

Ringöffnung des Aziridinium-Systems entsteht, erschien es theoretisch möglich, daß ein schwach nucleophiles Reagens, etwa eine Aldehyd- oder Keton-Carbonylgruppe, zu einer Ringerweiterung (31) führt.

Tatsächlich reagieren aromatische Aldehyde mit Aziridinium-Salzen bei Erwärmen zu Oxazolidinium-Verbindungen, indem die Carbonyl-Gruppe in den Ring eintritt. Die Synthese verläuft auch mit aliphatischen und alicyclischen Ketonen. Nitrile führen zu einer Ringerweiterung des Aziridinium-Salzes zum Imidazolinium-Salz.

Die beste allgemeine Methode zur Darstellung mehrerer der als Ausgangsprodukte verwendeten ternären Iminium-perchlorate (29) besteht in der direkten Umsetzung eines Aldehyds oder Ketons mit einem sekundären Amin-perchlorat.

Ionenaustausch- und Lösungsmittel-extraktionsstudien an geschmolzenen Nitraten

R. Marcus, M. Liquornik, L. F. Friedman und M. Zangen, Rehovoth (Israel)

Es wurden Kationenaustausch-Reaktionen zwischen dem Linde-Molekularsieb 4A (synthetischer Zeolith) und geschmolzenen Nitraten untersucht. In den Hohlräumen enthielt der Austauscher ungefähr 9 Moleküle NaNO_3 und 10 Moleküle AgNO_3 sowie 8 bis 9 Moleküle LiNO_3 pro Elementarzelle, aber kein KNO_3 oder TlNO_3 . Aus einer Mischung geschmolzener Salze nimmt der Zeolith bevorzugt Ag und Tl vor Na auf, wie Austauschisothermen ergaben; die Gleichgewichtskonstanten betrugen bei 325 °C 12 bzw. 18 (bezogen auf Molenbrüche). Während Ag alles Na ersetzen kann, kann Tl nur 7 von 12 Na-Ionen verdrängen. Der Silberaustausch wurde potentiometrisch verfolgt, und es wurde bestätigt, daß sich $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Schmelzen wie reguläre Lösungen verhalten.

Die Extraktion von Quecksilberhalogeniden aus geschmolzenem $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum in Millimolmengen durch eine eutektische Mischung von Biphenyl und Terphenyl wurde als Funktion der Temperatur und der Konzentration der überschüssigen Halogenid-Ionen in der Schmelze untersucht. Der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten nahm zwischen 150 und 200 °C mit steigender Temperatur ab; die Bildung von HgCl_3^- aus HgCl_2 in der Schmelze wurde bestätigt. Die Verteilungskoeffizienten von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 betrugen bei 150 °C 2,7, 8 bzw. 16.

Untersuchungen in Systemen, die Urantrioxyd, Schwefeltrioxyd und Deuteriumoxyd enthalten

W. L. Marshall, E. V. Jones und J. S. Gill, Oak Ridge, Tenn. (USA)

In den kondensierten Systemen $\text{UO}_3-\text{CuO}-\text{SO}_3-\text{D}_2\text{O}$, $\text{UO}_3-\text{NiO}-\text{SO}_3-\text{D}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3-\text{CuO}-\text{NiO}-\text{SO}_3-\text{D}_2\text{O}$ wurden zwischen 260 und 430 °C die Phasengrenzen der leichten und der schweren flüssigen Phasen sowie kritische Erscheinungen untersucht. Die leichten flüssigen Phasen enthielten 0,02–1,0 Mol SO_3/kg . Es wurde gezeigt, daß die schweren flüssigen Phasen bei 350 °C in einigen Bereichen etwa stöchiometrische Mengen von Wasser und Salzen enthielten mit $\text{H}_2\text{O}/\Sigma(\text{Salze}) = 5$ bis 15. Vollständige Zustandsdiagramme wurden für die beiden Vierkomponentensysteme aufgestellt. Im CuO -haltigen System überwogen bei höheren Temperaturen die schweren flüssigen Schmelzen als sättigende Phasen, während im NiO -haltigen System das feste $\text{NiSO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ die vorherrschende sättigende Phase bildete. In

