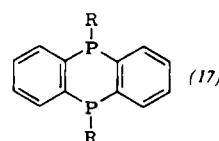


Der zweite Mechanismus besteht offenbar in einer kationischen Kettenreaktion (b). Dieser Reaktionsweg kann durch nucleophile Reagentien, z. B. primäre Amine oder Wasser [die dabei methyliert werden, (c)], blockiert werden, hingegen gewöhnlich nicht durch Alkane, Alkene, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Äther. Dies läßt auf eine hohe Selektivität des Kations für Diazomethan schließen. Zur Erklärung wird angenommen, daß in unpolaren Lösungsmitteln die polaren Diazomethan-Moleküle das Diazonium-Ion stark solvatisieren. Das Carbonium-Ion entsteht somit in einer Umgebung von orientierten Diazomethan-Molekülen, mit welchen es rasch reagiert, während eine Reaktion mit den unpolaren Molekülen außerhalb der Solvationshülle unterbleibt.

### Verbindungen mit dem neuen Phosphanthren-Ring

M. Davis und F. G. Mann, Cambridge (England)

5,10-Diäthyl-5,10-dihydrophosphanthren (*17a*), (*R* = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und (*17b*), (*R* = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden dargestellt. (*17a*) konnte in zwei isomeren Formen mit den Schmelzpunkten 53 und 95 °C isoliert werden. Beide ergeben schnell diquaternäre Salze, in denen das tricyclische Ringsystem planar sein muß. Das Dibenzyl-dibromid, -dijodid (*18*) und -dipikrat wurden in isomeren Formen gewonnen, bei denen die Benzylgruppen in cis- oder in trans-Stellung standen.



Das höher schmelzende (*18*) gab mit LiAlH<sub>4</sub> das Phosphanthren (*17a*) mit dem Fp = 53 °C, mit NaOH ein Dioxyd mit dem Fp = 235 °C, das wegen seines Dipolmoments von 4,0 D in der cis-Form vorliegen muß. Das Dipolmoment des trans-Dioxyds, Fp = 257 °C, wurde nicht bestimmt (zu wenig Substanz). Die Oxydation von (*17a*) mit dem Fp = 53 °C mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibt eine Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, (*19*), die unzersetzt sublimiert. Mit heißer NaOH geht (*19*) in das Dioxyd mit dem Fp = 235 °C über. (*17a*) bildet mit 1,2-Dibromäthan oder Dibrom-o-xylol schnell cyclische Di-quaternisierungs-Produkte. Auch Verbindungen, die statt eines P- ein As-Atom enthalten, sind dargestellt worden.

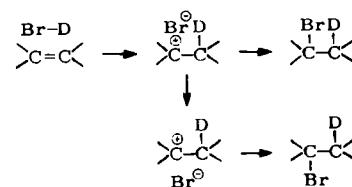
### Stereochemie der Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Olefine

M. J. S. Dewar und R. C. Fahey, Chicago, Ill. (USA)

Bisher wurde angenommen, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoffen nach dem gleichen π-Komplex-Mechanismus wie andere elektrophile Additionen an Olefine verläuft, also trans-Addukte ergibt. Jetzt wurde gefunden, daß sich DBr und DCl vorwiegend (~80 %) in cis-Stellung an Acenaphthylen in Essigsäure, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Pentan anlagern und daß sich DBr vorwiegend in cis-Stellung an Inden sowie cis- oder trans-1-Phenylpropen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> addiert. Die erhaltenen Substanzen wurden durch ihr NMR-Spektrum oder durch Abspaltung von HBr oder DBr, der eine Bestimmung des Rest-Deuteriumgehaltes im entstandenen Olefin folgte, identifiziert. Es handelt sich um polare Reaktionen; unter den Reaktionsbedingungen traten keine Prozesse mit freien Radikalen auf. Das trans-Addukt (~20 %) entsteht nicht durch Isomerisierung, sondern ist ein Primärprodukt.

