFER and HAUFFE [19] found a parabolic law in the oxygen pressure range of 76 to 760 mmHg, between 500°—800° C.

MORTON and BALDWIN [6] stated the following parabolic law :

$$W - W_0 = [Kt]^{\frac{1}{2}}$$

where W is the increase of weight, t the time, and W_0 as well as K are constants. The values of K are different in the function of time. At 1000° C the oxidation

may be determined by the constant $K = 122 \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{hr}$ for one hour. Afterwards the rate of the oxidation increases and the value of K becomes $8400 \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{hr}$. The temperature dependence of K can be described by an Arrhenius-type relation.

JENKINS [5] established, depending from the temperature, three types of oxidation; the one carried out at low temperature is characterized by the parabolic law, the other one likewise following the parabolic law occurs at

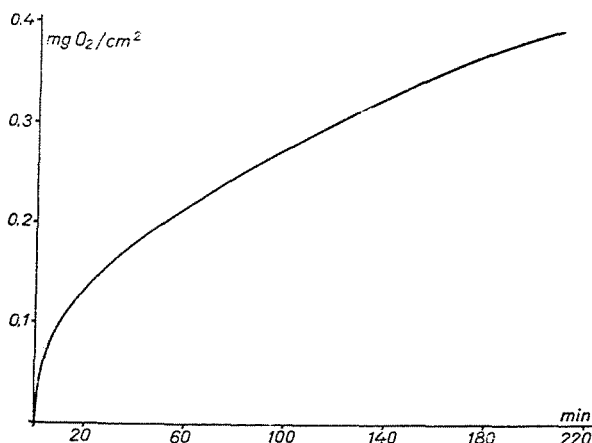


Fig. 4. Rate of oxidation at 760°C

high temperature, and between these two the third process can be interpreted by the linear law.

If the initial oxide forms a close layer on the surface of an oxidized metal the diffusion through this film determines the further course of the oxidation process [20]. In metallic Ti, where the solubility of oxygen may be considerable, the formation of a scale takes place only when the surface reaches the saturated oxygen concentration at the temperature investigated. The parabolic rate of oxidation is characterized by all these processes in which the diffusion is the rate-controlling process.

Within the temperature ranges and pressures investigated the oxidation can be characterized at any time by the parabolic law, the value of the constant being $40\text{--}50 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^{-2} \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ (Fig. 4).

Diffusion of oxygen

For further investigations, regarding the mechanism of oxidation, the determination of the diffusion constant is of great importance. About the diffusion of O_2 in Ti, there is only one reference available [12], which states

the value of the diffusion constant of oxygen in β -titanium to be 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ at 900°C . The value of the diffusion constant in α -phase is only tentatively determined by evaluation and is found to be 10^{-7} $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ between 463° and 565°C [18]. According to other estimations the values 10^{-10} $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ at 700°C and 10^{-9} $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ at 800°C were obtained [12].

Two possibilities were exploited for the determination of the diffusion constant. The hardness of the Ti—O system varies in the function of dissolved



Fig. 5. Transverse section from specimen No 11. Magn. $\times 500$. Microhardness indentation 20 g load, HF + HNO₃ etch.

oxygen contents [10]. On the cross section of the Ti discs investigated the distribution of oxygen was determined by microhardness measurements. Fig. 5 represents the micrograph of the cross section of an oxidized plate, the indentations of the microhardness tester can be seen. The oxygen distribution concluded from the hardness measurements as a function of diffusion depth can be seen in Fig. 6. The diffusion constant of the oxygen distribution curve was calculated from the one-dimensional diffusion formula [20]. Provided the concentration values are the same in the levels parallel to the surfaces:

$$c(x, t) = \frac{m}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} e^{-\frac{x^2}{Dt}}$$

The values of this diffusion constant derivated from the hardness curves are 2,9 resp. $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ at 840° C resp. 790° C .

