

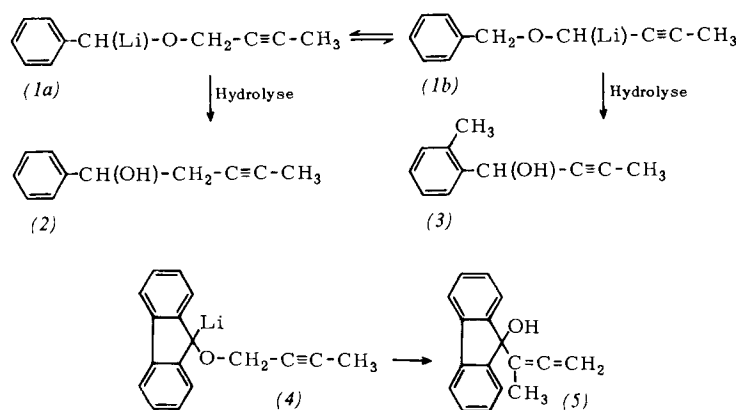
lagerung), bei der eine Alkylgruppe in die ortho-Stellung des Benzylrestes wandert. Bei Benzyl-alkyläthern wurde bisher nur die (als Wittig-Umlagerung bekannte) 1,2-Verschiebung beobachtet [1].

Wir haben nun gefunden, daß auch hier eine der Sommelet-Umlagerung entsprechende Isomerisierung möglich ist. Läßt man beispielsweise Lithiumbenzyl-but-2-ynyläther (1), aus Benzyl-but-2-ynyläther und Butyllithium in THF bei -30°C bereitet, 14 Std. bei -60°C in dieser Lösung stehen und hydrolysiert anschließend mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ bei -60°C , so kann man als Ergebnis einer ortho-Umlagerung 1-(o-Methylphenyl)but-2-in-1-ol (3) [2] mit 46 % Ausbeute isolieren. Daneben entsteht in einer Wittig-Umlagerung 1-Phenylpent-3-in-1-ol (2) [2] mit 18 % Ausbeute.

Wir nehmen an, daß die Umlagerungen von den beiden metallierten Äthern (1a) und (1b) aus ablaufen. Während sich die 1,2-Verschiebung nach einem Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus [3] vollziehen dürfte, ist der Verlauf der ortho-Umlagerung noch unbekannt.

9-Lithiumfluoren-9-yl-(but-2-ynyl)äther (4) liefert bei gleicher Behandlung dagegen nur das 9-(Buta-2,3-dien-2-yl)-fluoren-9-ol (5) [4].

[1] Vgl. G. Wittig, Angew. Chem. 63, 15 (1951); Experientia 14, 389 (1958); H. E. Zimmermann in P. DeMayo: Molecular Re-



Eingegangen am 29. September 1965 [Z 70]

arrangements. Interscience, New York-London 1963, Bd. I, S. 372.

[2] Strukturbeweis durch Synthese.

[3] U. Schöllkopf et al., Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961); 654, 27 (1962); 663, 22 (1963).

[4] Bearbeitet von Dipl.-Chem. K. Fellenberger.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1965

Vom 13. bis 18. September 1965 fand in Bonn — verbunden mit einer Kekulé-Feier zum hundertjährigen Jubiläum der Benzolformel — die Hauptversammlung 1965 der Gesellschaft Deutscher Chemiker statt. Die im folgenden wiedergegebenen Referate zu Diskussions- und Fachgruppenvorträgen sind eine Auswahl, die sich auf bisher unveröffentlichte Themen beschränkt. Die Referate sind alphabetisch nach den Namen der Autoren geordnet. Ein Sachregister befindet sich auf Seite 1046 dieses Heftes.

