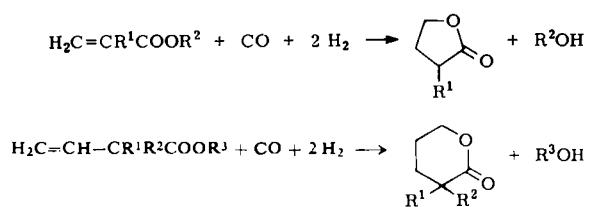


Bitumen auf trockenen Splitt aufgetragen wird und das System mit Wasser erst nach dem Auftragen in Berührung kommt, sondern auch dann, wenn feuchter Quarz-Splitt mit Bitumen zusammengebracht wird. Dieser Effekt kann mit keinem anderen Haftmittel erreicht werden.

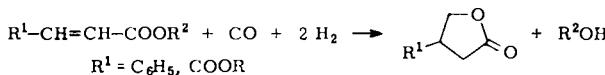
Neue Reaktionen mit Kohlenmonoxyd

J. Falbe und F. Korte, Birlighoven, Siegburg

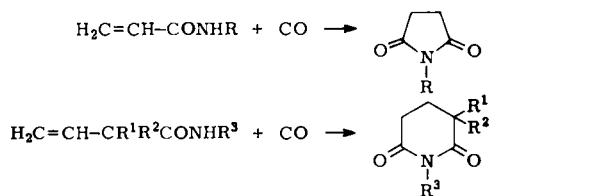
Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren wurden oberhalb 200 °C in Gegenwart von Kobalt-Katalysatoren mit CO und H₂ umgesetzt. Ester α,β -ungesättigter Säuren ergeben γ -Butyrolactone, Ester β,γ -ungesättigter Säuren δ -Valerolactone. Ester längerketiger α,β -ungesättigter Carbonsäuren führen neben γ -Lactonen auch zu δ -Lactonen.



Mehrfach konjugierte Systeme wie Malein-, Fumar- und Zimtsäureester reagieren analog und führen zu β -substituierten γ -Butyrolactonen.

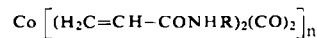


Amide ungesättigter Säuren ergeben dagegen nicht, wie erwartet, fünf- oder sechsgliedrige Lactame. In diesem Falle beteiligt sich der Wasserstoff nicht an der Reaktion. Durch Cycloaddition von CO an die Amide werden Imide erhalten.



Acryl- und Methacrylamide ergeben Succinimide; Vinyl-essigsäureamide 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



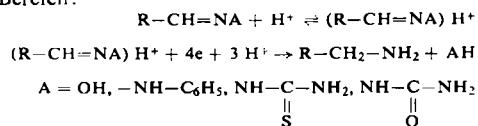
Beim Erhitzen auf 200 °C zersetzt sich dieser Komplex und liefert Succinimid. Es wird angenommen, daß er auch die Zwischenstufe bei der Hochdrucksynthese darstellt.

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:

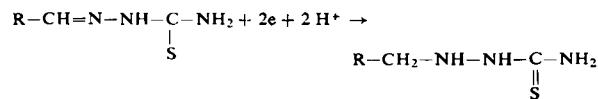
Im sauren Bereich:



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 elektro-reduzierbaren Verbindungen dosieren (γ -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 Thiosemicbaziden 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 μ_{cis} wurden 0,92 D, für μ_{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		α -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).

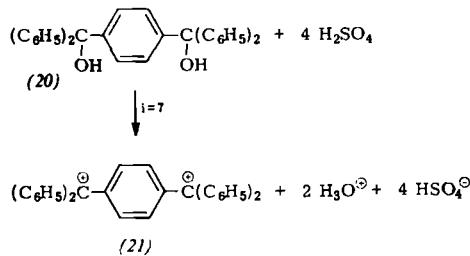
stets; sein Anteil nimmt in der Reihe prim. < sek. < tert. Nitrite zu.

Die Identifizierung der Isomeren auf Grund des NMR-Spektrums scheint bei allen prim. Nitriten nicht zuzutreffen (außer Methylnitrit).

Mechanismus der Ionisation von α,α,α' -Tetraphenylxylylenglykolen

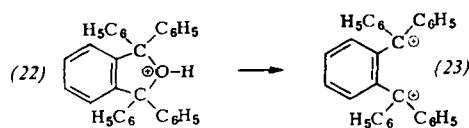
H. Hart, T. Sulzberg, Ching-Yong Wu und R. R. Raffos, East Lansing, Mich. (USA)

Der kryoskopische i -Faktor von α,α,α' -Tetraphenyl- p -xylylenglykol (20) in 100-proz. Schwefelsäure beträgt 7. Das Spektrum bleibt in 68- bis 100-proz. wässriger Schwefelsäure konstant und entspricht dem Dicarbonium-Ion (21).



Die Extinktions/HR-Kurve zeigt zwischen 50 und 68 % Schwefelsäure zwei Sprünge, aus denen sich pK_{R^+} und $pK_{R^{2+}}$ für die Bildung des Mono- bzw. Dicarbonium-Ions zu $-8,1$ bzw. $-10,5$ ergeben. Eine analoge Untersuchung am m-Isomeren ergab $pK_{R^+} = -7,9$ und $pK_{R^{2+}} = -9,9$. Überraschend ist, daß der zweite pK -Wert um 4 Einheiten größer ist als der von Diphenylcarbinol (-14), obwohl (21) doppelt geladen ist.

$pK_{R^{2+}}$ des analogen ortho-Dicarbonium-Ions beträgt $-16,6$. In diesem Falle handelt es sich bei dem Monocarbonium-Ion (22), und



man kann zeigen, daß die niedrigere Energie von (22) (verglichen mit den Monokationen des m- und p-Isomeren) und nicht eine Instabilität von (23) den $pK_{R^{2+}}$ -Wert für die Umwandlung (22) \rightarrow (23) so sehr erniedrigt. Trotzdem entsteht (23) aus Tetraphenylphthalan in 89-proz. Schwefelsäure quantitativ.

