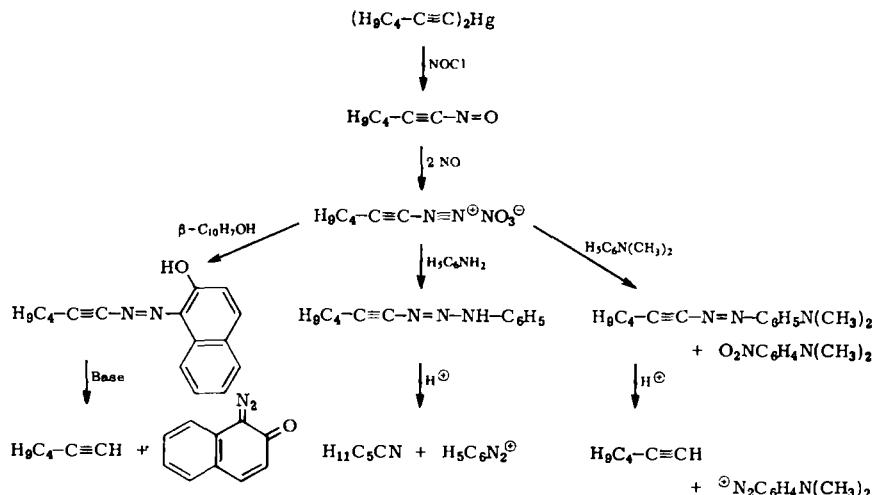


Kinetische Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen eine schnelle Reaktion nach einer kurzen Induktionszeit. Viele Reaktionen verlaufen bei Zimmertemperatur; gelindes

oder Basen spalten, wodurch Naphthalin-1,2-diazoxyd, 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.

### 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  $\sigma$ -Parameter für  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  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  $^{19}\text{F}$ -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 gefolgt, daß die  $\text{CF}_3$ -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  $\pi$ -induktive Effekt wichtiger wird. Außerdem wurde die Änderung der chemischen Verschiebung bei NMR-Messungen an  $^{19}\text{F}$ -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  $-70^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 1-Nitrosohex-1-in (dargestellt durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Di-hex-1-inyl-quecksilber oder Hex-1-inyl-lithium) wurde mit Stickoxyd behandelt. Die blaugrüne Farbe der Nitroso-Verbindung ging dabei in ein tiefes Goldgelb über, und die resultierende Lösung reagierte mit  $\beta$ -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).

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)

Methylmethacrylat wurde unter verschiedenen Bedingungen mit  $\text{LiAlH}_4$  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  $\text{LiAlH}_4$  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  $\text{LiAlH}_4$  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  $\text{LiAlH}_4$  in Diäthyläther ( $33,8^\circ\text{C}$ )  $1,38 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran ( $31,5^\circ\text{C}$ ) 8,59;  $\text{LiAlH}_4$  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 Magnesiumketyle als Katalysatoren verwendet. Mit Natriumketyl wurde das umgekehrte Ergebnis erhalten, denn in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$  entstand isotaktisches Polymethylmethacrylat.

### Bestimmung von Ionisationspotentialen aus der Photoelektronen-Energie

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

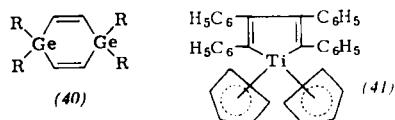
Wird ein Atom oder Molekül von einem Photon der Energie  $h\nu$  getroffen, die größer ist als die Ionisationsenergie, so kann u. a. ein Elektron freigesetzt werden, das die Überschußenergie ( $h\nu - I$ ) als kinetische Energie mitnimmt. Benutzt man die