1

Aus den Vorträgen:

Reaktionen „heißer“ Kohlenstoffatome in Stickstoff/Alkan-Systemen

H. J. Ache und A. P. Wolf, Upton, New York (USA)

Bei Reaktionen „heißer“ Kohlenstoffatome [durch $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -, $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ - oder $^{11}\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ -Prozesse erzeugt] in Stickstoff/Alkan-Gemischen entstehen ^{11}C -markierte Kohlenwasserstoffe (Acetylen, Äthylen) und daneben H^{11}CN als einzige stickstoffhaltige Verbindung. Vermutlich führt die Reaktion eines energiereichen Kohlenstoffatoms mit einem Stickstoffmolekül zu einem Radikal $^{11}\text{CN}^{\bullet}$, das sich in einem zweiten schnellen Schritt durch Wasserstoffabstraktion von einem Kohlenwasserstoffmolekül zum H^{11}CN stabilisiert.

Mit Gemischen aus protonierten und deuterierten Kohlenwasserstoffen konnten weitere Einblicke in den Bildungsmechanismus des zweiten Hauptproduktes, des ^{11}C -Acetylen, gewonnen werden. Die Tatsache, daß man in 1:1-Gemischen von protonierten und perdeuterierten Kohlenwasser-

stoffen mehr als 90 % des ^{11}C -markierten Acetylen als $\text{H}^{11}\text{C}\equiv\text{CH}$ oder $\text{D}^{11}\text{C}\equiv\text{CD}$ findet, läßt darauf schließen, daß die Verbindung in einem intramolekularen Prozeß gebildet wird, in dem der erste Schritt die Einschlebung eines energiereichen C-Atoms in eine C—H-Bindung ist. Der entstandene hochangeregte Komplex kann dann zu Acetylen und anderen Nebenprodukten zerfallen.

Bei der Reaktion von „heißen“ ^{11}C -Atomen mit Kohlenwasserstoffmolekülen, wie Propan, die sowohl primäre als auch sekundäre C—H-Bindungen enthalten, ist eine bevorzugte Bildung von ^{11}C -Acetylen durch C-Einschiebung in die C—H-Bindungen der Methylgruppen zu beobachten. Das Verhältnis der Acetylen-Ausbeuten pro prim. C—H und sek. C—H beträgt ungefähr 1,3.

In Gemischen von protonierten und perdeuterierten Kohlenwasserstoffen treten Isotopieeffekte in der Acetylenbindung auf, die von $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{D}_2 = 1,08$ bei alicyclischen Verbindungen bis zu 1,28 beim Methan variieren.

2

Radiometrische Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Pertechnetat-Ionen in wässrigen Lösungen

L. Astheimer und K. Schwochau, Köln

In der Polarographie begnügt man sich zur Bestimmung von Elektronenübergängen nach der Ilkovič-Gleichung meistens mit Diffusionskoeffizienten, die aus der Äquivalentleitfähigkeit des betreffenden Ions bei unendlicher Verdünnung ermittelt wurden. Die konduktometrische Methode setzt jedoch die Abwesenheit von Fremdelektrolyten voraus, so daß der aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnene Diffusionskoeffizient D^0 meistens nicht den tatsächlichen Gegebenhei-

ten entspricht. Nach *Bearman* [1] ist der polarographische Diffusionskoeffizient bei gebräuchlichen Depolarisator-Konzentrationen gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten.

Wir bestimmten die Selbstdiffusionskoeffizienten D des TcO_4^- -Ions radiometrisch nach der Kapillar-Methode. Zur Indizierung des langlebigen, β^- -aktiven ^{99}Tc wurde $^{95\text{m}}\text{Tc}$ verwendet, das durch Deuteronenbestrahlung von natürlichem Molybdän entsteht. Die Berechnung erfolgte nach der Beziehung