Diese Ergebnisse zwingen zu der Annahme, daß die Reaktion einem Carbonium-Ionen-Mechanismus folgt. Das erste Reaktionsprodukt ist ein Ionenpaar, dessen geometrische Anordnung zu einem cis-Addukt führt. Das Ionenpaar kann sich

aber auch in eine Form umlagern, von der sich das trans-Addukt ableitet, z. B.



Nach Hammond [5] addieren gewisse cyclische Olefine Halogenwasserstoff in trans-Stellung, es konnte aber gezeigt werden, daß in diesen Fällen Konformationseffekte die Reaktion des primären Ionenpaares verhindern und so seine Isomerisierung begünstigen.

### Quantitative Analyse von Kunststoffen und Synthesefasern

O. K. Dobozy und J. Hornung, Budapest (Ungarn)

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, mit welchem bis jetzt sieben Kunststoffe und Synthesefasern voneinander getrennt und quantitativ bestimmt werden können. Das Verfahren beruht auf der Extraktion mit spezifischen Lösungsmitteln und der darauf folgenden Zurückgewinnung und gravimetrischen Bestimmung der Kunststoff- oder Synthesefaseranteile. Das Verfahren eignet sich zur Trennung und Bestimmung von Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, PVC, Polyamid, Polyacrylnitril, Polyester und Polyäthylen. Zuerst wird mit Bromoform PVC gelöst und danach mit einem Gemisch aus 20 % Wasser und 80 % Aceton die Di- und Sesquiacetylcellulose extrahiert. Die dritte Fraktionierung geschieht mit Chloroform; damit wird die Triacetylcellulose extrahiert. Als vierte Fraktion wird der Polyester mit Nitrobenzol bei 160 °C extrahiert. Mit m-Kresol wird das Polyamid herausgelöst, und zuletzt wird mit bei Zimmertemperatur mit Wasser gesättigtem Phenol das Polyacrylnitril extrahiert. Der Rest ist Polyalkylen, sofern außer den sieben Gruppen keine anderen Substanzen vorhanden waren. Die Methode ermöglicht den Nachweis von Substanzmengen, die mit den bisherigen Verfahren nicht festgestellt werden konnten.

### Ein neues Haftmittel

O. K. Dobozy und L. Nemes, Budapest (Ungarn)

Aus 17 Aminen und 4 organischen Säuren wurden Haftmittel des Säureamid-Typs hergestellt. Es wurden einerseits die Struktur der Proben und das Haftvermögen selbst bestimmt sowie andererseits Wasserechtheit, Wärmebeständigkeit und Dauerhaftigkeit der Adhäsion von mit diesen Proben versetzten Bitumenschichten. Substanzen, die 100-proz. Haften herbeiführten, waren durchweg Derivate von Di- oder Polyaminen. Temperaturbeständig waren davon nur solche, bei denen auch eine Cyclisierung durch Amidin-Bildung eingetreten war.

Ausgangsstoffe und kondensierte Produkte wurden IR-spektroskopisch untersucht. Es stellte sich heraus, daß stets typische Säureamide entstanden waren. Die Spektren der guten Haftmittel enthielten außer den Säureamid-Banden eine Bande mittlerer Intensität bei ungefähr 1610 cm<sup>-1</sup>, deren Frequenz sich bei Lösungsmittelzusatz kaum änderte.

Mit großer Wahrscheinlichkeit kann diese Bande der C=N-Valenzschwingung zugeordnet werden. Offenbar sind die guten Haftmittel sekundäre Säureamide mit C=N-Gruppen. Haftmittel, die einen Ring mit Amidin-Bindung enthalten, sind wasserbeständig. Dies bedeutet, daß sie das Haften des Bitumens auf Gesteinen nicht nur dann sichern, wenn das

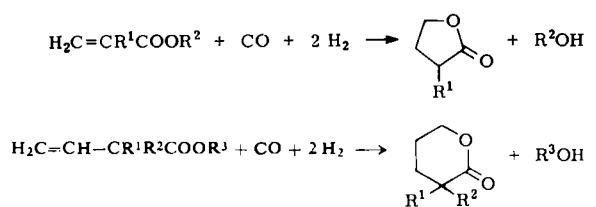
[5] G. S. Hammond u. T. D. Nevitt, J. Amer. chem. Soc. 76, 4121 (1954); G. S. Hammond u. C. H. Collins, ibid. 82, 4323 (1960).