Aus den NMR-Spektren geeigneter deuterierter Dicarbonium-Ionen dieses Typs wurden die chemischen Verschiebungen sämtlicher aromatischer Protonen bestimmt. Setzt man diese mit den Ladungsdichten an jeder Position in Beziehung, dann zeigen die „externen“ Ringe die gleichen relativen Elektronendichten ($p > m > o$), wie man sie für das Triphenylmethyl-Kation beobachtet. Der „interne“ Ring der drei Dikationen besitzt einen abnehmenden Anteil an positiver Ladung in der Reihenfolge $o > m > p$.

Mössbauer-Effekt in metallorganischen Verbindungen

R. H. Herber, New Brunswick, N.J. (USA)

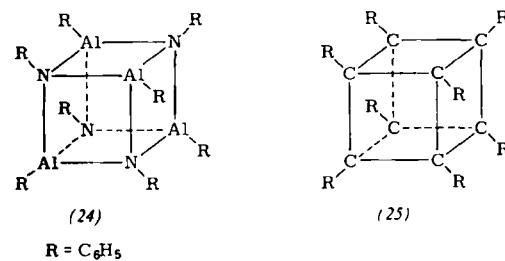
In der Resonanzabsorption von γ -Strahlen in Festkörpern (Mössbauer-Effekt) besitzt man ein neues Verfahren zur Aufklärung der Molekülsymmetrie, des Bindungstyps und der Festkörpereigenschaften geeigneter Absorber. Die Mössbauer-Spektren von zwölf metallorganischen Verbindungen wurden bei 20, 78 und 298°K aufgenommen. Die beiden wesentlichsten Mössbauer-Parameter (Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung) sprechen bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für eine trigonale Bipyramide und bei $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ für eine (3.3.3)-Struktur. Die Ergebnisse für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ lassen auf eine li-

neare (3.3.3.3)-Struktur schließen und sind mit einer trigonalen Anordnung der drei Eisenatome, wie sie auf Grund von Röntgenstruktur-Daten angenommen wurde, nicht zu vereinbaren. Bei acht Ferrocen-Derivaten zeigt die Hyperfeinstruktur des Mössbauer-Spektrums, daß die Bindung der Eisenatome durch eine Ringsubstitution nicht beeinflußt wird. Die Temperaturabhängigkeit des Bruchteils an rückstoßfreien Ereignissen im Absorber (df^1/dT) zeigt, daß die Debye-Temperatur Θ niedrig ist (etwa 150°K) und daß die optischen Schwingungen nur einen geringen Beitrag zur Verminderung des rückstoßfreien Anteils liefern. Weitere Ergebnisse an 42 verwandten metallorganischen Verbindungen lassen darauf schließen, daß bei gewissen Bindungsverhältnissen die Isomerieverschiebung als ein additiver Molekülparameter behandelt werden kann. Die Additivität der partiellen Ligand-Isomerieverschiebungen wurde durch Aufnahme der Spektren von zwei Paaren cis-trans-isomerer Verbindungen geprüft, nämlich von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]_2$ und von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{As}(\text{CH}_3)_2)]_2$. Die Isomerieverschiebungen der cis- und der trans-Verbindung sind, wie es die vorgeschlagene Systematik verlangt, innerhalb des experimentellen Fehlers identisch, obwohl die Quadrupolaufspaltung (wie auch die IR-Spektren) erhebliche Unterschiede aufweisen. Naturgemäß kann die Additivität der partiellen Isomerieverschiebungen (δ) eine brauchbare diagnostische Methode zur Aufklärung der Bindungsart in metallorganischen Verbindungen darstellen.

Tetramere Alazine und Borazine

J. Idris Jones und W. S. McDonald, Teddington (England)

Die Chemie der Bor-Stickstoff- und der Aluminium-Stickstoff-Verbindungen unterscheidet sich besonders dadurch, daß bei letzteren π -Bindungen fehlen und daß es nicht gelang, ein Al-Analogon zum Borazol herzustellen. Neue tetramere Alazine des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlN Ar}]$ (24) wurden durch Erhitzen der Addukte von Triphenyl-Aluminium mit Anilin oder m- oder p-substituierten Anilinen in siedendem Benzol



oder Toluol erhalten. Diese kristallinen Verbindungen wurden durch Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum charakterisiert. Röntgenaufnahmen an Einkristallen von (24), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, [8] sicherten die kubische Struktur, die der Okta-phenylcuban-Struktur (25) entspricht, die für das Dimere des Tetraphenyl-cyclobutadiens vorgeschlagen wurde [9].

Im Gegensatz dazu liegen gewisse tetramere Borazine $(\text{RNBX})_4$ als Achtringe in der Wannenform vor.

Stereochemische Untersuchungen an den Vitaminen E und K₁

O. Isler, H. Mayer, J. Metzger, R. Rüegg und P. Schudel, Basel (Schweiz)

Natürliches α -Tocopherol weist die (2R,4'R,8'R)-Konfiguration auf [10]. Die biogenetisch naheliegende Annahme, daß auch bei den anderen natürlichen Tocopherolen die 2R-Konfiguration vorliegt, konnte im Falle von β -, γ -, ϵ - und ζ -

[8] Unter Mitarbeit von T. R. R. McDonald.

[9] H. H. Freedman u. D. R. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 84, 2837 (1962).

[10] H. Mayer, P. Schudel, R. Rüegg u. O. Isler, Helv. chim. Acta 46, 963 (1963).