$$D = 12/t \cdot 4/\pi^2 \cdot \ln(8/\pi^2 \cdot A_0/A_{\text{Kap}}),$$

wobei l die Kapillarenlänge, t die Diffusionsdauer und A_{Kap}/A_0 den Bruchteil der in der Kapillare verbliebenen Aktivität nach der Zeit t bedeuten. Für 10^{-3} M TcO_4^- ergab sich in 1 M NaOH $D = 1,27 \times 10^{-5}$, in 1 M LiCl $D = 1,24 \times 10^{-5}$ cm^2/sec . Der in Abwesenheit von Grundelektrolyt gefundene Selbstdiffusionskoeffizient $D = 1,49 \times 10^{-5}$ cm^2/sec stimmt mit dem nach der Onsagerschen Theorie berechneten Wert nahezu überein. Obgleich die Grundelektrolyte die Selbstdiffusion des TcO_4^- merklich beeinflussen, sind die hierdurch bedingten Änderungen der Elektronenübergänge vernachlässigbar. Zum Vergleich wurde nach der Kapillar-Methode auch die Selbstdiffusion des Perrhenats untersucht (Indizierung mit den Radionukliden ^{186}Re und ^{188}Re). Der für 10^{-3} M ReO_4^- in 1 M NaOH zu $D = 1,27 \times 10^{-5}$ cm^2/sec bestimmte Wert unterscheidet sich nicht von dem unter den gleichen Bedingungen für TcO_4^- gefundenen.

[1] R. J. Bearman, J. phys. Chem. 66, 2072 (1962).

3

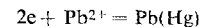
Durch spezifische Adsorption der Reaktionspartner verursachte polarographische Effekte

G. C. Barker und J. A. Bolzan, Harwell, Berks. (England)

Maxima, die bei der Gleichspannungspolarographie auftreten, werden durch die Tangentialbewegung der Oberfläche des Quecksilbertropfens und durch die Strömung der Lösung in der Nähe des Tropfens verursacht. Man hat angenommen, daß die Tangentialbewegung durch Unterschiede in der Oberflächenspannung zustandekommt, deren Ursache Ungleichmäßigkeiten im Grenzflächenpotential sind. Diese wiederum entstehen durch die endliche elektrische Leitfähigkeit der Lösung und durch den nicht-sphärischen Fluß des Diffusionsstromes in der den abgeschirmten Tropfen umgebenden Lösung. Diese Erklärung vermag aber weder das Auftreten scharfer Maxima zu deuten, noch die vielfach zu beobachtende Tendenz zur Erhöhung der Maxima bei steigender Elektrolytkonzentration. Beides läßt sich jedoch erklären, wenn man den Einfluß berücksichtigt, den die spezifische Adsorption eines Reaktionspartners auf den Verlauf der Elektrokapillarkurve hat. Wird die oxydierte oder reduzierte Form des Depolarisators an der Grenzfläche Elektrode/Lösung stark adsorbiert, so bekommt die Elektrokapillarkurve beim Halbwellenpotential einen scharfen Knick. Dadurch wird die Änderungsgeschwindigkeit der Oberflächenspannung in der Nähe des Halbwellenpotentials beeinflusst, und die Strömung wird hier besonders stark, was zu einem Maximum führt. Die Höhe des Maximums wächst mit der Elektrolytkonzentration, wenn der integrale Adsorptionskoeffizient exponentiell mit der Anionenkonzentration steigt. Natürlich können Ungleichmäßigkeiten des Grenzflächenpotentials auch neben der spezifischen Adsorption Maxima hervorrufen. Scharfe Maxima treten auch in Lösungen sehr hoher Leitfähigkeit auf, wenn Unterschiede in der Oberflächenspannung vorhanden sind. Diese können die Folge von Konzentrationsgradienten an der Tropfenoberfläche sein, die durch eine nicht-sphärische Symmetrie bei der Diffusion der oxydierten und reduzierten Formen des Depolarisators entstehen.