Helium-Resonanzlinie (21,21 eV), so findet man eine Serie von kinetischen Elektronenenergien ( $E_1$ ,  $E_2$ , ...), die den Elektronen entsprechen, welche aus oberhalb –21,21 eV liegenden Energieniveaus stammen. Es wurde ein Elektronenspektrometer beschrieben, welches die Ionisationspotentiale ( $I_1$ ,  $I_2$ , ...) bis zu 21,21 eV direkt registriert. Das Energieauflösungsvermögen wurde an Ar, Kr und Xe geprüft und ergab sich zu etwa 0,1 eV. Das Verfahren wurde an mehreren Verbindungen demonstriert.  $N_2$  gibt drei Liniengruppen im Elektronenenergie-Spektrum, die zu Ionisationspotentialen von 15,57 eV ( $\sigma_{\text{g}2s}$ ), 16,72 eV ( $\pi_{\text{u}2p}$ ) und 18,72 eV ( $\sigma_{\text{u}2s}$ ) führen. Diese zeigen eine Schwingungsfeinstruktur-Charakteristik vom Grad des Bindungscharakters jedes Niveaus.  $C_2H_4$  gibt vier Banden bei 10,48, 12,50, 14,39 bzw. 15,63 eV, die vorläufig  $\pi_z$ ,  $\pi_y$ ,  $\pi_y'$  bzw.  $\sigma_x$  zugeschrieben wurden.  $C_6H_6$  gibt vier Banden (9,25, 11,49, 13,62 bzw. 16,75 eV), die mit Pyridin (9,30, 10,52, 12,24, 15,51 bzw. 16,96 eV) verglichen wurden. Das erste Ionisationspotential des Pyridins bei 9,30 eV wird einem  $\pi$ -Elektron zugeschrieben, das zweite bei 10,52 eV dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs. Höhere Ionisationspotentiale wurden für einige Paraffine berichtet ( $CH_4$  12,99 eV;  $C_2H_6$  11,51 und 14,71 eV;  $C_3H_8$  11,07, 13,17 und 15,17 eV;  $i-C_4H_8$  10,79, 12,54 und 14,54 eV) und auf der Grundlage von Pseudo- $\pi$ -Molekülorbitals diskutiert.

### Neue metallorganische heterocyclische Verbindungen

M. E. Volpin und D. N. Kursanov, Moskau (UdSSR)

Es ist bekannt, daß sich Carbene an Dreifach-Bindungen anlagern und dabei dreigliedrige ungesättigte cyclische Verbindungen bilden. Es wurden Reaktionen des Acetylen und des Diphenylacetylen mit Si-, Ge- und Ti-Verbindungen untersucht, deren Valenzelektronenschalen denen der Carbene ähneln, z. B.  $GeJ_2$ . Wir haben früher für die Reaktionsprodukte eine Dreiring-Struktur angenommen. Die röntgenographische Untersuchung [15] eines Einkristalls von (40),  $R = Cl$ , ergab, daß (40) als flacher sechsgliedriger Ring vorliegt mit folgenden interatomaren Abständen:  $C=C = 1,35 \text{ \AA}$ ,  $Ge-C = 1,98 \text{ \AA}$ ,  $Ge-Cl = 2,15 \text{ \AA}$  und mit den Winkeln:  $C-C-Ge$  und  $C-Ge-C$  etwa  $120^\circ$ ;  $Cl-Ge-Cl 103^\circ$ . Man kann annehmen, daß die anderen Verbindungen dieser Reihe eine ähnliche Struktur besitzen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von T. Johnson und R. S. Gohlke überein.



Bei der Reaktion von  $TiCl_4$  mit Na-Cyclopentadienyl in Gegenwart von Diphenylacetylen entstand ein Addukt aus 2 Mol Diphenylacetylen und Titanocen. Diese Verbindung spaltet mit  $NaOC_2H_5$  und Säure 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien ab. Durch Brom wird sie in Titanocendibromid umgewandelt. Die wahrscheinlichste Konstitution zeigt Formel (41).

### Kristallisationsprozesse im festen Zustand in glas-keramischen Materialien

J. P. Williams und G. B. Carrier, Corning, N.Y. (USA)

Die Eigenschaften glas-keramischer Materialien, die durch kontrollierte Keimbildung und Kristallisation erzeugt werden, hängen von der Art und der Konzentration der im Endprodukt vorhandenen kristallinen Phase ab. Zur Untersuchung der dynamischen Prozesse, die während der Hochtemperatur-Festkörperumwandlung von glasartigem zu kristallinem Material stattfinden, dienen u.a. Elektronenmikrosko-

[15] Versuche von Yu. T. Struchkov.

pie, Röntgenbeugung, IR-Absorption sowie chemische Trennverfahren.

