

ausgeschlossen werden, daß auch kleine Mengen 1.2- und 1.3-Bis-(äthylthio)-butan zugegen waren. Unabhängige Versuche zeigten, daß sich Äthylcrotylsulfid unter den Additionsbedingungen in geringem Maße zu Äthyl- α -methylallylsulfid umlagert und daß aus diesem erhebliche Mengen Äthylcrotylsulfid entstehen. Es ist also ungewiß, zu wieviel Prozent C-1 und C-3 vom Radikal angegriffen werden, doch scheint sicher zu sein, daß C-3 mindestens etwas angegriffen wird. C-2 reagiert zu etwa 48 % mit dem Radikal, und das Mengenverhältnis der Produkte würde für 46 % Reaktion an C-1 und 6 % Angriff an C-3 sprechen.

Sowohl das Äthylthiyl-Radikal als auch das Phenylthiyl-Radikal greifen 3-Methyl-1.2-butadien am mittleren C-Atom des Allenyl-Systems an.

Auch die Reaktionen des Äthylthiyl-Radikals mit Propin, 1- und 2-Butin sowie mit 1.3-Butadien wurden untersucht, denn diese Verbindungen sind mögliche Umlagerungsprodukte von Allenen. Es zeigte sich aber, daß die Radikalreaktionen mit Allenen weder von Umlagerungen zu diesen Acetylenkohlenwasserstoffen begleitet sind noch unter Umlagerung und rascher Addition des Radikals an das Umlagerungsprodukt verlaufen.

[VB 721]

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der homogenen Katalyse von Gasreaktionen

Z. G. Szabó, Szeged (Ungarn)

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim/Ruhr, am 29. Mai 1963

An Hand der neuesten experimentellen Daten, insbesondere durch die kinetische Analyse der thermischen Zersetzung des Propylaldehyds und Acetaldehyds wurde bewiesen, daß die vom Vortr. und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Beeinflussung von homogenen Kettenreaktionen exakt bestätigt werden kann. Die Ergebnisse der unter saubersten Bedingungen ausgeführten Versuche in Ab- und Anwesenheit von Stickoxyd entsprachen dem Beeinflussungsfaktor der Theorie vollkommen und die Reaktions-Ordnung wurde ohne Abweichung zu $3/2$ bestimmt; für die thermodynamischen Größen ergaben sich durchaus plausible Werte. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment beweist, daß die Beeinflussung durch die Annahme der Radikal-Stabilisierung erklärt werden kann, und die Stabilisierung mit einer Reaktionsenthalpie von 15 Kcal/Mol. reversibel ist. Die Theorie gestattet es, den Mechanismus der homogenen Kettenkatalyse und Inhibition von einem einheitlichen Standpunkt aus zu beschreiben und sie gibt die Möglichkeit zur Untersuchung von solchen Radikaleigenschaften, welche anderen Methoden nicht zugänglich sind. Die Beziehungen der von Vortr. entwickelten Anschauungen zu den Theorien anderer kinetischen Schulen, wie der von *Hinshelwood* sowie von *Eyring* wurden erörtert.

[VB 710]

Über die Struktur des Zwischenproduktes in elektrophilen aromatischen Substitutionen

H. Zollinger, Zürich

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 30. Mai 1963

Durch geeignete Wahl der Reaktionskomponenten elektrophiler Substitutionen kann man die relative Geschwindigkeit der Stufen von elektrophilen Substitutionen weitgehend variieren. Damit wird in günstigen Fällen die Struktur des Zwischenproduktes dieses Substitutionstyps erfaßbar. Untersuchungen der magnetischen Kernresonanz von Zwischenprodukten der Bromierung und Jodierung von 2-Naphthol-6.8-disulfosäure [1] konnten auf andere Reaktionen übertragen werden. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß z. B. das Zwischenprodukt der Jodierung von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-äthylen kein σ -, sondern ein π -

[1] *Helv. chim. Acta* 45, 2077 (1962).

