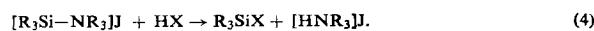
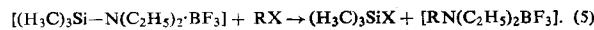


Addukte dieser Art reagierten erwartungsgemäß mit protonaktiven Substanzen HX wie Schwefelwasserstoff ($X = SH$), oder mit Alkylhalogeniden RX nach Gl. (4):



In gleicher Weise reagierte ein Addukt von Diäthyl-trimethylsilylamin und BF_3 :



Über die Beständigkeit von Nickel-Vanadin-Spinellen

B. Reuter, W. Laqua und J. Jaskowsky (Vortr.), Berlin

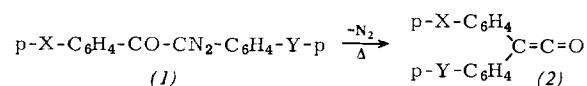
Der Spinell NiV_2O_4 mit Nickel-Ionen auf Tetraederplätzen konnte nicht dargestellt werden. Das Produkt der Festkörperreaktion zwischen NiO und V_2O_3 enthält neben nicht umgesetztem NiO metallisches Ni und $V_2O_3\cdot 8$. Die Stabilisierung des Ni^{2+} -Ions im oktaedrischen Kristallfeld dagegen reicht aus, um die Bildung von Spinellphasen aus NiO und V_2O_3 enthaltenden Oxydgemischen zu ermöglichen, so daß die phasenreinen Spinelle $MgNi_xV_{2-x}O_4$ und $CoNi_xV_{2-x}O_4$ in den Bereichen $0 < x < 0,5$ bzw. $0 < x < 0,8$ dargestellt werden konnten. In beiden Systemen nehmen die Gitterkonstanten linear mit x ab. Für das System $MgNi_xV_{2-x}O_4$ wurde röntgenographisch nachgewiesen, daß die Ni^{2+} -Ionen die Oktaederplätze des Spinellgitters besetzen.

Beide Spinell-Typen sind elektronische Halbleiter. Wie im System $Mg_{1+x}V_{2-x}O_4$ besitzt der spezifische Widerstand ein Minimum in der Nähe von $x = 1/6$ ($\rho \approx 1$ bzw. $0,5 \Omega \cdot cm$). Während die Thermokraft im System $MgNi_xV_{2-x}O_4$ im gesamten Homogenitätsbereich der Spinellphase auf p-Leitung hinweist und sich durch eine einfache Funktion der V^{4+} -Ionenkonzentration beschreiben läßt, besteht im System $CoNi_xV_{2-x}O_4$ ein Übergang von p- zur n-Leitung; ein einfacher Zusammenhang zwischen der Thermokraft und der V^{4+} -Ionenkonzentration läßt sich nicht finden. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde für $MgNi_xV_{2-x}O_4$ zwischen Zimmertemperatur und $500^\circ C$ gemessen. Je nach Zusammensetzung beobachtet man um $180^\circ C$ eine nur sehr langsam ausheilende Unstetigkeit im Temperaturverlauf des Widerstandes; ein Hinweis auf eine kristallographische Umwandlung, über die noch nichts Näheres bekannt ist. Ober- und unterhalb des Umwandlungsbereiches lassen sich – bei Zugrundelegen eines einfachen Sprungmechanismus der Leitfähigkeit – Aktivierungsenergien für die Defektelektronen-Beweglichkeiten berechnen. Die Aktivierungsenergie durchläuft, ebenso wie der Widerstand, etwa bei $x = 1/6$ ein Minimum und beträgt dort $0,13$ eV.

Über neue Diarylketene und ihre Autoxydation

E. F. Jenny (Vortr.), H. Droscher und A. Melzer, Freiburg/Brsg.

Drei neue Ketene, Di-p-anisyl- (2a), Di-p-nitrophenyl- (2b) und p-Anisyl-p-nitrophenyl-keten (2c) wurden aus Diazoketonen in Lösung dargestellt.



(a): $X = Y = OCH_3$; (b) $X = Y = NO_2$; (c) $X = OCH_3$; $Y = NO_2$

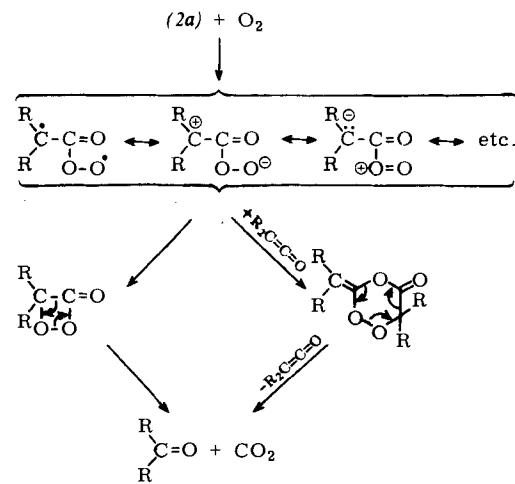
Bis jetzt konnte nur (2b) kristallin isoliert werden. (2a) ist gegenüber Sauerstoff, (2b) gegenüber nucleophilen Reagenzien wesentlich reaktionsfreudiger als das unsubstituierte Diphenylketen.

