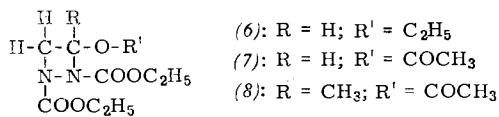


sich die Konstanten der thermischen Reaktion der trans-Form von (1) mit (2) ($k_{20^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$) und der cis-Form von (1) mit (2) ($k_{20^\circ\text{C}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$) erheblich unterscheiden, lässt sich die Wirkung des Lichtes durch die Bildung der cis-Form [66] von (1) erklären, die sich thermisch mit (2) schneller umsetzt als die trans-Form. Die Bildung von (3) wird durch $^{60}\text{Co-}\gamma$ -Bestrahlung nicht gefördert. Äthylvinyläther reagiert mit (1) entgegen früheren Angaben [67] zu (6); mit Vinylacetat entsteht (7) ($\text{Fp} = 60-62^\circ\text{C}$); bei der Umsetzung des Aceton-enolacetats mit (1) konkurriert die substituierende Addition in der indirekten Allylstellung unter Doppelbindungsverschiebung mit der Bildung von (8).



Durch Lösungsmittel sensibilisierte organische Synthesen mit ionisierender Strahlung

C. H. Krauch (Vortr.), S. Farid, D. Hess, J. Kuhls und W. Metzner, Mülheim/Ruhr

$^{60}\text{Co-}\gamma$ - oder Elektronen-Bestrahlungen ca. 10-proz. Lösungen ungesättigter Substrate in z. B. Benzol, Toluol p-, m-, o-, Xylool und CS_2 (Reihenfolge abnehmender Sensibilisatorwirkung) führen mit Energieausbeuten bis $\text{G} = 4$ zu folgenden Reaktionen:

1. C4-Cycloadditionen. (a) Homo-Dimerisationen von: Inden, Dimethylmaleinsäureanhydrid, N-Methylmaleimid, Thionaphthendioxyd, Cumaron, 1,2-Dihydrornaphthalin und Acenaphthylen.
- (b) Co-Dimerisationen zwischen: cyclischen 1,3-Dienen + Dimethylmaleinsäureanhydrid, Cycloheptatrien + Maleinsäureanhydrid, Aromaten + Maleinsäureanhydrid, Inden + Chlorinden sowie Inden + Thionaphthendioxyd.
2. C6-Cycloadditionen von 1,3-Dienen an Dienophile. Hierbei bilden sich unter Bedingungen, unter denen die thermischen Dien-Synthesen noch nicht stattfinden, bevorzugt die exo-isomeren Diels-Alder-Addukte. So reagieren mit Dimethylmaleinsäureanhydrid z. B. Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und α -Phellandren sowie Cycloheptatrien mit Maleinsäureanhydrid. Konkurrierend laufen strahlenchemische C4-Cycloadditionen ab.
3. Cycloadditionen von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen an Äthylene. C_3O -Cycloaddition z. B. von Phenanthrenchinon an Furocumarine wie Xanthotoxin.
4. Umwandlung aromatischer Nitro- in Nitroso-Verbindungen. Z. B. Isomerisierung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoësäure (die Isomerisierung bleibt im erstarrten Sy-

[66] G. O. Schenck, Arbeitsgemeinsch. Forsch. Land Nordrhein-Westfalen Heft 120, 27 (1963), hier S. 39; R. Kopp, Dissertation, Universität Göttingen 1962.

[67] Th. Noble, Dissertation, Universität Köln 1947; B. Olsen, Dissertation, Universität Köln 1951.

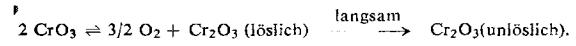
stem bei -5°C aus). Die in flüssiger Lösung sehr hohe Energieausbeute beruht auf einer diffusionskontrollierten Zwischenreaktion, die auch die vom Lösungsmittel absorbierte Strahlenenergie ausnutzt.