The other consideration regarding the diffusion constant based on the experimentally observed phenomenon is, that in case of an oxidation at a very low pressure of oxygen (0,1—0,2 mmHg) the initial oxide layer formation can be observed at a good measurable moment. Heated at constant temperature in high vacuum the oxide layer disappears also at a well observable moment

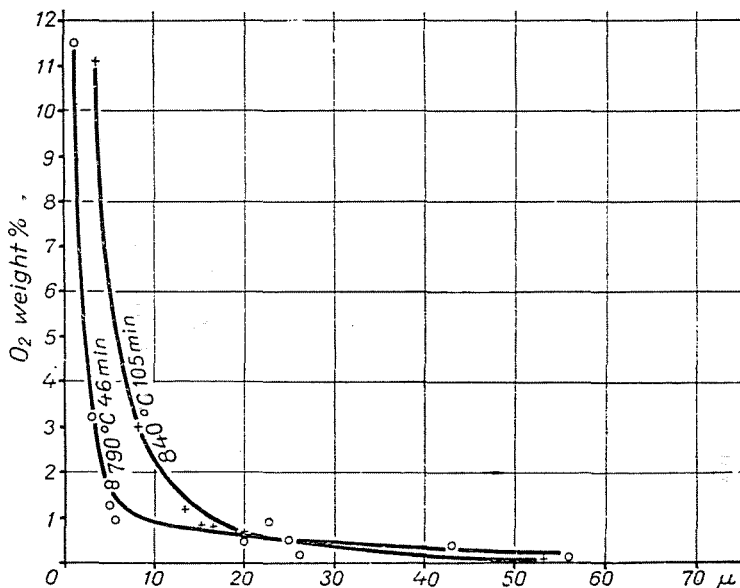


Fig. 6. Oxygen-distribution in planes parallel to surface

[21]. If we know the time elapsed between the formation and disappearance, as well as the amount of the absorbed oxygen, and assuming that the appearance of the oxide layer corresponds to the saturation limit of the α -phase, the value of the diffusion constant can be determined. By substitution of $X = 0$ the saturation limit for $\text{TiO}_{0,48}$ and the value of the diffusion constant for O_2 in α -titanium is $D = 10^{-11} - 5 \cdot 11^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. The accordance between the values of the diffusion constant determined by the two methods are satisfactory.

Our values of diffusion constant differ by several orders of magnitude as of those estimated by other authors. If the value of the diffusion constant for β -titanium is $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ at 900° C , for the hexagonal, close packed α -titanium, the value of 10^{-11} at 800° C is acceptable.

One finds references that the rate of oxidation changes in many cases abruptly at a too high value, and in this case a chipping scale is observed [6]. The chipping occurs in all such cases, when the specific volume of the scale formed is greater than that of the metal. The formation of chipping oxide layers were observed also in our investigations and in regard to the mechanism of this phenomenon we made the following assumptions. By the formation of a good adherent oxide layer, the diffusion through this layer must be the rate-controlling process. In this case the initial rate of the absorption will be the highest and will diminish in time, i. e. with the thickening of the oxide layer. The rate of layer formation depends on the concentration dependence of the diffusion constant. The Ti—O equilibrium in the layer may be influenced by subsequent heat treatment, especially if this is performed at high vacuum or in O₂ on a pressure different from the pressure of the layer formation. At higher temperatures according to literary data and to our observations, the rate of oxidation will become abruptly higher than the initial value determined by the solubility. This observation is not in agreement with the mechanism of diffusion and may be explained only by oxidation, forming a non-protective layer on the metallic surface. This assumption is supported by literary data, which give stoichiometrically well-defined values for the oxide layers. Besides, these layers have no rectifying properties. It can be assumed, that the oxidation becomes parabolic where the δ -phase formation is probable. In β -field oxidation this is not probable.

Structure of the oxide layer

The structure of the oxide layer was investigated by X-ray analysis, using a Debye—Scherrer camera of 57 mm dia. with filtered CuK α radiation.

Diffraction patterns were taken from the unoxidized Ti wire and from the layers formed between 570° and 820° C in the intervals of 50° C.

On the data of X-ray analysis the following conclusions were made :

1. The reflections of the O₂ saturated α -titanium phase are predominant in all patterns. The dimensions of the O₂ saturated, close packed hexagonal elementary cell are (considered average values of all the patterns) :

$$a = 2 \cdot 95_6 \text{ \AA} \qquad c = 4 \cdot 76_3 \text{ \AA} \qquad \frac{c}{a} = 1.62$$

2. On all specimens, the presence of TiO₂ rutil phase can be stated by the tetragonal cell dimensions :

$$a = 4 \cdot 58 \text{ \AA} \quad c = 2 \cdot 95 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 0,645$$

These data are in agreement to the known values.

3. The presence of the lower oxides of Ti [23] as TiO and Ti₂O₃ can not be established, due to coincidence of reflections of α -titanium and rutil, or to the presence of their probable minute amounts.

4. After eliminating the reflections of α -titanium and rutil, the remaining group of reflections show the presence of the δ -phase, first identified by BUMPS, KESSLER and HANSEN [10].