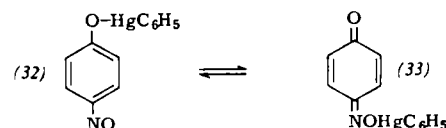
beiden Systemen war eine kritische Oberfläche vorhanden; bei Temperaturen oberhalb dieser Fläche waren die Schmelzen oder das feste $\text{NiSO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ in einer superkritischen Flüssigkeit löslich. Der hydrostatische Druck (bis 300 atm geprüft) erhöhte die Temperatur, bis zu welcher die Schmelzen im System $\text{UO}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ unmischbar waren. Für 0,14 bis 4,5 Mol $\text{UO}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ enthaltende Lösungen betrug die Temperaturerhöhung etwa +0,083 °C/atm. Da $(\delta t/\delta p)$ bei der konstanten Dichte des flüssigen Wassers von 0,712 bei 300 °C +0,094 °C/atm beträgt, scheint die Temperatur, unterhalb derer die flüssigen Phasen unmischbar sind, stark von der Dichte des Lösungsmittels abzuhängen. Der Einfluß des Drucks (bis 350 atm) auf die Bildungstemperatur schwerer, flüssiger Schmelzen aus der superkritischen Flüssigkeit $\text{UO}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 400 °C hing bei konstanter Dichte des Wassers ebenfalls ungefähr von $(\delta t/\delta p)$ ab (bei konstantem Anfangsdruck); der Wert betrug etwa +0,4 °C/atm.

Struktur von Metallverbindungen tautomerer Stoffe

A. N. Nesmeyanov und D. N. Kravtsov, Moskau (UdSSR)

Bisher waren keine einwandfrei festgestellten Fälle der Metallotropie, d.h. der Tautomerie von Metallverbindungen tautomerer Stoffe, bekannt. Für die Verbindungen dieser Art wurde entweder eine mesomere Struktur (Arndt, Eistert) oder eine Struktur mit der homöopolaren – obwohl stark polarisierten – Bindung des Metalls mit einem der äußeren Atome der tautomeren Triade (Nesmeyanov et al.) vorgeschlagen.

Es wurde die Struktur der Arylquecksilber-Derivate einiger tautomerer Stoffe spektroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß in Lösung bei den Arylquecksilber-Derivaten von Nitrosophenolen zwischen Nitrosophenol- und Chinonoximform ein tautomeres Gleichgewicht besteht, z.B. zwischen (32) und (33).



Bei Derivaten der 2- und 4-Acylaminopyridine liegt ein Gleichgewicht zwischen Aminopyridin- und Pyridoniminform vor, z.B. zwischen (34) und (35).



Somit haben Metallverbindungen tautomerer Stoffe nicht in allen Fällen eine Struktur mit einem mesomeren Anion oder liegen in einer der Grenzformen vor; für Verbindungen mit Metallen, die schwach polare und wenig dissoziierte Bindungen bilden, gibt es eine dritte Möglichkeit, die Metallotropie, welche dann am wahrscheinlichsten ist, wenn sich gleiche Atome an den Enden des tautomeren Systems befinden.