Die Kinetik der thermischen Wolffschen Umlagerung von den Diazoketonen (1a), (1b), (1c) und (1d): ($X=Y=H$) in Äthylchlorid wurde bestimmt. Die Reaktion verläuft durchwegs nach 1. Ordnung und weist die folgenden Aktivierungsparameter auf:

	$\approx k_1$ rel.	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Grad·Mol]
(1d)	50	23,8	-2,0
(1a)	2000	20,3	-6,7
(1b)	2	28,0	4,6
(1c)	1	28,5	4,5

Diese Werte bilden eine isokinetische Gerade. Da (1b) und (1c) thermisch etwa gleich stabil sind, vermuten wir, daß sich selbst das „gemischte“, für eine synchron ablaufende Wolffsche Umlagerung geeignet substituierte Diazoketon ($X = OCH_3$ begünstigt die Wanderung; $Y = NO_2$ erschwert die Carben-Bildung) über ein Ketocarben als Zwischenstufe in das Keten verwandelt. Die Richtigkeit dieser Annahme soll durch die Ergebnisse weiterer kinetischer Untersuchungen bestätigt werden.

Das in Benzol in situ dargestellte Dianisylketen (2a) liefert mit Sauerstoff 4,4'-Dimethoxybenzophenon und CO_2 im Molverhältnis 1:1, wobei deren Ausbeute mit zunehmender Verdünnung auf Kosten der Copolymeren stark ansteigt. Die Oxydation von (2a) mit markiertem Sauerstoff ergibt markiertes 4,4'-Dimethoxybenzophenon und markiertes Kohlenstoffdioxid. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die Autoxydation von (2a) zumindest bei hoher Verdünnung nicht über Copolymeren, sondern über ein vier- und/oder sechsgliedriges ringsförmiges Peroxyd nach Schema 1 verläuft.



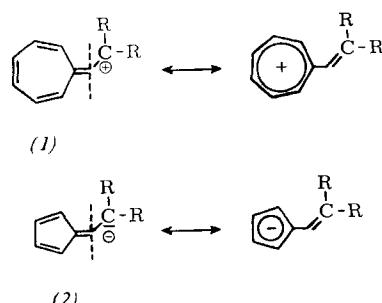
Schema 1. Oxydation des Di-p-anisylketens (2a).

Aus der ^{18}O -Verteilung in den Oxydationsprodukten sowie dem Einfluß der verschiedenen p-Substituenten auf die Oxydationsgeschwindigkeit soll der Mechanismus dieser Reaktion abgeleitet werden.

Quasiaromatische Isologe von Triphenylmethan-Farbstoffen

Ch. Jutz (Vortr.), H. Amschler und F. Voithenleitner, München

Heptafulven (1) und Fulven (2) können mit ihnen verknüpfte Carbonium-Ionen bzw. Carbanionen durch die Bildung aromatischer π -Elektronen-Sextette stabilisieren:



Ersatz von Aryl- im Triphenylmethyl-Kation durch (1) bzw. im Triphenylmethyl-Anion durch (2) führt zu stabilen Isologen der Triphenylmethan-Farbstoffe.

2,2-Diphenylvinyl-tropyliumperchlorat sowie dessen p,p'-Dimethylamino-Derivate wurden durch Tropylierungs-Reaktionen synthetisiert. Isologe von Triphenylmethan-Anionen – mit dem Dibenzofulvenyl-Rest an Stelle von (2) – sind: das Dibenzofulvenyl-diphenylmethyl-, das Bis-dibenzofulvenylbenzyl- und das Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Anion [58].

Protonenresonanz-Untersuchungen zur konformativen Beweglichkeit cyclischer Di- und Trisulfide

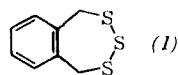
S. Kabuß (Vortr.), H. Friebolin und A. Lüttringhaus, Freiburg/Brsg.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Protonen-Resonanzfrequenzen cyclischer Disulfide (die infolge der nicht-ebenen Konformation an der S-S-Gruppe in enantiomeren Formen vorliegen) und cyclischer Trisulfide verschiedener Ringgröße wurden Geschwindigkeit und freie Aktivierungsenthalpie

Tabelle 1. Umklapphäufigkeiten (=*-frequenzen*) k und freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger cyclischer Di- und Trisulfide bei der Aufspaltungs(coalescence)temperatur T_A .

