

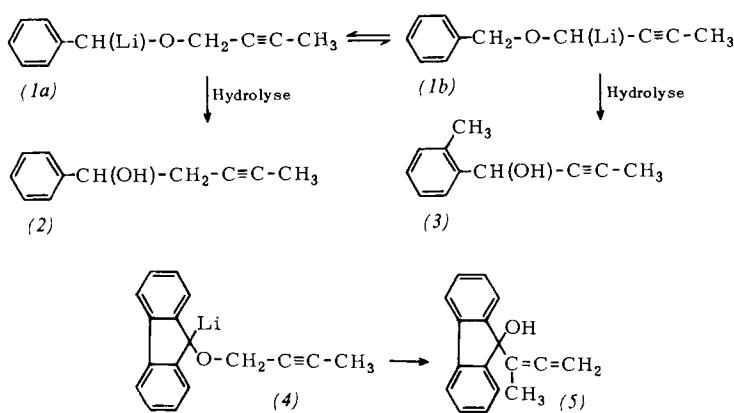
lagerung), bei der eine Alkylgruppe in die ortho-Stellung des Benzylrestes wandert. Bei Benzyl-alkyläthern wurde bisher nur die (als Wittig-Umlagerung bekannte) 1,2-Verschiebung beobachtet [1].

Wir haben nun gefunden, daß auch hier eine der Sommelet-Umlagerung entsprechende Isomerisierung möglich ist. Läßt man beispielsweise Lithiumbenzyl-but-2-inyläther (*1*), aus Benzyl-but-2-inyläther und Butyllithium in THF bei -30 °C bereitet, 14 Std. bei -60 °C in dieser Lösung stehen und hydrolysiert anschließend mit CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>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-Phenyl-pent-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-inyl)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 „heißen“ Kohlenstoffatome in Stickstoff/Alkan-Systemen

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

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

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

stoffen mehr als 90 % des <sup>11</sup>C-markierten Acetylen als H<sup>11</sup>C≡CH oder D<sup>11</sup>C≡CD findet, läßt darauf schließen, daß die Verbindung in einem intramolekularen Prozeß gebildet wird, in dem der erste Schritt die Einschiebung 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“ <sup>11</sup>C-Atomen mit Kohlenwasserstoffmolekülen, wie Propan, die sowohl primäre als auch sekundäre C–H-Bindungen enthalten, ist eine bevorzugte Bildung von <sup>11</sup>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 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> = 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<sup>0</sup> meistens nicht den tatsächlichen Gegebenhei-