

600), die bei Zugabe von Alkali in eine normal-hohe Enolat-Bande ( $\lambda_{\text{max}} 287 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon$  ca. 22000) übergeht. Die Gründe für die geringe Enolisierungstendenz wurden von der „Moleköl-Mobilität“ aus diskutiert.

Abschließend wurde über eine ergiebigere Synthese des Cycloheptandions-(1,3) berichtet, wobei Cyclohexandion-(1,3)-mono-äthylenketal mit Diazoessigester unter Zusatz von Zinkchlorid umgesetzt und der entstandene 7-Ring-Carbonsäureester verseift und decarboxyliert wird.

### Substitutionsreaktionen an Aromaten-metallkomplexen

*E. O. Fischer*, München (nach Arbeiten mit *H. Brunner* und *E. Priebe*)

Es wurde über erste Substitutionen an  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  mittels Metallierung mit  $\text{Na-Amyl}$  [1] berichtet. Unabhängig vom Molverhältnis  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 : \text{NaC}_5\text{H}_{11}$  (1:2,5 bis 1:7) erhält man stets ein Gemisch von monometalliertem Komplex und homoannular disubstituiertem. Das Verhältnis verschiebt sich mit steigender Menge an  $\text{NaC}_5\text{H}_{11}$  stetig mehr zu letzterem. Sekundärumsetzungen mit  $\text{D}_2\text{O}$ , Methyljodid,  $\text{CO}_2$ /Dimethylsulfat sowie Benzaldehyd wurden eingehender untersucht. Neben dem eindeutig als Isomerengemisch ( $\text{o:m:p} = \sim 1:5:2$ ) erkannten roten „Di-benzol-chrom(0)-di-carbonsäure-di-methyl-ester“  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^0\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$  [1] wurde in rotbraunen Kristallen vom  $\text{Fp}$  82,5–83,5 °C auch Benzol-chrom(0)-benzösäure-methylester  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^0\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$  gefäßt. Aus der Aldehyd-Umsetzung wurde rotes, kristallines, sublimierbares Benzol-chrom(0)-benzophenon  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^0\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$  ( $\text{Fp}$  99–100 °C) isoliert. Abschließend wurde über die ganz ähnlich verlaufende, durch Methylierung belegte Metallierung des  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  und des besonders interessierenden  $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  berichtet, mit dem erstmals ein paramagnetischer Aromatenkomplex substituiert werden konnte. Die Metallierung des  $\pi$ -gebundenen Benzols ähnelt der des freien Benzols sehr, erlaubt jedoch keinen Rückschluß auf den aromatischen Charakter der Sechsringe im Komplex.

### „Umesterung“ zwischen Berylliumoxydpropionat und -acetat

*H. D. Hardt*, Saarbrücken

Berylliumoxydpropionat und -acetat reagieren in der Schmelze in einer Art „Umesterung“ mit gegenseitigem Austausch der Säuregruppen. Es entstehen intramolekulare Mischverbindungen des Typs  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOC-CH}_3)_x(\text{OOC-CH}_2\cdot\text{CH}_3)_{6-x}$ , besonders leicht im Bereich  $x = 1$  bis  $x = 2$ , wo eine nur 24-stündige Temperung bei 150 °C genügt. Dabei verengen sich die anfangs zu beobachtenden Schmelzintervalle bis zum nahezu scharfen Schmelzpunkt.

Die intramolekularen Mischverbindungen zwischen  $x = 2$  und  $x = 4$  liefern das gleiche Röntgenstreubild, unterscheiden sich jedoch von den Komponenten durch eine charakteristische Interferenzlücke.

