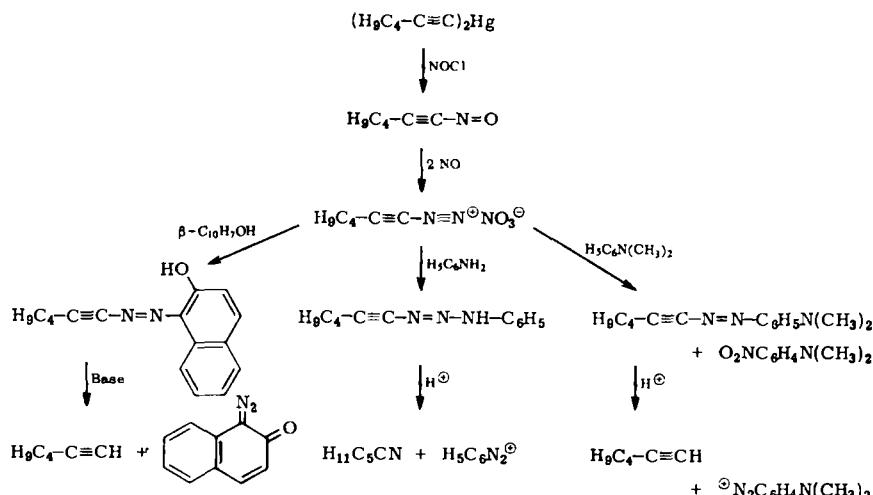


Kinetische Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen eine schnelle Reaktion nach einer kurzen Induktionszeit. Viele Reaktionen verlaufen bei Zimmertemperatur; gelindes

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 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-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