	T_A [°C]	k [sec ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]
1,3-Dithian	-80	100	9,4
1,2-Dithian [59]	-46	46	11,6
1,2,3-Trithian	-8	78	13,2
5,5-Dimethyl-1,3-dithian	-65	73	10,3
5,5-Dimethyl-1,2,3-trithian	+20	91	14,6
2 H,4 H,7 H-1,3-Dithiepin	-100	67	8,5
4 H,7 H-1,2,3-Trithiepin	-90	120	8,9
5,6-Benzo-2H,4H,7H-1,3-dithiepin	-55	64	10,9
4,5-Benzo-2H,4H,7H-1,2-dithiepin	-3	58	14,3
5,6-Benzo-4H,7H-1,2,3-trithiepin	+110	93	19,3

ΔG^\ddagger der konformativen Umlagerung bestimmt. Die ΔG^\ddagger -Werte betragen bei cyclischen Disulfiden maximal 15 kcal/Mol, das Umklappen erfolgt bei Zimmertemperatur mehr als zehnmal pro sec. Die freien Aktivierungsenthalpien der Trisulfide sind meist bedeutend größer als die der vergleichbaren 1,2- und 1,3-Dithia-Verbindungen (siehe Tab. 1). Die „Ver-



steifung“ des Ringsystems durch das dritte S-Atom ist beim 5,6-Benzo-4H,7H-1,2,3-trithiepin (1) besonders stark, ΔG^\ddagger beträgt 19,3 kcal/Mol. Die Trennung der Konformationsisomeren rückt somit in den Bereich des präparativ Möglichen.

Untersuchungen über heterocyclische Arine

Th. Kauffmann (Vortr.), J. Hansen, K. Udluft und R. Wirthwein, Darmstadt

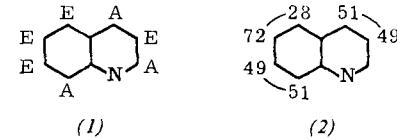
Bei der Einwirkung von Lithium-piperidid/Piperidin auf Chinoline, die am isocyclischen Ring monohalogeniert sind, in Äther von 35 °C wird 5-, 6- und 7-ständiges Halogen (Cl, Br) nach dem Eliminierungs-Mechanismus (E; vgl. [60]) über

[58] Ch. Jutz, Angew. Chem. 76, 302 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 312 (1964).

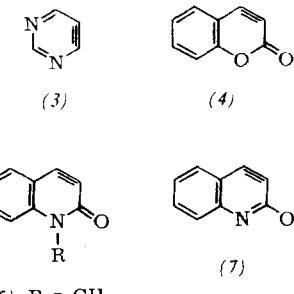
[59] G. Claeson, G. M. Androes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 82, 4428 (1960), ibid. 83, 4357 (1961).

[60] Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher u. J. Hansen, Liebigs Ann. Chem. 659, 102 (1962).

5,6- und 7,8-Dehydrochinolin substituiert, 8-ständiges Halogen (Cl, Br, J) dagegen überraschenderweise ganz nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (A). Für Umsetzungen von Monohalogenchinolinen (Hal = Cl, Br) mit Lithium-piperidid/Piperidin lässt sich damit die „Mechanismen-Karte“ (1) aufstellen. Das Verhältnis der Produkte bei der Piperidin-Addition an 5,6-, 7,8- sowie 3,4-Dehydrochinolin [60] zeigt (2).



Während beim Erhitzen von Piperidin mit 4-Chlorpyrimidin, 4-Bromcumarin, 4-Brom-N-methylcarbostyryl und 4-Bromcarbostyryl nur die 4-Piperidino-Verbindungen entstehen, führt Erhitzen (180 °C) von Piperidin mit 5-Brompyrimidin zu einem Gemisch von 4- und 5-Piperidinopyrimidin und die analoge Umsetzung (40–180 °C) mit 3-Halogen-Verbindungen (Hal = Br, Cl) des Cumarins, N-Methylcarbostyryls und Carbostyryls zu Gemischen der 3- und 4-Piperidino-Verbindungen. Die Bildung der Gemische ist am einfachsten mit dem intermediären Auftreten der Zwischenstufen (3), (4), (5) bzw. (6) oder (7) zu erklären [61]. Für die Zwischenstufe (4) bei der Reaktion mit 3-Bromcumarin spricht, daß diese Verbindung, obgleich unter den Versuchsbedingungen gegen Methanol und Anilin beständig, bei gleichzeitiger Einwirkung von Piperidin + Methanol oder Piperidin + Anilin neben 3- und 4-Piperidinocumarin (Verhältnis ca. 1:2) auch 4-Methoxy- bzw. 4-Anilinocumarin liefert.



Aus Pyridin-3-diazonium-4-carboxylat erzeugtes 3,4-Dehydropyridin wurde mit Cyclopentadien abgefangen. Dem Addukt (53 %), das beim oxydativen Abbau Cinchomerinsäure bildet und im Gegensatz zum Dehydrobenzol-Cyclopentadien- oder 3,4-Dehydropyridin-Furan-Addukt Phenylazid nicht addiert, dürfte die Konstitution (8) oder (9) zu kommen.



Über die Festkörperchemie der Protactiniumoxyde

C. Keller, Karlsruhe

Nach der Festkörperchemie der Oxyde PaO_2 und Pa_2O_5 kann dem Protactinium weder die Stellung eines fünfwertigen Actinids noch die eines Tantal-Homologen der fünften Nebengruppe des Periodensystems zugeordnet werden, wenn gleich der Actinidencharakter etwas stärker in den Vordergrund tritt. Dies ist besonders bei den ternären Oxyden des

[61] Vgl. Th. Kauffmann u. A. Risberg, Tetrahedron Letters 1963, 1459.