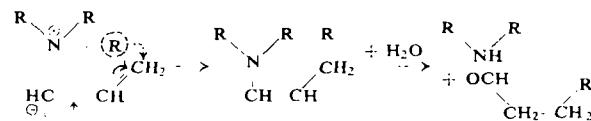
### Umlagerungen von Ammoniumbetainen

*H. Hellmann*, Tübingen

Orthometalliertes Fluorbenzol fungiert bei Umsetzungen mit tert. Aminen meist als Dehydrobenzol-Quelle. Durch Addition der Amine an Dehydrobenzol entstehen Betaine, die sich je nach Konstitution des Amins durch Umlagerung stabilisieren. Als Umlagerungsreaktionen wurden intramolekulare Orthoalkylierung, intermolekulare Alkylierung, Hofmann-Abbau und Stevens-Umlagerung beobachtet. Im Falle der Allylamine wurde neben der Stevens-Umlagerung mit Wan-

[1] *E. O. Fischer u. H. Brunner*, *Z. Naturforsch.* **I6b**, 406 [1961].

derung eines Restes vom Ammonium-Stickstoff zur  $\alpha$ -Stellung der Allylgruppe auch eine solche zur  $\gamma$ -Stellung festgestellt:



Dabei entstehen Enamine, die nach Hydrolyse in Aldehyde und sekundäre Amine gespalten werden. Wie die Untersuchung zeigte, muß mit dieser neuen Umlagerung bei Einwirkung von starken Basen auf quartäre Allyl-ammoniumsalze stets als Konkurrenzreaktion zur Stevens-Umlagerung gerechnet werden.

### Kalium als Promotor in Eisenkatalysatoren

*H. Kölbel* und Mitarbeiter, Berlin (vorgetr. von *H. Hammer*, Berlin)

Kalium ist in Eisenkatalysatoren, wie sie bei der Ammoniaksynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet werden, als struktureller und energetischer Promotor wirksam. Bei einer bestimmten kleinen Promotorkonzentration findet man ein Maximum der katalytischen Aktivität, das mit einem Minimum der Röntgenliniens-Intensität und der Breite der Porenradien-Verteilungsspektren zusammenfällt. Durch eine kleine Menge des Promotors wird die Chemisorptionswärme von CO an metallischem Eisen stark erhöht. Aus Messungen der Elektronenaustrittsarbeit und der elektrischen Leitfähigkeit von im Hochvakuum aufgedampften Eisenfilmen und deren Änderungen durch Chemisorption von CO und  $\text{H}_2$  wurde die Richtung der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Metall bestimmt und ihre Beeinflussung durch Dotierung mit Kalium untersucht. Die Ergebnisse gestatten einen Einblick in den Mechanismus der Steuerung der Selektivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese an Eisenkatalysatoren durch den Kaliumpromotor. Im Bereich kleiner Dotierungen überwiegt der energetische Einfluß auf die Selektivität. Bei höherer Dotierung wird eine Parallelität zwischen mittlerem Porenradius und Selektivität gefunden.

### Neuere Untersuchungen über aktiven Korund

*H. Krischner und K. Torkar*, Graz

Bedingt durch die Ähnlichkeit im Gitterbau zwischen dem wasserfreien  $\text{AlF}_3$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ist es möglich, bei der thermischen Hydrolyse von  $\text{AlF}_3$  unter speziellen Bedingungen, bei relativ tiefen Temperaturen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sehr feinteilig und aktiv herzustellen. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für aktiven  $\alpha$ -Korund wurde bei der hydrothermalen Zersetzung metallischen Aluminiums gefunden.



Zwischen 320 und etwa 400 °C bildet sich im Bereich des ungesättigten Wasserdampfes bis zu Drucken von etwa 100 atm  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in aktiver Form. Die Teilchengröße dieser Präparate liegt zwischen 300 und 700 Å, die spez. Oberfläche beträgt 30 bis 80 m<sup>2</sup>/g. Besonders hervorzuheben ist die Bewässerung von  $\alpha$ -Korund unter Wasserdampfdruck sowohl zu Böhmit als auch zu Diaspor. Dadurch ist eine Darstellungsmöglichkeit für Diaspor gefunden, die ohne Anwendung von Impfkristallen sehr reine und gut kristallisierte Präparate liefert.

Die Darstellung von Diaspor gelang außerdem direkt aus metallischem Al und Wasserdampf ohne Anwendung von Impfkristallen. Über zwei neue Aluminiumoxydformen wurde berichtet. Als Autoklavengamma wird ein schlecht kristallisiertes Al-Oxyd bezeichnet, das im Bereich niedriger Wasserdampfdrücke oberhalb 400 °C entsteht. Bei höheren Wasserdampfdrücken bildet sich die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I, die ein