5. The elementary cell of the δ -phase is tetragonal, in accordance with the statement of BUMPS, KESSLER and HANSEN.

The cell-dimensions are :

$$a = 3 \cdot 20 \text{ \AA} \quad c = 5 \cdot 12 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,600$$

The corresponding values of BUMPS, KESSLER and HANSEN [10] are :

$$a = 5 \cdot 333 \text{ \AA} \quad c = 6,645 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,246$$

6. Only as approximation the stoichiometrical composition of the δ -phase can be assumed as : Ti₃O₂, with X-ray density of 5,4 g/cm³. This value can explain the adherence of the scale.

Microscopical textures

On the cross section of the discs having rectifying properties a porous layer of 2—10 micron thickness can be observed under the dense oxide layer. Due to the extreme thinness of the layer, neither its composition nor its structure can be established. We assume that this porous layer is identical with the porous Ti or Ti + TiO layer, found by MORTON and BALDWIN [6]. This layer can be identified even in case of very thin oxide films as seen in Fig. 7, where below the oxide layer of a thickness of 5 micron, the formation of such a porous layer can be observed. (Polished specimen without etching. After O₂ saturation oxidized at 840° C 0,378 mg O₂/cm².) The porous layer is more pronounced in the formation of thicker oxide sheets. Fig. 5 shows a specimen with the amount of 1,36 mg O₂/cm² absorbed at 790° C on pressure of 3 mmHg. The lower porous layer follows the unevenness of the surface and its continuity does not break off, even at the boundary of the primary cristallites (Fig. 8).

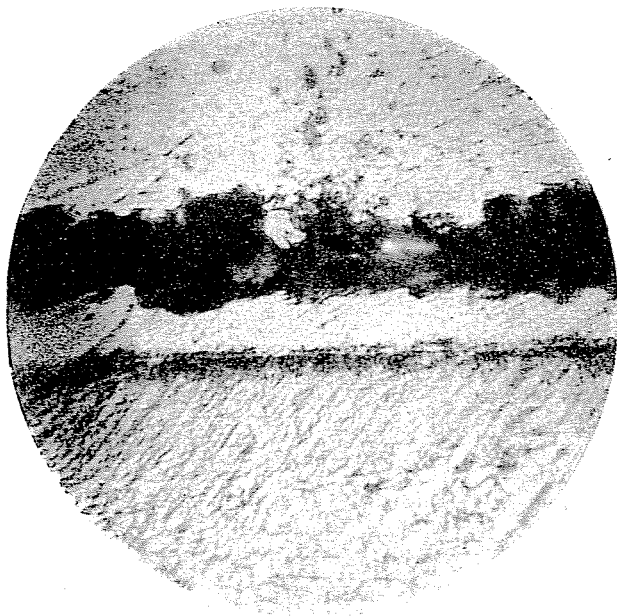


Fig. 7. Formation of the porous layer on oxigen-presaturated specimen. Magn. $\times 1600$, no etch.

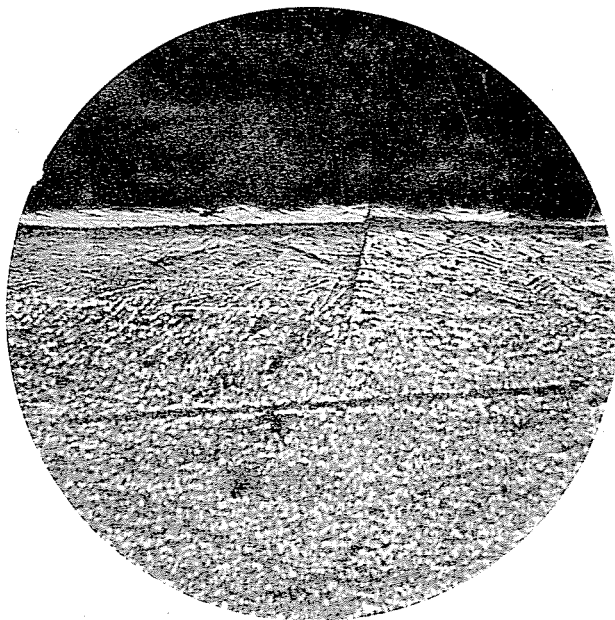


Fig. 8. Thick, porous layer by no rectifying specimen. Magn. $\times 250$, HF + HNO₃ etch.

