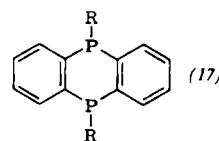


Der zweite Mechanismus besteht offenbar in einer kationischen Kettenreaktion (b). Dieser Reaktionsweg kann durch nucleophile Reagentien, z. B. primäre Amine oder Wasser [die dabei methyliert werden, (c)], blockiert werden, hingegen gewöhnlich nicht durch Alkane, Alkene, aromatische Kohlenwasserstoffe 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.

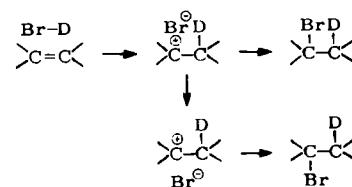
### Stereochemie der Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Olefine

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).