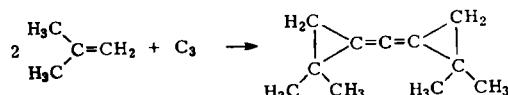


Organische Reaktionen von C₃

P. S. Skell und L. D. Wescott, University Park, Pa. (USA)
vorgetragen von P. S. Skell

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 28. Juni 1963
in Würzburg

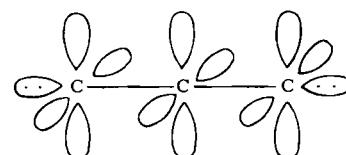
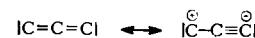
C₃, das in Kometen und auch unter Laborbedingungen nachweisbar ist, wurde durch Verdampfen von Kohle in der Mitte eines evakuierten Gefäßes erzeugt. Die C₃-Moleküle wandern zu den kalten Wänden (-196 °C) des Behälters, wo sie mit verschiedenen Substanzen umgesetzt werden können. Mit zwei Molekülen eines Olefins, z. B. Isobutylen, ergibt C₃ das neue Bis-äthanoallens-System in 40 % Ausbeute, bezogen auf verdampften Kohlenstoff.



Diese Untersuchung gibt einen chemischen Beweis für die Existenz des C₃-Moleküls und führt dazu, das Molekül als Dicarben zu betrachten. Die Reaktion mit cis- und mit

trans-2-Buten ist zu 90–95 % stereospezifisch. Daraus kann geschlossen werden, daß 90–95 % der C₃-Moleküle im Singulett- und der Rest im Triplettzustand vorliegen.

Die relativen Additionsgeschwindigkeiten von C₃ an Olefine ähneln denen elektrophiler Carbene. Für das C₃ im Singulettzustand werden die folgenden Formeln vorgeschlagen:



Die IR-Spektren der Bis-äthanoallene zeigen eine Bande zwischen 4,85 und 4,90 μ, wie sie für gespannte Allene erwartet wird. Daß die Ebenen der Cyclopropanringe senkrecht aufeinanderstehen, wird dadurch demonstriert, daß es nur ein Isomeres des obigen Bis-äthanoallens, aber drei vom Reaktionsprodukt des C₃ mit Propylen gibt. [VB 747a]

RUNDSCHAU

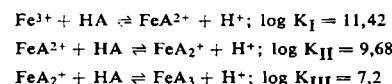
Resonanzfluoreszenz aus dem ersten angeregten Schwingungszustand des Elektronengrundzustandes beobachtete erstmals R. C. Millikan am Kohlenmonoxid. CO wurde bei 1 atm mit dem Licht einer methanreichen CH₄–O₂-Flamme angeregt. Das CO muß außerordentlich rein sein, da Stöße mit Fremdmolekülen die Anregungsenergie sofort abführen. Auffallend ist, daß die Besetzung der Rotationszustände bei Anregung und Fluoreszenz praktisch nicht geändert wird. / J. chem. Physics 38, 2855 (1963) / –Hz. [Rd 698]

Die Symmetrie einer Schwingung bestimmt die Temperaturabhängigkeit der Intensität der zugehörigen IR-Absorptionsbande. Dies fand I. N. Khalimonova an festem Tolan, Stilben und Anthracen, deren Moleküle zur gleichen Punktgruppe und deren Kristalle zur gleichen Raumgruppe gehören. Im Gegensatz zum Verhalten von Flüssigkeiten steigt die Integralabsorption mit steigender Temperatur, wobei die Änderung im wesentlichen durch ein Ansteigen der Halbwertsbreite hervorgerufen wird. Komplikationen treten nur bei Banden auf, die Gitter-(Davydov)-Aufspaltung zeigen. Die relative Änderung der Integralintensität ist für Schwingungen der gleichen Symmetrieklasse bei allen Molekülen gleich. Dieses Ergebnis dürfte die Zuordnung von IR-Frequenzen zu Schwingungen erleichtern. / Optics and Spectroscopy 14, 231 (1963) / –Hz. [Rd 699]

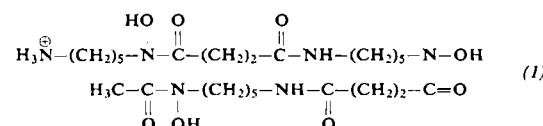
Optisch angeregte Elektronenzustände mono- und disubstituierter Benzole (Nitro- und Nitrosobenzol, Dimethyl- und p-Nitro-dimethylanilin, p-Dimethylamino-benzaldehyd), bezüglich Bandenlage und -intensität, Ladungsverteilung, sowie Größe und Richtung der Übergangselemente, maßen und berechneten H. Labhart und G. Wagnière. Den Experimenten liegen Dipolmoment-Messungen angeregter Singulettzustände nach drei Methoden (elektrische Fluoreszenzpolarisation, elektrischer Dichroismus, Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren) zugrunde. Die Rechnung verläuft nach der Pariser-Parr- und Pople-Methode mit „self-consistent“ gemachten Einelektronenfunktionen für den Grundzustand. Aus den Basisfunktionen wurden die π–π*-Übergänge unter Berücksichtigung der Konfigurationen-Wechselwirkung berechnet. Freie Parameter wurden so angepaßt, daß für einfache Molekülfragmente π-Dipolmomente, π–π*-Übergänge

und π-Ionisierungsenergien mit den Experimenten optimal übereinstimmen. / Helv. chim. Acta 46, 1314 (1963) / –Jg. [Rd 694]

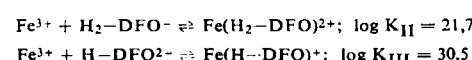
Die Stabilitätskonstanten der 1:1, 1:2 und 1:3-Komplexe des Fe(III) mit Acet(HA)- und Benzhydroxamsäure konnten G. Schwarzenbach et al. durch Kombination optischer (FeA²⁺), redoxpotentiometrischer (Fe³⁺) und pH-Messungen bestimmen, wenn die Säurekonstante der freien Hydroxamsäure bekannt ist.



Die Gleichgewichtskonstanten der Fe(III)-Komplexe des Desferri-ferrioxamins B (H₄-DFO⁺) (I) und ähnlicher mehr-



basiger Hydroxamsäuren können wegen der starken Komplexbildung nur optisch aus den Gleichgewichten mit Amino-polycarbonsäure-(Trilon-)Komplexen ermittelt werden.



Hydroxamsäure-Komplexe werden von vielen Schwermetallen sowie von Ca²⁺, Al³⁺, Th³⁺, La³⁺ und den Seltenen Erden gebildet. Da diese Komplexe wesentlich schwächer als die des Fe(III) sind, kann man die Komplexbeständen aus den NaOH-Titrationskurven der freien Säuren und der Chelate ermitteln. Hydroxamat-(Hydroxamsäure-)Komplexe des Fe(III) kommen in Mikroorganismen vor. / Helv. chim. Acta 46, 1390, 1400, 1409 (1963) / –Jg. [Rd 693]

Über Cyclotrimeratrylen und verwandte Verbindungen berichtet A. S. Lindsey. Veratrol reagiert mit CH₂O HCl unter Bildung zweier kristallisierte Verbindungen (1), F_p = 234 °C, (C₉H₁₀O₂)_n, und (2), F_p = 130 °C, C₁₉H₂₂Cl₂O₄, von denen