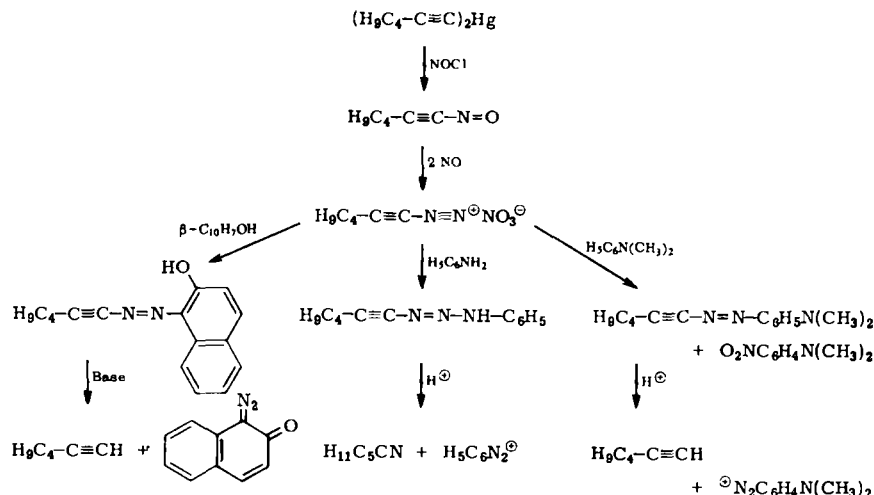
Über ein neues Fluorierungsmittel

H. A. Pacini, A. E. Pavlath, E. G. Teach und F. H. Walker, Richmond, Cal. (USA)

Ein neues Fluorierungsmittel, Arsentrifluorid, kann sehr leicht dargestellt werden; organische Fluorverbindungen können damit bequem in Glasapparaturen im Labor gewonnen werden, für die sonst wasserfreier Fluorwasserstoff erforderlich ist. Die Umsetzung zahlreicher organischer Halogen-Verbindungen mit AsF_3 wurde untersucht. Aliphatisch gebundene Halogenatome konnten leicht ersetzt werden, während aromatisch gebundene Halogenatome in allen bisher untersuchten Fällen nicht ersetzt werden konnten.

Kinetische Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen eine schnelle Reaktion nach einer kurzen Induktionszeit. Viele Reaktionen verlaufen bei Zimmertemperatur; gelindes

oder Basen spalten, wodurch Naphthalin-1,2-diazooxyd, p-Dimethylaminobenzoldiazonium- bzw. Benzoldiazonium-Salze entstanden.



Erwärmen erhöht die Ausbeute an Fluorverbindungen. Die Anwendung von Überdruck erwies sich, z. B. bei höher chlorierten Verbindungen, als günstig, ist aber im allgemeinen nicht erforderlich. Halogenatome in Allyl-Stellung können am leichtesten ersetzt werden. Obwohl hauptsächlich Chlorverbindungen untersucht wurden, ergab die Fluorierung einiger Brom-Chlor-Verbindungen, daß die Methode generell anwendbar ist.

Die Produkte oder Derivate dieser Produkte wurden vollständig charakterisiert. Der Reaktionsverlauf wird als Beweis dafür angesehen, daß in der goldgelben Lösung Hex-1-in-diazoniumnitrat vorhanden ist.

Sterische Regulierung der Acrylat-Polymerisation durch alkali- und erdalkaliorganische Verbindungen

T. Tsuruta und T. Makimoto, Kyoto (Japan)

Elektronische Effekte der Fluor-Substitution

W. A. Sheppard, Wilmington, Del. (USA)

Es wurden weitere quantitative Daten über den Einfluß von Fluor oder fluorierten Substituenten auf aromatische Systeme mitgeteilt [14]. Die σ -Parameter für CF_3 , CF_2CF_3 , $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ in meta- und para-Stellung wurden durch pK-Messungen an substituierten Anilinen und Untersuchungen des NMR-Spektrums der substituierten ^{19}F -Fluorbenzole nach Taft bestimmt. Der induktive elektronenanziehende Effekt der größeren Fluoralkylgruppen ist etwas größer als der der Trifluormethylgruppe. In der Anilin-Reihe ändern sich die Resonanzeffekte kaum, scheinen aber den NMR-Messungen nach bei den Fluorbenzolen bedeutend kleiner für die Perfluorisopropyl-Gruppe als für die Trifluormethyl-Gruppe zu sein. Es wird gefolgert, daß die CF_3 -Gruppe ihren Einfluß zum Teil durch Hyperkonjugation („no-bonding“ Fluorid-Ion Konjugation) entfaltet, in der Anilin-Reihe aber wegen der ausgedehnten Delokalisierung unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff der π -induktive Effekt wichtiger wird. Außerdem wurde die Änderung der chemischen Verschiebung bei NMR-Messungen an ^{19}F -Fluoralkylgruppen, in Abhängigkeit von den Substituenten am Kern, zum Studium des Mechanismus der Fortleitung von induktiven und mesomeren Effekten im aromatischen Ring herangezogen.