Bitumen auf trockenen Splitt aufgetragen wird und das System mit Wasser erst nach dem Auftragen in Berührung kommt, sondern auch dann, wenn feuchter Quarz-Splitt mit Bitumen zusammengebracht wird. Dieser Effekt kann mit keinem anderen Haftmittel erreicht werden.

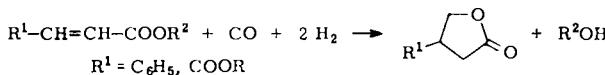
### Neue Reaktionen mit Kohlenmonoxyd

J. Falbe und F. Korte, Birlighoven, Siegburg

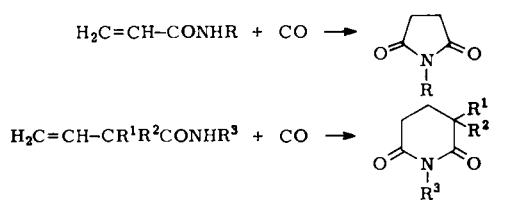
Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren wurden oberhalb 200 °C in Gegenwart von Kobalt-Katalysatoren mit CO und H<sub>2</sub> umgesetzt. Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Säuren ergeben  $\gamma$ -Butyrolactone, Ester  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Säuren  $\delta$ -Valerolactone. Ester längerketiger  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren führen neben  $\gamma$ -Lactonen auch zu  $\delta$ -Lactonen.



Mehrfach konjugierte Systeme wie Malein-, Fumar- und Zimtsäureester reagieren analog und führen zu  $\beta$ -substituierten  $\gamma$ -Butyrolactonen.

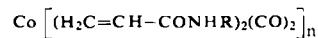


Amide ungesättigter Säuren ergeben dagegen nicht, wie erwartet, fünf- oder sechsgliedrige Lactame. In diesem Falle beteiligt sich der Wasserstoff nicht an der Reaktion. Durch Cycloaddition von CO an die Amide werden Imide erhalten.



Acryl- und Methacrylamide ergeben Succinimide; Vinylessigsäureamide führen zu Glutarimiden. Aus Crotonamiden werden neben Succinimiden auch geringe Anteile an Glutarimiden erhalten.

Äquimolare Mengen Dikobaltoctacarbonyl reagieren bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Acrylamiden zu einem Kobaltkomplex der Formel



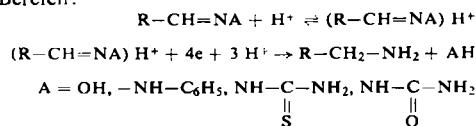
Beim Erhitzen auf 200 °C zersetzt sich dieser Komplex und liefert Succinimid. Es wird angenommen, daß er auch die Zwischenstufe bei der Hochdrucksynthese darstellt.

### Polarographie in der heterocyclischen Chemie; Reduktions-Mechanismen und analytische Anwendungen

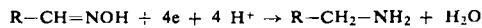
P. Fournari und M. Person, Dijon (Frankreich)

Das polarographische Verhalten von Derivaten des Benzaldehyds und der Aldehyde der nicht basischen Heterocyclen (Thiophen, Pyrrol, Furan) erlaubt, die folgenden Reduktionsmechanismen vorzuschlagen:

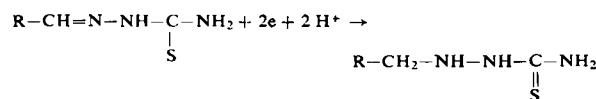
Im sauren Bereich:



Im basischen Bereich gilt z. B. für die Oxime:



für die Thiosemicarbazone, wenn man die Stufe vor der Entladung des Zusatzelektrolyts beobachtet:



Die Semicarbazone und die Phenylhydrazone bilden keine solche Stufe.