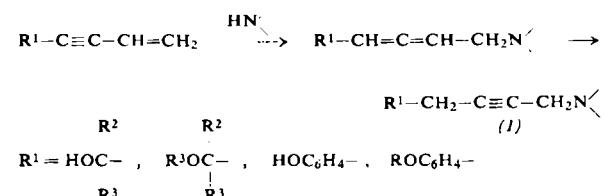
Das Kristallwachstum von Kristalliten mit etwa  $100 \text{ \AA}$  Durchmesser zu schließlich etwa  $10000 \text{ \AA}$  wurde elektronenmikroskopisch bei der thermischen Behandlung einer  $LiO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ -Probe zwischen 700 und  $1200^\circ\text{C}$  beobachtet. Das Elektronenmikroskop löste im Endprodukt zwei kristalline Phasen auf, während durch Röntgenbeugung nur eine Struktur vom Spodumen-Typ zu identifizieren war. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigten eine Phasenumwandlung von einer hexagonalen  $\beta$ -Eucryptit- zu einer tetragonalen Spodumen-Phase bei etwa  $930^\circ\text{C}$  sowie die Bildung einer festen Lösung bei höheren Temperaturen. Die im Endprodukt vorhandene Spodumen-Phase besaß angenähert die Zusammensetzung  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  und nicht die gewöhnlich in der Natur vorkommende Zusammensetzung  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ .

Das Wachstum von Mullit-Kristallen und morphologische Änderungen als Funktion der thermischen Behandlung (950 bis  $1650^\circ\text{C}$ ) wurden durch auflicht-elektronenmikroskopische Untersuchungen an einer  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ -Probe verfolgt. Bei der Abtrennung des wenig löslichen kristallinen Mullits von der löslichen Glas-Phase durch Behandlung mit Flußsäure ergaben sich für bei verschiedenen Temperaturen gewachsene kristalline Fraktionen verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten. Röntgenbeugungsaufnahmen der isolierten kristallinen Rückstände ergaben Beugungsbilder, wie sie für Mullit der Zusammensetzung  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  charakteristisch sind; aus den IR-Spektren läßt sich jedoch auf eine Verschiebung zu höheren  $Al_2O_3:SiO_2$ -Verhältnissen bei steigender Kristallbildungstemperatur schließen.

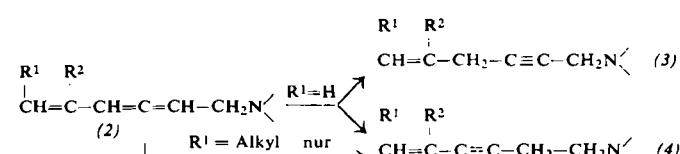
### Über Allen-Acetylen- und Acetylen-Allen-Kumulen-Umlagerungen in Vinylacetylen-Systemen

S. A. Wartanjan und Sch. O. Badanjan, Yrevan (UdSSR)

Es wurde eine neue technische Synthese von Acetylen-aminen erarbeitet [16]. Amine lagern sich an Vinylacetylen- und Divinylacetylen-Systeme über ein Vinyläthinaly-Radikal in 1,4-Stellung unter Bildung von Allen-amin-Zwischenverbindungen an, die in Acetylen-amine (1) isomerisieren [16]. Bei Allen-aminalkoholen, -aminophenolen und ihren einfachen Äthern geht die Isomerisation, unabhängig von der Struktur, stets durch Übergang des Wasserstoffs vom  $\beta$ -C-Atom zum  $\delta$ -C-Atom vor sich.



Im Gegensatz dazu isomerisieren Trien-amine (2),  $R^1=H$ , in zwei Richtungen, wobei der Wasserstoff sowohl vom  $\beta$ -C-Atom als auch vom  $\delta$ -C-Atom unter Bildung von Allyl-acetylen- (3) und Vinylacetylen-aminen (4) wandert. Bei Trien-Aminen (2),  $R^1=$ Alkyl jedoch verläuft die Isomerisation durch Übergang des Wasserstoffs vom  $\delta$ -C-Atom zum



[16] S. A. Wartanjan u. Sch. O. Badanjan, Nachr. Akad. Wiss. Armen. SSR, Abt. chem. Wiss. 9, 107 (1956); 12, 37 (1959); 11, 185 (1958); 10, 347 (1957); 12, 267 (1959); 13, 133 (1960).