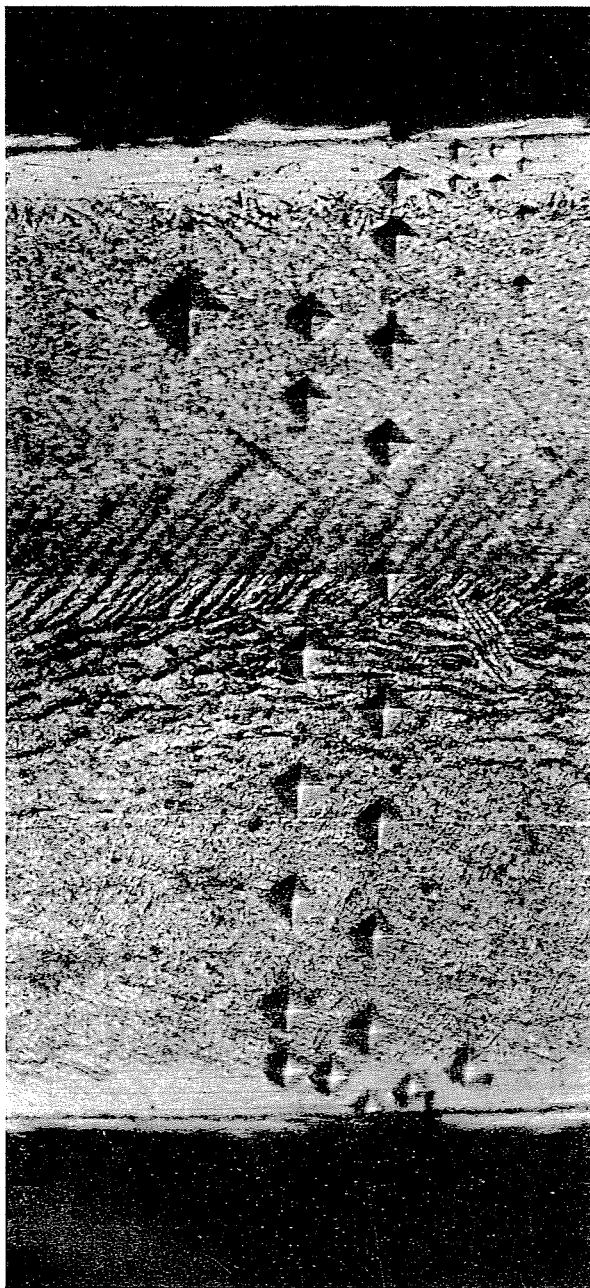


Fig. 9. Full section of the same disc as Fig. 8. Magn. $\times 250$. HF + HNO₃ etch.

In the same Fig. oxidation can be seen to penetrate between the primer cristallites. Fig. 9 shows the cross section of a disc without any rectifying properties, with microhardness indentations. The structure is a transformed α -prime, due to a rapid cooling from the annealing temperature to the reaction temperature. The center shows a streated structure (Fig. 10).

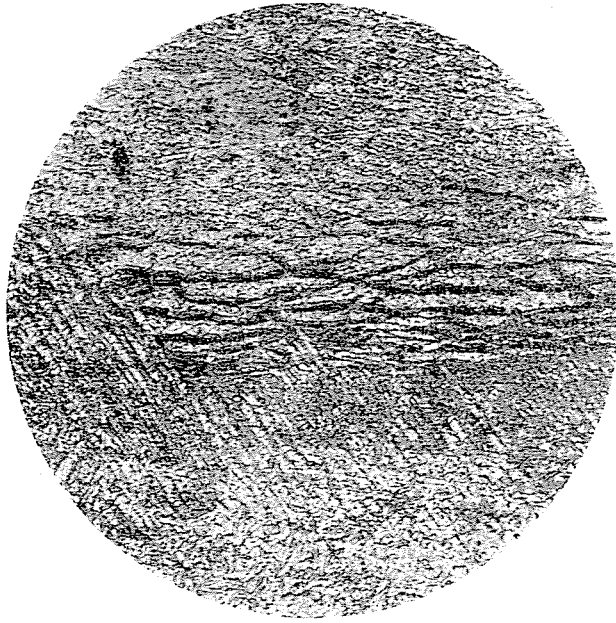


Fig. 10. The same specimen as Fig. 8. Magn. $\times 1000$

From the Ti—O equilibrium diagram follows, that by increasing oxygen content the β -phase shifts to higher temperatures. In case of fast cooling the transformation is incomplete, and a martensitic phase of needle-like structure appears. With specimens of martensitic structure the scale is not adherent, and has no rectifying properties.

The hardness measurements were carried out by means of a microhardness tester Zeiss—Hanemann with an average load of 20 gr. The hardness values were converted to O_2 content [10].