Alle Derivate zeigen im neutralen Bereich eine charakteristische Stufe, die wie ein liegendes S aussieht. Diese Form bildet sich, weil die Verbindungen an der Elektrode adsorbiert werden. Die Gestalt der Stufe wird von der Ionenstärke und der Art der Ionen des Zusatzelektrolyts stark beeinflußt. Wie Gelatine erhöhen auch andere Stoffe merklich den Minimalstrom. So kann man kleine Mengen von nicht elektroreduzierbaren Verbindungen dosieren ( $\gamma$ -Globulin, Insulin, Pepsin, Trypsin, u.s.w.).

Die vorgeschlagenen Mechanismen wurden durch Coulombzählung geprüft, und die Reduktionsprodukte der Thiosemicarbazone wurden isoliert. Sie sind mit den chemisch erhaltenen Thiosemicarbaziden identisch.

### Dipolmomentuntersuchungen der cis-trans-Isomerie von Alkyl- und Arylnitriten in flüssiger Phase

P. Gray, Leeds (England)

Die Ester RONO liegen als cis- und trans-Isomere im dynamischen Gleichgewicht vor. Die Isomerie beruht auf der hohen Energie  $V_b$ , die aufgebracht werden muß, um die freie Drehbarkeit um die O-N-Einfachbindung zu ermöglichen. Es wird allgemein angenommen [6], daß  $V_b$  groß ist (etwa 9 kcal/Mol), während der Unterschied der inneren Energie beider Isomeren nur 0 bis 0,3 kcal/Mol beträgt. Identifizierung und Angabe der relativen Häufigkeit der Isomeren waren oft zweifelhaft. Vorr. maß die Dielektrizitätskonstanten der reinen flüssigen Ester [7] und berechnete daraus nach der Onsagerschen Gleichung die effektiven Dipolmomente. Nach Gleichung (d) konnte daraus das trans/cis-Verhältnis ermittelt und das häufigere Isomere identifiziert werden.

$$\mu_{\text{eff}}^2 = x_{\text{cis}} \mu_{\text{cis}}^2 + x_{\text{trans}} \mu_{\text{trans}}^2 \quad (d)$$

(x = Molenbrüche)

Für  $\mu_{\text{cis}}$  wurden 0,92 D, für  $\mu_{\text{trans}}$  2,90 D eingesetzt. Tabelle I zeigt Beispiele. Die Werte gelten für die flüssige Phase bei 25 °C (Methylnitrit bei -13 °C). Das trans-Isomere überwiegt

Tabelle I. Dipolmomente und trans/cis-Verhältnis von RONO

R =	$\mu_{\text{eff.}}$ [D]	trans cis	R	$\mu_{\text{eff.}}$ [D]	trans cis
Methyl	2,20	1,1	tert. Amyl	2,88	> 10
n-Propyl	2,37	1,7	Cyclohexyl	2,51	2,57
Isopropyl	2,64	4,3	Allyl	2,21	1,78
tert. Butyl	2,92	> 10	Benzyl	2,10	1,38
n-Amyl	2,27	1,33	$\alpha$ -Methyl-benzyl	2,24	1,78

[6] P. Gray u. M. W. T. Pratt, J. chem. Soc. (London) 1958, 3403; P. Gray u. L. W. Reeves, J. chem. Physics 32, 1818 (1960).

[7] R. T. Grant, D. W. Davidson u. P. Gray, J. chem. Physics 33, 3713 (1960); P. Gray u. M. J. Pearson, Trans. Faraday Soc. 59, 147 (1963).