Die photo- und radiationschemischen Befunde sowie die Beziehungen zwischen der Radiolyse der Lösungsmittel und den Substrat-Konzentrationen weisen auf kurzlebige Lösungsmittel-Substrat-Addukte hin.

Untersuchungen über Chromoxyd-Katalysatoren bei der Polyäthylen-Synthese

H. L. Krauss, München

Die Analyse der chrom-dotierten Aluminiumsilicat-Katalysatoren für die Polyäthylen-Synthese (Phillips-Verfahren) beweist das Vorliegen verschiedener Chrom-Spezies; stets sind vorhanden: unlösliches Cr_2O_3 , eine lösliche Cr(III)-Verbindung und lösliches Cr(VI). Das Verhältnis der verschiedenen Bestandteile ist abhängig von der Chrom-Gesamtkonzentration sowie von Dauer, Temperatur und Sauerstoffdruck bei der Aktivierung, entsprechend



Bei der Aktivierung mit Luft oder Sauerstoff beträgt die Brutto-Oxydationszahl des löslichen Teils stets $5,6 \pm 0,2$. Elektronenspinresonanz- und optische Untersuchungen zeigten, daß die unlösliche Cr(III)-Verbindung dem $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ähnlich ist; weiterhin tritt eine dem löslichen Cr(III)-Anteil zugehörende ESR-Absorption auf. Für das Vorliegen von Cr(IV) oder Cr(V) wurden keine Anzeichen gefunden. – Die unlöslichen Bestandteile des Katalysators sowie die lösliche Cr(III)-Verbindung sind nicht polymerisations-wirksam. Dagegen konnte in erster Näherung eine Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von dessen Cr(VI)-Gehalt festgestellt werden:

$$(\text{Äthylen-Umsatz})_t = a_t \cdot (\text{gesamte Katalysator-Menge}) \cdot (\text{prozentualer Cr(VI)-Gehalt})^b$$

(a_t = zeitabhängige Konstante; $b \approx 0,35$).

Zur Pt-Pt-Wechselwirkung planarer Pt(II)-Komplexe

K. Krogmann (Vortr.) und H. D. Hausen, Stuttgart

Planare Pt(II)-Komplexe lagern eher positive als negative Liganden in der z-Achse ober- und unterhalb der Komplexebene an. Bei der planaren Koordination stabilisiert das Ligandenfeld die d_{2z} -Elektronen zusätzlich. Deshalb stapeln sich die ebenen Komplexe oft parallel übereinander (kolumnare Packung). Die Näherung der Komplexe geht dabei bis an die durch die Ligandenabstößung gegebene Grenze, wie die Chelat-Komplexe, vor allem aber die Cyan- und Oxalat-Komplexe zeigen. Die Cyan- und Oxalat-Liganden sind klein genug, um eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung zu demonstrieren: Den Komplexen $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ kann man durch vorsichtige Oxydation bis zu 0,4 Elektronen pro Pt entziehen, wobei dann durch starke Wechselwirkung eine sehr dichte kolumnare Packung entsteht. In den kupferglänzenden Kristallen ist der Pt-Pt-Abstand auf etwa 2,8 Å, ähnlich dem im metallischen Platin (2,78 Å), gesunken. Kristallographisch sind alle Pt-Atome gleichwertig, haben also eine etwas größere Oxydationszahl als +2.

Trifluorophosphin-Komplexe von Übergangsmetallen

Th. Kruck, München [68]

Aus Dibenzolchrom(0) und -molybdän(0) und PF_3 bei einem Druck von 300 bis 500 atm konnten die den Hexacarboxylen der Chromgruppe weitgehend analogen Hexakis-(trifluorophosphin)-metall(0)-Komplexe, $\text{M}(\text{PF}_3)_6$, erhalten werden.

[68] Unter Mitarbeit von W. Lang.