Rectifying properties

After the oxidizing run the specimen was quenched. The furnace was removed from under the reaction tube and the hot tube immersed into cold water. Then the O_2 was pumped off, and after cooling to room temperature

the specimens were immediately transferred to the evaporation equipment, cleansed by high tension argon discharge and coated with Bi.

The electrical measurements were carried out by a half wave rectifying circuit with 50 \sim a. c. The d. c. measurement gave no satisfactory results of the rectifying properties and technical qualities of the discs. Since values obtained by different measuring devices are generally difficult to compare, the characteristics of selenium, resp. cuprox rectifiers were also examined by means of the same device, for comparison. The discs can be produced with different characteristics depending on the oxidation time, temperature and subsequent thermal treatment.

Thin oxide films show in general a low forward resistance but have a low reverse voltage. Increasing the thickness of the layer higher reverse-voltages can be obtained, but the forward resistance increases as well. If we compare the produced rectifiers with those used in industry, the selenium and cuprox rectifiers are suitable for this purpose. Fig. 11 represents the oscillogram of a TiO rectifier. The oscillogram indicates that the quality of the discs produced experimentally although comparable to that of the selenium rectifiers manufactured 10 years ago, is still inferior to the modern selenium rectifiers. Discs with low forward resistance may be produced in a better quality than the cuprox plates. The dynamic characteristics obtained from the oscillograms of Fig. 11—15 can be seen in Fig. 16. Fig. 15 shows the oscillographic pattern of the current and voltage of an experimental disc. The ratio of forward and reverse current is good, but the maximal inverse voltage is only 3 volts.

The dynamical characteristics were taken from the display pattern of a double-beam oscilloscope. The current density and voltage scales are marked in the figures.

Discussion and results

Oxidation of titanium on iodide-titanium in the α -field was investigated. Authors examined the conditions of the formation of well-adherent oxide layers with rectifying properties. The pressure range investigated was 2—5 mmHg oxygen pressure in the temperature range of 570°—820° C for periods up to 210 minutes.

The X-ray analysis of the dense, adherent oxide films indicated the presence of the δ -phase described first by BUMPS, KESSLER and HANSEN [10]. The parameters determined are:

$$a = 3 \cdot 20 \text{ \AA} \quad c = 5 \cdot 12 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,600$$

Under these experimental conditions, besides the rutil-phase found by all inves-

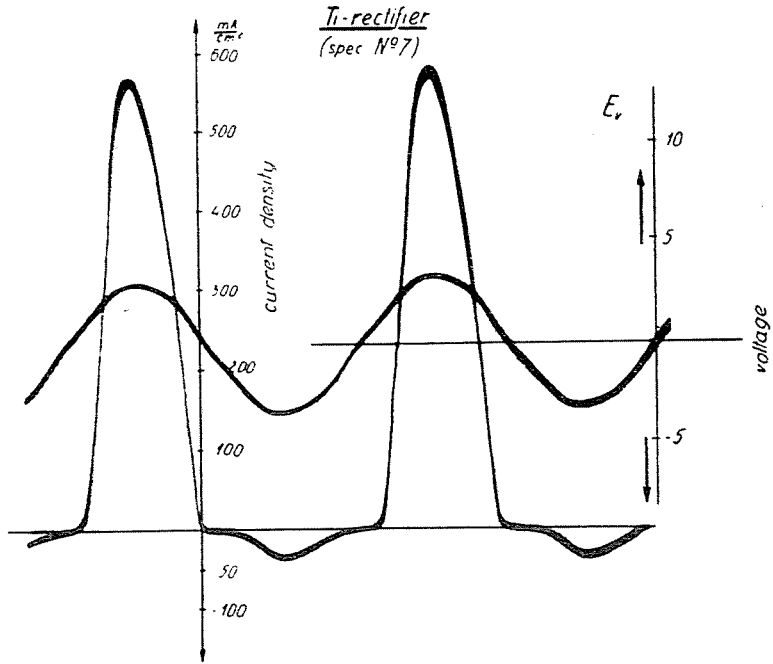
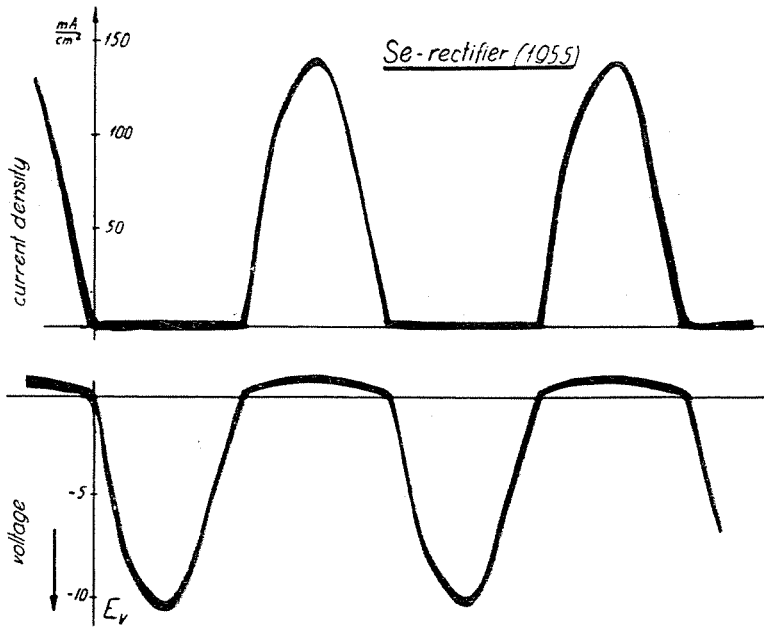