Bei anorganischen Depolarisatoren ist die spezifische Adsorption weitgehend auf Schwermetallionen beschränkt. Sie

ist besonders in Halogenid-Elektrolyten ausgeprägt. Ungefähre Werte für die Adsorptionskoeffizienten in der Nähe des Halbwellenpotentials lassen sich aus Änderungen der Wellenhöhe in der Wechsellspannungspolarographie ermitteln. Am besten eignet sich aber die Resonanzfrequenz-Polarographie zur Untersuchung der spezifischen Adsorption anorganischer Depolarisatoren, da man hier bei kleinen Depolarisator-Konzentrationen und mit Lösungen messen kann, die das adsorptionsfördernde Anion in so geringer Menge enthalten, daß es das Halbwellenpotential nicht beeinflusst. Derartige Messungen zeigten, daß Blei aus Perchlorsäure-Lösungen, die kleine Mengen Bromid- oder Chlorid-Ionen enthalten, als PbX^+ und PbX_2 adsorbiert wird, und daß spezifisch adsorbierte Halogenid-Ionen den Ladungsübergang



beträchtlich katalysieren.

4

Neue Verbindungen zwischen Lithiumoxyd und Europiumoxyd

H. Bärnighausen, Freiburg

Die Verbindung LiEu_3O_4 wurde eingehend untersucht. Zur Darstellung eignet sich die Reduktion von $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ mit LiH oder die Umsetzung von Eu_2O_3 mit LiH in einer LiCl-Schmelze. Das zweite Verfahren führt beim Abdampfen des LiCl im Hochvakuum (600°C) zu Einkristallen, mit deren Hilfe aus Weißenberg- und Präzessionsdiagrammen folgende Kristalldaten abgeleitet wurden:

Rhombisch; $a = 11,565 \text{ \AA}$, $b = 11,535 \text{ \AA}$, $c = 3,480 \text{ \AA}$;
Raumgruppe Pbnm ; $Z = 4$; $\rho_R = 7,539 \text{ g cm}^{-3}$.

Die analytisch gefundene Formel LiEu_3O_4 , nach der in der Formeleinheit zwei Eu^{2+} -Ionen enthalten sein müssen, findet eine indirekte Bestätigung in der isotypen Verbindung $\text{LiSr}_2\text{EuO}_4$, die aus den stöchiometrisch erforderlichen Mengen LiEuO_2 und SrO bei 700°C entsteht (Gitterkonstanten: $a = 11,611 \text{ \AA}$, $b = 11,540 \text{ \AA}$, $c = 3,4846 \text{ \AA}$).

Beim Erhitzen von LiEu_3O_4 an Luft bildet sich neben Eu_2O_3 (C-Form) die Verbindung LiEuO_2 . Diese tritt in zwei Modifikationen auf, die beide in reiner Form durch Umsetzung von Eu_2O_3 mit Li_2O unter geringfügiger Abwandlung der Reaktionsbedingungen zugänglich sind.

Die Kristalldaten der rhombischen Modifikation wurden früher mitgeteilt [1]. Die monokline Modifikation kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,6815 \text{ \AA}$, $b = 5,9885 \text{ \AA}$, $c = 5,6221 \text{ \AA}$, $\beta = 103,17^\circ$ ($Z = 4$, $\rho_R = 6,807 \text{ g cm}^{-3}$).

[1] H. Bärnighausen, Acta crystallogr. 16, 1073 (1963).

5

Über ternäre Verbindungen und feste Lösungen im System Calciumoxyd/Phosphor(V)oxyd/Bor(III)oxyd

Helmut Bauer, Karlsruhe

Das ternäre System $\text{CaO/P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ wurde bisher nur im Hinblick auf die Bildung und Eigenschaften von Gläsern untersucht. Nach eigenen, im wesentlichen auf die CaO-Ecke beschränkten Untersuchungen existieren zwei inkongruent schmelzende ternäre Verbindungen, denen die Formeln $15\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [1] und $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [2] zukommen. Stabilität der ersten Verbindung ist nur zwischen etwa 1300 und 1400°C gegeben, diese kann aber durch Ab-

[1] H. Bauer, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Karlsruhe, 1963.

[2] H. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 337, 183 (1965).