

Bipyramide (Koordinationszahl 5) auftritt, die durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht [4].

Die *cis*-Form sollte in optischen Isomeren auftreten. Vortr. diskutierte Methoden zur Isolierung des *d*- und des *l*-Isomeren. Die erwähnten Rechnungen machen es wahrscheinlich, daß die Racemisierung nach einem sehr ähnlichen Mechanismus wie die *trans-cis*-Isomerisierung abläuft. Die Untersuchung der Racemisierungsgeschwindigkeit zeigt, daß dies zutrifft, da die Racemisierung gleichfalls von der Wasserstoff-

[4] R. E. Hamm, R. Kollrack, G. L. Welch u. R. H. Perkins, J. Amer. chem. Soc. 83, 340 (1961).

ionen-Konzentration zwischen $pH = 2$ und 7 unabhängig ist. Es wurde gefunden [5], daß sowohl die *trans-cis*-Isomerisierung als auch die Racemisierung bei pH -Werten unter 2 rascher verlaufen. Eine sorgfältige Untersuchung der Racemisierungsgeschwindigkeit zwischen $pH = 0$ und 2 ergibt, daß eine Konkurrenzreaktion vorliegt, die der Wasserstoffionen-Konzentration proportional ist. Der Mechanismus dieser Reaktionen wurde auf Grund von Angaben diskutiert, die zeigen, daß gewisse Metall-Ionen die Racemisierung von Metallchelaten katalysieren.

[VB 609]

[5] H. L. Schläfer, Privatmitteilung (*trans-cis*-Isomerisierung).

RUNDSCHAU

Die Verteilung von Arsen in Napoleons Haaren studierten Hamilton Smith, S. Forshufvud und A. Wassén. Schon 1961 hatten sie einen abnorm hohen Arsengehalt (10,4 ppm; normal 0,8 ppm) in einer Probe festgestellt. Die neue Haarprobe stammt aus altem Schweizer Familienbesitz und wurde, wie die beigegebenen Schriftstücke zeigen, vom letzten Kammerdiener Napoleons anlässlich der Abnahme der Totenmaske abrasiert. Die aktivierungsanalytische Untersuchung eines 13 cm langen Haares – das entspricht dem letzten Lebensjahr – ergab, daß Napoleon im Zeitraum von 4 Monaten, beginnend 8 Monate vor seinem Tode, überdurchschnittlich Arsen aufgenommen hat. / Nature (London) 194, 725 (1962) / -Ge. [Rd 274]

Butadien-1,3 reagiert mit aktivem Stickstoff (hergestellt aus hochreinem N_2 durch elektrische Entladung bei 1–3 Torr) zu einer Vielzahl von Verbindungen, darunter (durch Gas-chromatographie und IR-Spektrum identifiziert): Pyrrol, *cis*- und *trans*-Crotonnitril, *cis*- und *trans*-1-Cyanbutadien-1,3, 3-Cyanbuten-1, *cis*- und *trans*-1-Cyanpenten-3, Acetylen, Propylen, Cyanwasserstoff und zu polymerem Material, $(C_4H_6N)_x$, sowie weiteren noch nicht identifizierten Substanzen. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in der Gasphase ausgeführt; sie verläuft exotherm. Aus der geringen Abhängigkeit der Ausbeute an C_4N -, C_5N und C_6N -Produkten vom Partialdruck der Komponenten schließt man auf ein gemeinsames N-haltiges Primärprodukt. / A. Tsukamoto et al., J. Amer. chem. Soc. 84, 1601 (1962) / -Gä. [Rd 284]

Eine akustische Methode zur Temperaturmessung wird von J. H. Apfel angegeben. Sie beruht auf der Messung der Schallgeschwindigkeit in einem Gas, die in einfacher Beziehung zur Temperatur steht. Ein mit He gefüllter zylindrischer Hohlraum mit Graphitwandung wird in akustische Resonanz gebracht und die Resonanzfrequenz gemessen. Erzeugung und Empfang der Schallwellen (unter 10 kHz) geschieht in größerer Entfernung vom Meß-Hohlraum. Daher eignet sich die Methode besonders für die Temperaturmessung in der Umgebung von Kernreaktoren; sie wurde für Temperaturen bis etwa 1000°C erprobt. / Rev. Scient. Instruments 33, 428 (1962) / -Hz. [Rd 276]