Fig. 11—15. Oscilloscope patterns from experimental titanium and some technical rectifiers used



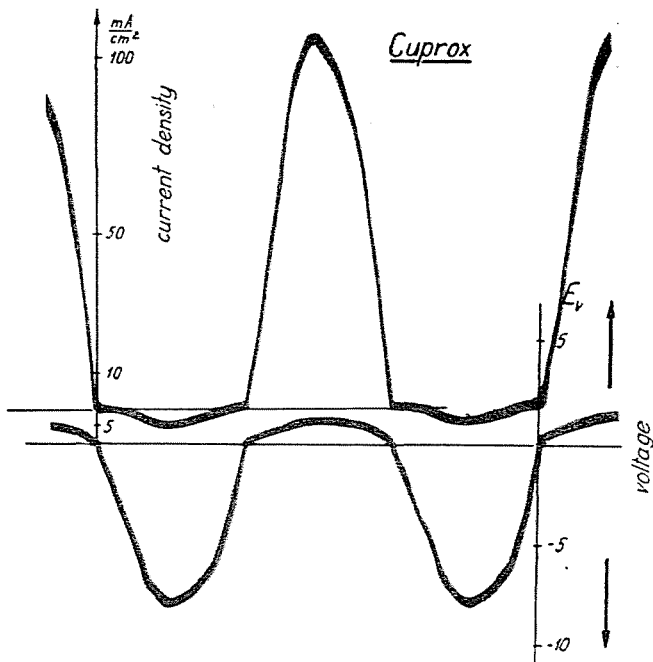


Fig. 13

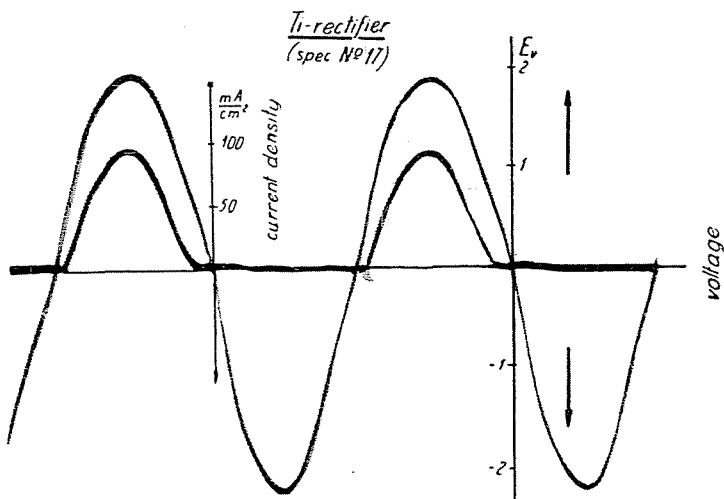


Fig. 14

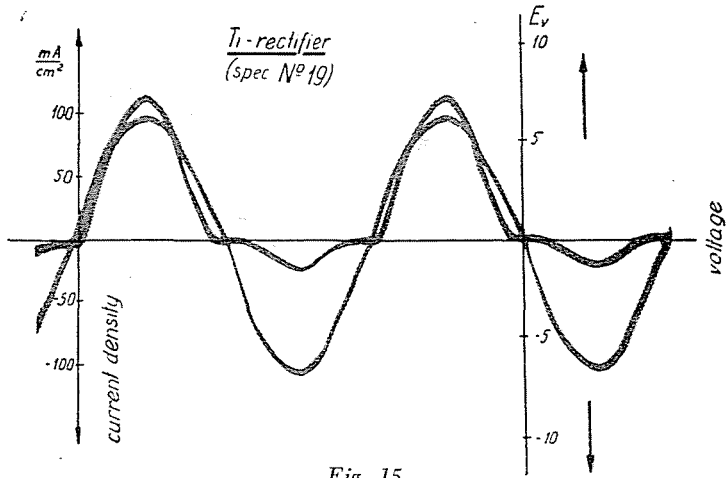


Fig. 15

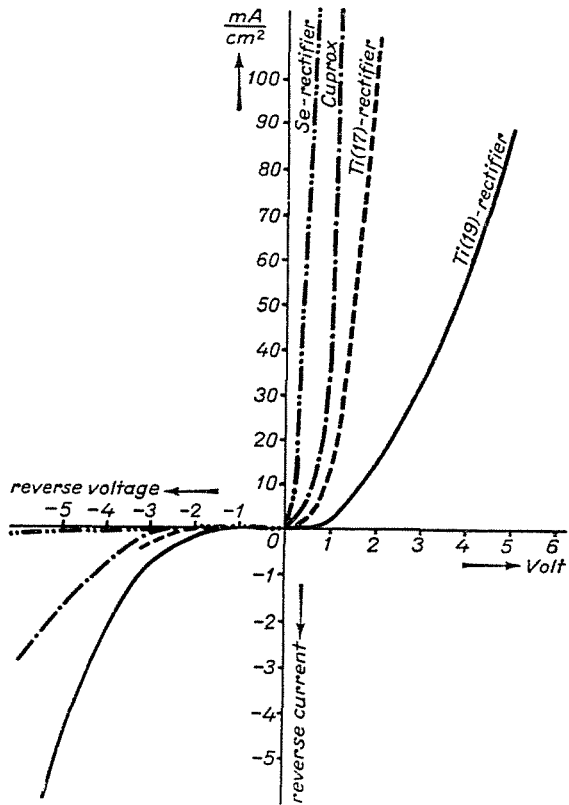


Fig. 16. Dynamical characteristics

Table I
Summary of data on the Delta-phase

Results of present investigation			Comparison with the data of Bumps, Kessler, Hansen			
intensity	d_{observed}	$d_{\text{calc.}}$	h k l	intensity	d_{observed}	$d_{\text{calc.}}$
((m))	3,19	3,21	1 0 0			
((m))	2,57	2,56	0 0 2			
				vw	2,474	2,493
				vw	2,373	2,385
				vf	2,324
(s)	2,24	2,26	1 1 0			
w	2,09	2,08	1 1 1	vf	2,058	2,079
((vw))	2,02	2,00	1 0 2			
				f	1,874	1,885
				vvf	1,805	1,814
				vw	1,716	1,717
((s))	1,69	1,69	1 1 2	vvf	1,655	1,661
				vw	1,432	1,435
vw	1,420	1,430	2 1 0	vw	1,414	1,410
w	1,382	1,380	2 1 1	vvf	1,386	1,386
vw	1,272	1,280	0 0 4	vvf	1,293	1,289
(m)	1,252	1,250	2 1 2	vw	1,242	1,253
				vvf	1,219	1,214
w	1,180	1,190	1 0 4	vf	1,191	1,193
vw	1,138	1,130	2 2 0			
vw	1,120	1,116	1 1 4			
vw	1,100	1,096	2 1 3	f	1,102	1,104