Komplex ist. Die anfänglich überraschende Beobachtung, daß die Kernresonanzspektren von π -Komplexen mit denjenigen der Ausgangsprodukte fast identisch sind, läßt sich durch Überlagerung von zwei Effekten, die bei der Komplexbildung auftreten und die Lage der Kernresonanzsignale beeinflussen, erklären (Veränderung der Elektronendichte des Elektronendonators und Veränderung des aromatischen Ringstromes). Aus der Größe der kinetischen Wasserstoff-Isotopen-Effekte bei elektrophilen Substitutionsreaktionen lassen sich Schlüsse über die Struktur des Ausgangszustandes der Protonübertragungsstufe ziehen.

[VB 724]

Die Polymorphie der Wismutoxyde

G. Gattow, Göttingen

Anorganisch-Chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 25. Juni 1963

Während durch extrem scharfes Abschrecken dünner Schichten von geschmolzenem Wismut(III)-oxyd das bei Zimmertemperatur metastabile β -BiO_{1,50} hergestellt werden kann, entstehen durch Umsetzung von Bi oder Bi₂O₃ + C im Graphit-Schiffchen mit Sauerstoff $\geq 800^\circ\text{C}$ Präparate der Zusammensetzung β -BiO_{>1,50}. Durch chemische Analysen, röntgenographische Methoden und Untersuchung der thermischen Zersetzung unter isobaren Bedingungen wurde die Phasenbreite der β -Modifikation des Wismut(III)-oxyds zu BiO_{1,50} bis BiO_{1,75} bestimmt.

Strukturuntersuchungen ergaben, daß die β -Modifikation in der Raumgruppe $P\bar{4}b2-D_{3d}^7$ kristallisiert und eine 2-dimensionale Überstruktur der Hochtemperaturmodifikation (δ -Bi₂O₃), deren Kristallstruktur bei 750°C bestimmt werden konnte, darstellt. Die Gitterdimensionen und die Zuverlässigkeitsfaktoren betragen für β -BiO_{1,50}: $a = 10,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 5,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $R_{hkl} = 0,046$ und für β -BiO_{1,75}: $a = 10,96 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $R_{hkl} = 0,052$.

Aus der Kristallstruktur des β -BiO_{1,50} kann abgeleitet werden, daß die β -Modifikation ohne Änderung der Symmetrie soviel Sauerstoff kontinuierlich in das Gitter einbauen kann, bis eine Zusammensetzung von BiO_{1,75} erreicht ist. Dieser Wert stimmt mit der oberen Phasengrenze der β -Modifikation überein.

Die Umwandlungen der normalen (α -, β -, δ -Bi₂O₃) und sauerstoff-reicheren Wismut(III)-oxyde wurden mittels Differentialthermoanalyse, Röntgenaufnahmen usw. untersucht und die Umwandlungsschemata aufgestellt. Die Umwandlungswärmen konnten größenordnungsmäßig zu $L_1 = 2,0 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ für δ -Bi₂O₃ \rightarrow β -Bi₂O₃, $L_1 = 6,4 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$ für β -Bi₂O₃ \rightarrow α -Bi₂O₃ und $L_1 = 8,4 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$ für α -Bi₂O₃ \rightleftharpoons δ -Bi₂O₃ bei den entsprechenden Transformationstemperaturen ermittelt werden.

Aus dem β -BiO_{1,75} läßt sich die fremdoxydfreie γ -Modifikation des Wismut(III)-oxyds herstellen. Sie besitzt die Zusammensetzung BiO_{1,667} und kristallisiert kubisch in einem innenzentrierten Gitter mit $a = 10,250 \pm 0,008 \text{ \AA}$.

Durch Zusatz von Fremdoxyden lassen sich die metastabilen Modifikationen β -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ und δ -Bi₂O₃ stabilisieren.

[VB 722]

Die Chemie des Phenyl-Anions

J. F. Bunnett, Providence (USA)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, Würzburg, am 12. Juni 1963

Der stabilisierende Effekt stark elektronenanziehender Gruppen, wie $-\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{F}$, auf Phenyl-Anionen ist durch Arbeiten von *G. Wittig*, *H. Gilman*, *J. D. Roberts* und *R. Huisgen* bekannt. Es wurde vom Vortragenden an einer Reihe von weniger bekannten Reaktionen gezeigt, daß sie wahrscheinlich über intermediär auftretende Phenyl-Anionen ablaufen.