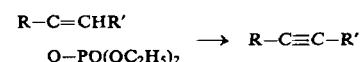
Eine neuartige kontinuierliche Lichtquelle für den Spektralbereich vom Sichtbaren bis ins ferne Ultraviolett (80 Å) beschreiben Germaine Balloffet, J. Romand und J. Kieffer. Es handelt sich um einen Vakuumfunk mit drei Elektroden, von denen eine als Zündelektrode fungiert. Die Entladungsenergie wird von einem Kondensator hoher Spannung (25 kV) geliefert; die Selbstinduktion des Stromkreises muß möglichst gering sein, so daß sich hohe Entladungsströme ergeben. Das Licht wird direkt von der Anode oder in ihrer unmittelbaren Nähe emittiert, seine Intensität wird mit höherer Ordnungszahl des Anodeametalls größer; die besten Ergebnisse liefert Uran. Auch Röntgenemission wurde beobachtet. / Spectrochim. Acta 18, 791 (1962) / -Hz. [Rd 277]

Zwei langlebige Komplexe bei bimolekularen Reaktionen von positiven Ionen mit Molekülen im Massenspektrometer fand A. Henglein. Die Theorie der chemischen Reaktionskinetik fordert bekanntlich die Bildung von „aktivierten“ Komplexen, die nach bestimmter Lebensdauer in die Reaktionsprodukte zerfallen. Solche Komplexe lassen sich mit dem Massenspektrometer feststellen, wenn ihre Lebensdauer die Flugzeit von 10^{-6} sec überschreitet. Die Komplexe $(C_6H_6N_2^+)^*$ aus $C_3H_3N^+ + C_3H_3N$ (Acrylnitril) und $(C_{12}H_{11}^+)^*$ aus $C_6H_5^+ + C_6H_6$ sowie einige ihrer Dissoziationsprodukte wurden beobachtet. Die Lebensdauer der Komplexe sinkt erwartungsgemäß mit steigender relativer kinetischer Energie und mit der Anregungsenergie der Reaktionspartner. / Z. Naturforsch. 17a, 44 (1962) / -Jb. [Rd 273]

Die Dicke thermisch erzeugter Oxydschichten bestimmte R. C. Menard optisch. Man läßt linear polarisiertes Licht von einer Na-Dampflampe an der betr. Oberfläche reflektieren und untersucht den Polarisationszustand nach der Reflexion. Daraus erhält man den komplexen Brechungsindex des Systems (Metall + Oxydschicht). Kennt man den komplexen Brechungsindex des reinen Metalls, so kann man die Dicke der Oxydschicht ermitteln. Mit der beschriebenen Methode wurde das Dickenwachstum einer Oxydschicht auf Titan bei 482°C verfolgt. / J. opt. Soc. Amer. 52, 427 (1962) / -Hz. [Rd 275]

Xenon-hexafluoroplatinat(V), die erste bei Zimmertemperatur stabile Xenon-Charge-transfer-Verbindung, stellte N. Bartlett durch Oxydation von Xenon mit Platinhexafluorid dar. Xenonhexafluoroplatinat (V), I, $Xe^+(PtF_6)^-$ wurde bei der tensimetrischen Titration von Xe mit PtF_6 als 1:1-Verbindung erkannt; sie stellt einen orangegelben Festkörper dar, der bei Zimmertemperatur nur geringen Dampfdruck besitzt und in CCl_4 unlöslich ist. I sublimiert im Vakuum beim Erhitzen und hydrolysiert beim Behandeln mit Wasserdampf schnell zu Xe , O_2 , PtO_2 und HF. Die Zersetzungsprodukte wurden durch massenspektroskopische Analyse bestimmt. Gitterenergie-Berechnungen für I ergaben einen Wert von ca. 110 Kcal·Mol $^{-1}$. / Proc. chem. Soc. (London) 1962, 218 / -De. [Rd 249]

Enolphosphate zur Synthese von Acetylenen verwendeten J. C. Craig und M. Moyle. Die aus Ketonen über die Natrium-enolate oder aus α -Chlor-ketonen erhaltenen Diäthylvinylphosphate können in flüssigem NH_3 , bei Behandlung mit Natriumamid in guter Ausbeute in Acetylenen verwandelt werden.