(w)	1,070	1,068	3 0 0			
vw	1,048	1,044	3 0 1			
vw	1,034	1,037	2 2 2			
w	1,018	1,025	0 0 5	f	1,014	1,016
w	1,006	1,013	3 1 0	f	0,9999	1,002
(m)	0,978	0,985	3 0 2			
(m)	0,945	0,945	2 2 3			
w	0,923	0,935	1 1 5			
(w)	0,892	0,891	3 2 0			
w	0,874	0,870	3 1 3			
vw	0,840	0,840	3 2 2			

s = strong
m = medium
w = weak
vw = very weak
f = faint
vf = very faint
vvf = very very faint

The intensity data in parenthesis are not real; simple parantheses indicate coincidence with Ti-reflexes, the double ones mark coincidence with rutil.

tigators, the formation of the δ -phase can be stated. Authors seem to be the firsts to state by experiments the formation of the δ -phase by the oxidation of Ti. The equilibrium diagram generally reaches up to 700° C and the appearance of the δ -phase is interpreted by a peritectoid reaction between α -titanium and TiO at 910° C [10, 11]. We found this to be present in layers produced at temperatures of 820° C to 570° C. These specimens were not exposed to higher temperatures. Authors have come to the conclusion that an extension of the phase diagrams of Ti—O to lower temperatures is desirable.

