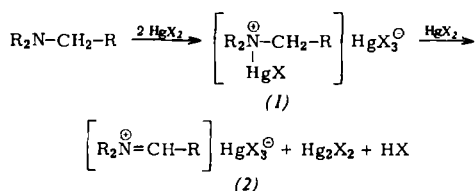


stoffhaltige Gase wie Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe wurde bisher nur in sehr wenigen Arbeiten behandelt. Vorr. beschäftigten sich mit der Carbidbildung aus reaktionsfähigen Oxyden und CH_4 oder H_2/CH_4 -Gemischen, da sich so bei niedriger Temperatur sehr feinkörnige Carbide bilden. Es ließen sich auch Übergangsmetallcarbide der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems darstellen, im besonderen die des Mo, W, V, Cr, Ti, Ta und Nb. Ein H_2/CH_4 -Gemisch wandelt den Pyrolyserückstand von wenig stabilen organischen Komplexen oder Ammoniumsalzen bei 700 bis 1000 °C vollständig in die Carbide um. Sie wurden analysiert und durch ihre Röntgendiagramme identifiziert. Letztere zeigen in der Mehrzahl der Fälle lange Linien als Hinweis dafür, daß die einzelnen Körner kleiner als ein Mikron sind. Die spezifischen Oberflächen dieser pulverförmigen Produkte liegen in der Größenordnung einiger m^2/g .

Mercurierung von tertiären Aminen und Enaminen

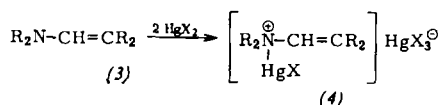
K. Brodersen, Aachen und G. Opitz, Tübingen

Die Mercurierung von Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylamin mit HgCl_2 oder HgBr_2 führt in Äther zu den Ammoniumsalzen (1).



In polaren Solventien wie Acetonitril oder Nitromethan schließt sich eine Dehydrierung zu den Immoniumsalzen (2) an. Sie zeigen im IR-Spektrum die charakteristische $\text{C}=\text{N}$ -Bande im 6 μ -Bereich. Bei der Hydrolyse werden die entsprechenden Aldehyde erhalten.

Einfache tertiäre Enamine (3) liefern mit HgCl_2 oder HgBr_2 in Äther durch N-Mercurierung α,β -ungesättigte Ammoniumsalze (4).

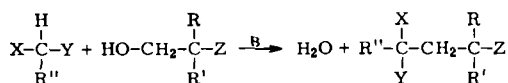


Der Übergang der Enamine in (4) ist von einer bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum begleitet, im Unterschied zur hypsochromen Verschiebung bei der Immoniumsalz-Bildung.

Reaktion von β -Ketolen und Molekülen mit einem beweglichen Wasserstoffatom

J. Dreux und M. Longeray, Lyon

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden Kondensationen folgenden Typs untersucht:



Aus den Versuchen geht hervor, daß die Kondensation dann eintritt, wenn die hydroxymethylierte Verbindung sich dehydratisieren kann ($\text{R} = \text{H}$) oder wenn die Möglichkeit einer Transhydroxymethylierung besteht, womit eine neue dehydratisierbare Verbindung entstehen würde.

Die Reaktion findet nicht statt, wenn die Methylo-Gruppe an einem vollständig substituierten C-Atom fixiert ist und wenn der bewegliche Wasserstoff des Reaktionspartners an ein tertiäres C-Atom gebunden ist. Diese Tatsache schließt einen S_{N}^2 -Mechanismus aus.

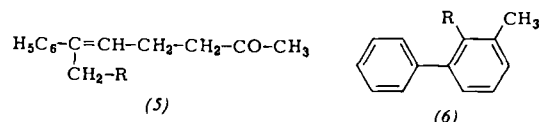
Eigenschaften sekundärer, γ,δ -ungesättigter Ketone und Alkohole

J. Colonge, Lyon

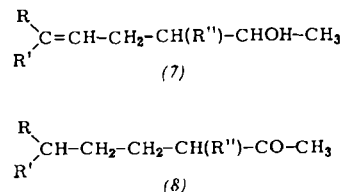
1. γ,δ -ungesättigte Ketone vom Typ (5) werden in Dihydrobiphenyl-Derivate umgewandelt, wenn man sie mit Polyphosphorsäure behandelt.

Durch Erhitzen mit Schwefel gehen diese Kohlenwasserstoffe in substituierte Biphenyle über (6).

Ein Mechanismus dieser Cyclisierung wird vorgeschlagen; er erinnert an die reversible Protonisierung, die der Cyclisierung zum tertiären Alkohol mit anschließender Wasserabspaltung vorausgeht.



2. Die γ,δ -ungesättigten sekundären Alkohole vom Typ (7) werden von Polyphosphorsäure in gesättigte Ketone umgewandelt (8). Es ist möglich, daß diese Isomerisierung sich über ein Polyalkohol-tetrahydropyran vollzieht, denn die Einwirkung von Polyphosphorsäure auf 2.2.6-Trimethyl-tetrahydropyran führt zum 2-Methyl-heptan-6-on.



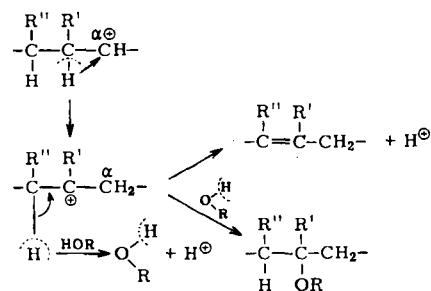
Diese Isomerisierung ähnelt der Umlagerung der Cinensäure in Geronsäure [1].

Über Abspaltungsreaktionen

W. Hückel, Tübingen

Die wichtigsten Typen von Abspaltungsreaktionen sind die mono- oder die pseudomonomolekulare Abspaltung eines Anions mit nachfolgender Protonabspaltung, $\text{E} 1^-$, und die bimolekulare Abspaltung $\text{E} 2^+$, bei der sich der Angriff des Reagens gegen ein Proton richtet.

Das 1935 von Hughes aufgestellte Schema der $\text{E} 1$ -Abspaltung bedarf einer Ergänzung, weil oft unter innermolekularer anionischer Wanderung von Wasserstoff anomale Abspaltungen unter Verschiebung der Doppelbindung, begleitet von anomaler Substitution, die zu tertiären Alkoholen oder Derivaten führt, stattfinden.



[1] H. Rupe u. C. Liechtenhan, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1278 (1908).