Modell des beteiligten $n \rightarrow \pi^*$-Übergangs abgeleitet. Nach dieser Regel wurde die Konformation einiger Steroide und Triterpenoide bestimmt.

Zusätzliche konjugierte Doppelbindungen vergrößern den Cotton-Effekt stark, wenn sie sich etwa koplanar mit dem Chromophor einstellen können. Bei Cyclohexenonen mit ebener Anordnung des C=C–C=O-Chromophors bestimmt dasjenige C-Atom des Ringes, das aus der Ebene hervorsteht, das Vorzeichen des Cotton-Effekts; liegt es in einem „positiven Octanten", so ist der Cotton-Effekt negativ und umgekehrt.

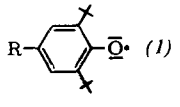
Bei α.β.α'.β'-diungesättigten Ketonen gilt wieder die klassische Octantenregel. Wird die Symmetrie des Chromophors jedoch durch weitere Konjugation, π-π-Wechselwirkung mit nichtkonjugierten C=C- oder C=O-Gruppen oder durch Wasserstoffbrücken gestört, so wird das Vorzeichen des Cotton-Effekts dadurch wie im obigen Falle bestimmt. Der Zirkulardichroismus mehrerer $\Delta^{1,4}$-Dien-3-ketone der Steroidreihe läßt sich dadurch einfach erklären.

Eine einfache EPR-Methode zur Messung von g-Faktoren freier Radikale, angewendet auf substituierte Aroxyle

H. B. Stegmann (Vortr.) und *K. Scheffler*, Tübingen

g-Faktoren freier Radikale kann man mit geringem apparativen Aufwand mit großer Genauigkeit (± 0,000005 bis ± 0,00003, je nach Linienbreite der untersuchten Signale) ermitteln, im wesentlichen dadurch, daß das EPR-Spektrum eines geeichten Standards, Thiophosphorsäurediphenyl-S-(1-oxyl-2.6-di-tert.butyl-4-phenyl)-ester, simultan mit dem EPR-Spektrum des zu untersuchenden Radikals registriert wird. Die Hyperfeinstruktur des Standard-Radikals ist so beschaffen, daß im zentralen Teil des Spektrums keine Überlappung der beiden registrierten Signale eintritt. Da sich beide Radikale während der Messung am gleichen Ort des H_0-Feldes eines konventionellen EPR-Spektrographen befinden, müssen zur Ermittlung des gesuchten g-Faktors lediglich die Zentrenabstände beider Signale vermessen werden.

Es wurde der Substituenteneinfluß bei Aroxylen des Typs *(1)*



(1)

untersucht. Dabei zeigte es sich, daß für die Reihen

R = CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$:
R = OCH_3, OC_2H_5, $OCH(CH_3)_2$, $OC(CH_3)_3$ und
R = SCH_3, SC_2H_5, $SCH(CH_3)_2$, $SC(CH_3)_3$, $S(CH_2)_3CH_3$, $SCH_2CH_2C_6H_5$,

jeweils praktisch konstante Werte der g-Faktoren, nämlich 2,00451, 2,00461 und 2,00536, gefunden wurden. Für R = $SeC(CH_3)_3$ fanden wir den g-Faktor 2,00846. Während die Alkylreste also ohne maßgeblichen Einfluß auf die g-Faktoren bleiben, läßt sich eine Abhängigkeit des g-Faktors vom Aroxyl und Substituent verknüpfenden Atom deutlich erkennen. Damit kann auch eine Beteiligung spinloser Atome am Radikalzustand aus den g-Faktoren nachgewiesen werden.

Sedimentationsgleichgewichtsmessungen mit der Ultrazentrifuge zur Ermittlung des Polymerisationsgrades des Metavanadat-Ions $(VO_3)_n^{n-}$

H.-P. Stock, Berlin

Mit einer Ultrazentrifuge der Firma Beckman wurde das Sedimentationsgleichgewicht an 0,05 bis 0,2 M $NaVO_3$-Lösungen gemessen. Zur elektrostatischen Entkopplung diente NaCl als Fremdelektrolyt. Dabei zeigte es sich, daß das partielle spezifische Volumen des $NaVO_3$ stark vom NaCl-Gehalt der Lösungen abhängt. Die Wirksamkeit der elektrostatischen Entkopplung setzt beim etwa 20-fachen molaren Überschuß des Fremdelektrolyten ein [berechnet auf $(NaVO_3)_4$].

