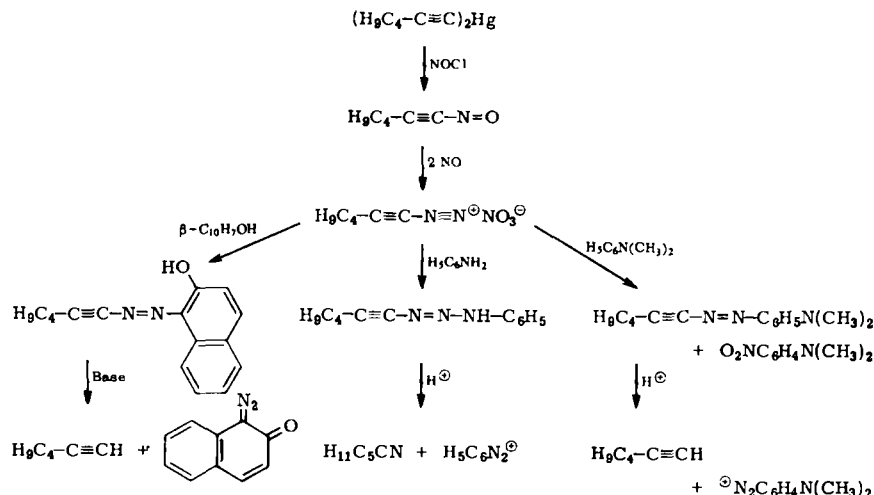


Kinetische Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen eine schnelle Reaktion nach einer kurzen Induktionszeit. Viele Reaktionen verlaufen bei Zimmertemperatur; gelindes

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  $\sigma$ -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 gefolgert, 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-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  $\beta$ -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).

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 Magnesiumketylen 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. Benützt man die