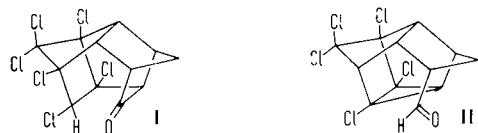


Z. B. geht 1-Phenylvinylphosphat in Phenylacetylen (75 % Ausbeute), Diäthyl-1-(4-bis-phenyl)-vinylphosphat in 4-Äthinylbiphenyl (92 %; F_p 86–87°C), Diäthyl-trans-1,2-di-(*p*-methoxyphenyl)-vinylphosphat in Di-(*p*-methoxyphenyl)-

acetylen (94%; Fp 142–143°C) und trans-2-Äthoxycarbonyl-1-phenylvinyläthylphosphat in Phenylpropiolamid (72%; Fp 107–108°C) über. / Proc. chem. Soc. (London) 1962, 149/–De. [Rd 246]

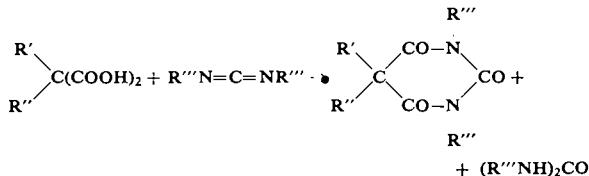
Eine neue Cycloheptadienon-Synthese geben *W. E. Parham* et al. an: 1-Äthoxy-cyclohexen reagiert mit Dichlorcarben zu 1-Äthoxy-7,7-dichlor-norcaran ($K_{p1} = 64\text{--}65^\circ\text{C}$). Dieses lagert sich in heißem Chinolin unter Abspaltung der beiden Cl-Atome in 1-Äthoxy-1,3,5-cycloheptatrien um ($K_{p4} = 52$ bis 53°C). Das Trien wird schließlich mit wenig verd. HCl in Wasser-Methanol zu 3,5-Cycloheptadienon ($K_{p4,6} = 43$ bis 45°C) hydrolysiert. Diese Methode dürfte sich auch zur Darstellung weiterer nichtkonjugierter Cycloalkadienone eignen, die wichtige Zwischenprodukte für Tropon- und Tropolon-Synthesen sind. / J. Amer. chem. Soc. 84, 1755 (1962) / –Gä. [Rd 283]

Eine interessante thermische Isomerisierung von Endrin bei der Gas-Flüssig-Chromatographie bei 230°C fanden *D. D. Phillips* et al. Es traten zwei Peaks auf, die nicht dem Endrin entsprachen. Durch präparative Zersetzung von 25-g-Proben von Endrin wurden schließlich das (schon bekannte) Keton I und der neue Aldehyd II erhalten, die sich als identisch mit



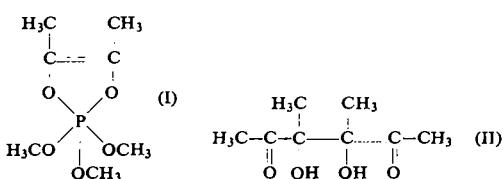
den bei der Gaschromatographie auftretenden Verbindungen erwiesen. Sie entstehen in Anteilen von ca. 55–60% I (Fp 280–283°C) und 15% II (Fp 2,4-Dinitrophenylhydrazone 222–225°C). II besitzt keine insektiziden Eigenschaften. / J. Agric. Food Chem. 10, 217 (1962) / –Gä. [Rd 285]

Eine neue Synthese für Barbitursäuren, die *A. K. Bose* und *S. Garrett* entwickelten, beruht auf der Umsetzung von Carbodiimiden mit substituierten Malonsäuren



Malonsäure setzt sich z. B. mit 2 Mol N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid in Tetrahydrofuran exotherm unter Bildung von N,N'-Dicyclohexylharnstoff und N,N'-Dicyclohexyl-barbitursäure, Fp 200–201°C, um. / J. Amer. chem. Soc. 84, 1310 (1962) / –De. [Rd 240]

Sehr milde und selektive Pinakolin-Reduktion ist über cyclisch ungesättigte Oxyphosphorane möglich, wie *F. Ramirez*, *N. Ramanathan* und *N. B. Desai* fanden. Setzt man aliphatische Dicarbonyl-Verbindungen mit Trialkylphosphit um, so erhält man ungesättigte Oxyphosphorane, die mit aliphatischen oder aromatischen α -Diketonen reagieren und bei Wasserzugeabe entsprechende Diketole liefern. Z. B. erhält man aus Diacetyl und Trimethylphosphit I, $K_{p0,5} = 45\text{--}47^\circ\text{C}$, in 100%



Ausbeute, das mit Diacetyl in ein 2:1-Addukt übergeht, welches beim Kochen in Benzol/Wasser in das Diketol II (2 Isomere; 63 + 25% Ausbeute) verwandelt wird. / J. Amer. chem. Soc. 84, 1317 (1962) / –De. [Rd 241]