Die Gleichgewichtskurven wurden mit einer Schlierenoptik aufgenommen und

$$\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dc}$$

als Funktion von r^2 aufgetragen. (r = Abstand vom Rotationszentrum, c = Konzentration an $NaVO_3$). Es ergaben sich dabei Geraden, aus deren Anstieg φ sich das Molekulargewicht des Polyanions nach

$$M = \frac{2\,RT}{(1 - v \cdot \rho) \cdot w^2}\ \mathrm{tg}\ \varphi$$

errechnen läßt (R = Gaskonstante, v = partielles spezifisches Volumen des Gelösten, ρ = Dichte der Lösung, w = Umdrehungsgeschwindigkeit). Der so erhaltene Mittelwert betrug 419 und liegt demnach um 6 % über dem Wert 395,8 für ein tetrameres Metavanadat-Anion. Die Möglichkeit eines einen Kondensationsgrad 4 vortäuschenden Gemisches aus Tri- und Dekavanadat-Ionen, wie sie von *Schiller* und *Thilo* angenommen wird, ist auszuschließen, da hierbei die Kurven

$$\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dc}{dr} = f(r^2)$$

erheblich gekrümmt wären.

Reaktionen von Rückstoß-Kohlenstoff und seiner Folgeprodukte Methin und Methylen

G. Stöcklin (Vortr.) [*] und *A. P. Wolf*, Upton, N.Y. (USA)

Die Erzeugung von Rückstoß-Kohlenstoff in situ in organischen Verbindungen bietet eine Möglichkeit, Reaktionen energetischer Kohlenstoffatome zu untersuchen. Die trägerfreien, markierten Reaktionsprodukte können radiogaschromatographisch quantitativ bestimmt werden.

Die Reaktion von Rückstoß-Kohlenstoff mit reinem Sauerstoff – über den $^{16}O(p,pn\alpha)^{11}C$-Prozeß – ergibt mit etwa 98 % der induzierten Gesamtaktivität ^{11}CO:

$$(1)\quad {}^{11}\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + O_2 \rightarrow [{}^{11}CO_2]^* \rightarrow {}^{11}CO + \cdot\bar{\underline{O}}\cdot$$

Reaktionen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen (C_1 bis C_5) – über den $^{12}C(n,2n)^{11}C$-Prozeß – führen zu Acetylen und Äthylen als Hauptptodukte. Während die Bildung von Acetylen auf C-Insertion in C–H-Bindungen zurückgeführt werden kann [131], läßt sich die Entstehung von Äthylen durch eine Insertion von Methin deuten:

$$(2)\quad {}^{11}\dot{C}H + H_3C{-}CH_2R \rightarrow [{}^{11}CH_2{-}CH_2{\overset{\xi}{\underset{\xi}{-}}}CH_2R]^* \rightarrow {}^{11}C_2H_4 + \cdot CH_2R$$

Hierbei ist die Äthylenausbeute der Zahl primärer C-Atome des Substratmoleküls direkt proportional. Die Reaktion am sekundären Kohlenstoff führt zu Propen. Die Bildung der nächst höheren gesättigten Homologen und Isomeren des Substrates (Nebenprodukte) läßt sich auf CH_2-Insertion zurückführen. Mit Methylamin [$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$-Prozeß] [131] treten neben Acetylen und Äthylen u.a. die erwarteten CH_2-Insertionsprodukte Äthylamin und Dimethylamin auf:

$$(3)\quad {}^{11}\underset{\cdot\cdot}{C}H_2 + H_3C{-}NH_2 \begin{cases} {}^{11}CH_3{-}CH_2{-}NH_2 \\ H_3C{-}NH{-}{}^{11}CH_3 \end{cases}$$

Während in Reaktion (3) bei der Insertion zwischen C–H- und N–H-Bindung nicht unterschieden wird [Ausbeute $(CH_3)_2NH/C_2H_5NH_2$ = 2/3; flüssige Phase in Gegenwart von Propylen], scheint eine analoge Insertion von C und CH an N–H-Bindungen nicht zu stabilen Produkten zu führen.

[*] Arbeitsgruppe, Institut für Radiochemie, Kernforschungsanlage Jülich.

[131] Zur Einführung und Übersicht: *A. P. Wolf* in *V. Gold:* Advances in Physical Organic Chemistry. Vol. II, Academic Press, New York 1964.