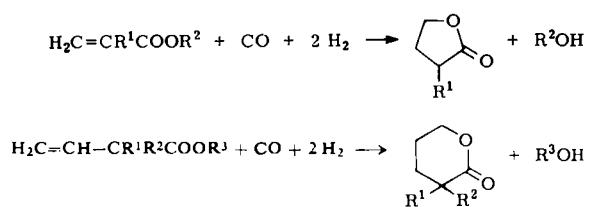


Bitumen auf trockenen Splitt aufgetragen wird und das System mit Wasser erst nach dem Auftragen in Berührung kommt, sondern auch dann, wenn feuchter Quarz-Splitt mit Bitumen zusammengebracht wird. Dieser Effekt kann mit keinem anderen Haftmittel erreicht werden.

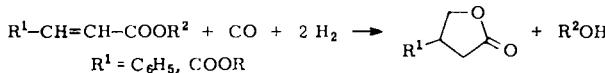
Neue Reaktionen mit Kohlenmonoxyd

J. Falbe und F. Korte, Birlighoven, Siegburg

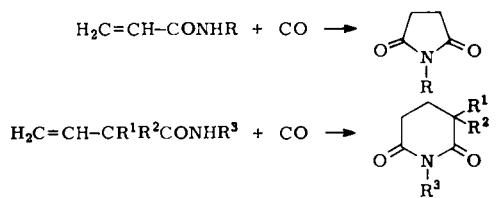
Ester und Amide ungesättigter Carbonsäuren wurden oberhalb 200 °C in Gegenwart von Kobalt-Katalysatoren mit CO und H₂ umgesetzt. Ester α,β -ungesättigter Säuren ergeben γ -Butyrolactone, Ester β,γ -ungesättigter Säuren δ -Valerolactone. Ester längerketiger α,β -ungesättigter Carbonsäuren führen neben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



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

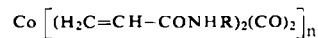


Amide ungesättigter Säuren ergeben dagegen nicht, wie erwartet, fünf- oder sechsgliedrige Lactame. In diesem Falle beteiligt sich der Wasserstoff nicht an der Reaktion. Durch Cycloaddition von CO an die Amide werden Imide erhalten.



Acryl- und Methacrylamide ergeben Succinimide; 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



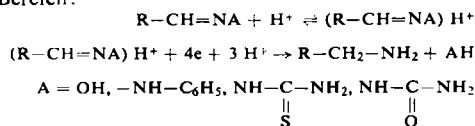
Beim Erhitzen auf 200 °C zersetzt sich dieser Komplex und liefert Succinimid. Es wird angenommen, daß er auch die Zwischenstufe bei der Hochdrucksynthese darstellt.

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:

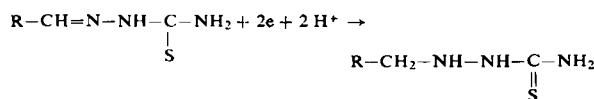
Im sauren Bereich:



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 (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 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 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).