Ein Acetylen-Diazoniumsalz

J. M. Tedder und E. Robson, Sheffield (England)

Eine auf -70°C gekühlte Lösung von 1-Nitrosohex-1-in (dargestellt durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Di-hex-1-ynyl-quecksilber oder Hex-1-ynyl-lithium) wurde mit Stickoxyd behandelt. Die blaugrüne Farbe der Nitroso-Verbindung ging dabei in ein tiefes Goldgelb über, und die resultierende Lösung reagierte mit β -Naphthol, Dimethylanilin und Anilin unter Bildung instabiler Kupplungsprodukte. Die Kupplungsprodukte ließen sich durch Säuren

[14] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 85, 1314 (1963).

Methylmethacrylat wurde unter verschiedenen Bedingungen mit LiAlH_4 oder $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ als Katalysator polymerisiert. Die Struktur der gebildeten Polymeren wurde anhand der IR- und NMR-Spektren analysiert. Es wurde gefunden, daß LiAlH_4 in Äther oder Toluol die Bildung von isotaktischem Polymethylmethacrylat begünstigt, während mit $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ bevorzugt das syndiotaktische Polymere entsteht. Offenbar spielt das Lösungsmittel für den sterischen Verlauf der Wachstumsreaktion eine entscheidende Rolle, denn auch LiAlH_4 führt zu syndiotaktischem Polymethylmethacrylat, wenn man die Polymerisation in polaren Solventien wie Tetrahydrofuran oder Dimethylglykol ausführt. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Aluminium-Komplexe hatten folgende Ergebnisse: Die molare spezifische Leitfähigkeit betrug für LiAlH_4 in Diäthyläther ($33,8^\circ\text{C}$) $1,38 \cdot 10^{-2}$; LiAlH_4 in Tetrahydrofuran ($31,5^\circ\text{C}$) 8,59; LiAlH_4 in Dimethylglykol ($31,5^\circ\text{C}$) 14,9; $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in Diäthyläther ($20,9^\circ\text{C}$) 5,36. Anscheinend besteht zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der sterischen Regulierung durch die Lithiumalanate eine enge Beziehung.

Ferner wurde die Stereochemie der Methylmethacrylat-Polymerisation mit verschiedenen Benzophenon-Ketylen von Alkali- und Erdalkalimetallen untersucht. Niedrige Reaktionstemperaturen und polare Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Dimethylglykol begünstigen die Bildung von syndiotaktischem Polymethylmethacrylat, wenn man die Lithium- und Magnesiumketylen als Katalysatoren verwendet. Mit Natriumketyl wurde das umgekehrte Ergebnis erhalten, denn in Tetrahydrofuran bei -78°C entstand isotaktisches Polymethylmethacrylat.

Bestimmung von Ionisationspotentialen aus der Photoelektronen-Energie

D. W. Turner und M. I. Al-Joboury, London

Wird ein Atom oder Molekül von einem Photon der Energie $h\nu$ getroffen, die größer ist als die Ionisationsenergie, so kann u. a. ein Elektron freigesetzt werden, das die Überschussenergie ($h\nu - I$) als kinetische Energie mitnimmt. Benützt man die