In the investigated pressure range the oxidation follows the parabolic law. The diffusion constant of O₂ in Ti was determined by means of micro-hardness measurements and saturation investigations based on the first appearance i. e. disappearance of the scale. The values resulting from the two different methods are in agreement. Although the results show deviation from the known approximations, they seem to be correct considering the close packed structure of α -titanium cells.

The layers produced show good rectifying properties as compared to the commercial rectifiers. When using pure metal the reproducibility of the layers is good.

Summary

The oxidation of iodide titanium was studied at a temperature range of 570 to 820° C. and a pressure range of 2 to 5 mmHg in pure oxygen, for periods up to 210 minutes. Dense, adherent oxide layers show rectifying properties, the presence of δ -phase titanium in these layers was stated and verified by X-ray analysis with the tetragonal cell dimensions :

$$a = 3,20 \text{ \AA} \quad c = 5,12 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,600.$$

The diffusion coefficient of oxygen in α -Ti is determined at 790 i. e. 840° C as 10^{-11} i. e. $5 \cdot 10^{-11}$ cm² sec⁻¹. A possible explanation for the mechanism of the oxidation process is given.

Acknowledgements

The authors acknowledge with thanks the valuable assistance of Mrs. H. WALDHAUSER in the X-ray work and the assistance of Mrs. J. RÉKAI in the high vacuum work.

References

1. EHRLICH, P.: Z. anorg. Chem. 1941. **247**. 53.
2. HICKMAN, I. W., GULBRANSEN, E. A.: Anal. Chem. 1948. **20**. 158.
3. DAVIES, M. H., BIRCHENALL, C. E.: Trans. AIME 1951. (Oct.) 877.
4. DAVIES, M. H., BIRCHENALL, C. E.: Discussions Trans. AIME 1952. (May) 524.
5. JENKINS, A. E.: J. Inst. Met. 1953. **82**. 213.
6. MORTON, P. H., BALDWIN, W. M.: Trans. A. S. M. 1952. **144**. 1004.
7. GULBRANSEN, E. A., ANDREW, A. F.: J. Electrochem. Soc. 1949. **96**. 364.
8. ANDREW, A. F., GULBRANSEN, E. A.: Metal Trans. 1949. **185**. 741.
9. CARPENTER, L. G., REAVELL, F. R.: Metallurgia 1948. (Dec.) 63.
10. BUMPS, E. S., KESSLER, H. D., HANSEN, M.: Trans. A. S. M. 1953. **45**. 1008.
11. SCHOFIELD, T. H., BACON, A. E.: J. Inst. Met. 1955.—56. **84**. 47.
12. WASILEWSKY, R. I., KEHL, G. L.: J. Inst. Met. 1954.—55. **83**. 94.

13. SIMNAD, M., SPILNERS, A., KATZ, O. : Trans. AIME 1955. (May) 645.
14. JENKINS, A. E., WORNER, H. W. : J. Inst. Met. 1951.—52. 30. 157.
15. GORTON, H. C., SHILLIDAY, T. S., EGGLESTON, F. K. : Elect. Eng. 1955. (Oct.) 904.
16. BRECKENRIDGE, R. G., HOSLER, W. : J. Res. Nat. Bur. Stand. 1952. 49. 65.
17. KONCZ, S., SZÁNTÓ, S., WALDHAUSER, H. : Naturwiss. 1955. 42. 368.
18. ALEXANDER, W. A., PIDGEON, L. M. : Canad. J. Research 1950. (B) 28. 60.
19. PFEIFFER, H., HAUFFE, K. : Z. Metallkunde 1952. 43. 364.
20. HAUFFE, K. : Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, 1955.
21. TOMASCHEK, Z. : private communication.
22. ROSTOKER, W. : Trans. AIME 1952. (Sept.) 981.
23. RICHARDSON, L. S., GRANT, N. I. : Trans. AIME 1954. (Jan.) 69.

Dr. Ing. István KONCZ, Budapest, XI. Budafoki-út 4.

Dr. Ing. Mrs. Márta KONCZ-DÉRI, Budapest, XI. Budafoki-út 4.