Die Verhältnisse bei der homogenen anionischen Copolymerisation von Butadien und Styrol mit Alkyllithium als Initiator untersuchten *M. Morton* und *F. R. Ells*. Spektrophotometrisch gemessen wurde das Verhältnis von Bildung und Verschwinden des Styrylanions (Absorptionsbande bei $436\text{ m}\mu$). Durch Umsetzung geringer Mengen Butadien bzw. Styrol mit Butyllithium in Benzol stellte man Lösungen von Butadienyl- bzw. Styrylanionen her, setzte dann die entgegengesetzten Monomeren zu und verfolgte spektrophotometrisch den Verlauf der Copolymerisation. Man fand, daß die Reaktion von Styrylanion mit Butadien sehr rasch vorstatten geht und in weniger als 1 min bei Zimmertemperatur abgeschlossen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Butadienylanion mit Styrol unter den gleichen Bedingungen war leicht zu messen; sie liegt etwa in derselben Größenordnung, wie die Homopolymerisationsgeschwindigkeit von Butadien. Dieser starke Unterschied wird erklärt durch das anomale Verhalten von Butadien, das speziellen Solvatationseffekten zugeschrieben wird und schon mehrfach beobachtet wurde. / 141. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 7 S. / –Do. [Rd 266]

Den Mechanismus der kationischen Polymerisation von Isobutylen und die Theorie der Inversionstemperatur behandelten *I. Kirshenbaum*, *J. P. Kennedy* und *R. M. Thomas*. Untersuchungen des Systems Isobutylen-Aluminiumchlorid in polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln führten zu einem besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus. Eine quantitative Theorie der Kinetik wurde entwickelt, mit der das Verhalten dieses Systems erklärt werden kann. In polaren Lösungsmitteln ist der geschwindigkeits-bestimmende Schritt die Polymerenaktivierung, wahrscheinlich durch Ladungstrennung und daher von der Monomerenkonzentration unabhängig. Der Polymerisationsgrad wird prinzipiell durch zwei konkurrierende Kettenabbruchreaktionen bestimmt, Kettenübertragung zu Monomeren und/oder Kettenübertragung zum Lösungsmittel. Letzteres wird bedeutsam in polaren Lösungsmittel bei höherer Temperatur. Bei einer bestimmten Temperatur, der Inversionstemperatur, stehen die Kettenübertragung zu Monomeren und die Kettenübertragung zum Lösungsmittel miteinander im Gleichgewicht. In nichtpolaren Lösungsmittel liegen wesentlich komplexere Verhältnisse vor und hier spielt die Kettenübertragung zum Lösungsmittel nur eine kleine Rolle. / 141. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 11 S. / –Do. [Rd 267]

Cyclische Polymere durch kumulierende 1,2- und 1,4-Addition erhielten *G. B. Butler* und *T. W. Brooks* aus 1,3,8-Nonatrien und 1,3,7-Octatrien. Das cis-1,3,8-Nonatrien erhält man in einer Grignard-Reaktion von 1-Brom-3-but en mit 2,4-Penta dienylchlorid. Zur Herstellung des trans-Isomeren benutzte man die Wittig-Olefinsynthese mit dem Phosphorylid des 5-Hexenyl-triphenylphosphoniumbromids und Acrolein. 1,3,7-Octatrien wurde ähnlich hergestellt. Die Polymerisation des trans-1,3,8-Nonatriens mit Hilfe von Triäthylaluminium und Titanetetrachlorid ergab (23%) ein Polymeres, das etwa zur Hälfte in Benzol löslich war mit einer „intrinsic viscosity“ von 0,15. Im Infrarotspektrum konnten innere Doppelbindungen mit trans-Anordnung gefunden werden, während keine ungesättigten Kettenenden vorliegen. Die Polymerisation des cis-Isomeren ergab etwa 10% unlösliches Polymeres. / 141. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 13 S. / –Do. [Rd 268]

Die Tritium-Markierung durch Austausch mit Wasserstoff läßt sich nach *M. W. Lindauer* und *H. A. Smith* verbessern. Der Austausch erfolgt in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators. Der Austausch aus einem Tritium-Wasserstoff-Gemisch (1:4000) führte bei Malonsäure und N-Methyl-pyrrol-2-carbonsäure in Dioxan in 10 Minuten zu 60-proz. Tritium-Aufnahme. Hydrierung ungesättigter Bindungen tritt infolge der großen Austauschgeschwindigkeit kaum auf. Die Bildung von Nebenprodukten infolge Polymerisation, Substituenten-umlagerung, Isomerisation, Addition von Tritium an ungesättigte Bindungen etc. wird weitgehend unterdrückt. / J. org. Chemistry 27, 2245 (1962) / –De. [Rd 250]