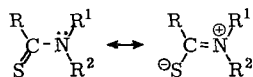
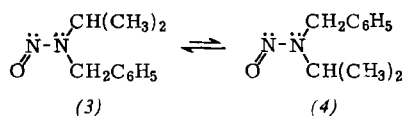


stabil; in Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein [68 % (1)]. Dieser Vorgang verläuft nach 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von $24,7 \pm 2,8$ Std. in CDCl_3 bei 50°C . Daraus erhält man die freien Enthalpien der Aktivierung der Isomeren zu $\Delta G^\ddagger_{(1)} = 27,3$ und $\Delta G^\ddagger_{(2)} = 26,8$ kcal/Mol. Für die analogen Sauerstoffverbindungen fanden wir 22,9 bzw. 22,3 kcal/Mol [1], d. h. sie isomerisieren schneller. Auch bei den entsprechenden Thioformamiden stellt sich das Gleichgewicht etwas rascher ein als bei (1) und (2), so daß keine vollständige Trennung erreicht wurde [2]. Neben der Thioamid-Mesomerie



trägt also auch die Mesitylgruppe zur Behinderung der Rotation um die C–N-Bindung in (1) und (2) bei. Dies ist einer der Gründe, warum sich die Isomeren nichtschwefelhaltiger Formamide, Acetamide und Benzamide bisher nicht anreichern ließen.

Bei den Nitrosaminen wurden Rotationsisomere bisher lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen. In günstigen Fällen gelingt jedoch eine weitgehende Anreicherung [3], z. B. von (3) und (4). Die bei der Synthese der Verbindung anfallenden Kristalle ($\text{Fp} = 20\text{--}22^\circ\text{C}$) bestehen zu etwa 94 %



aus (3). Das Gleichgewicht [81 % (3)] stellt sich in CCl_4 bei 36°C mit einer Halbwertszeit von $8,2 \pm 2,0$ min ein. Aus einer Gleichgewichtsmischung der Isomeren in CS_2 kristallisiert bei -60°C überwiegend (3) aus. Im Filtrat ist (4) auf 75 % angereichert, weil es sich bei dieser Temperatur nur sehr langsam in (3) umwandeln kann.

[1] A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1965, 1341.

[2] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963); W. Walter, G. Maerten u. H. Rose, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] Bearbeitet mit G. Albert.

62

Additionsreaktionen von Cyansäureestern

D. Martin, Berlin-Adlershof

Sterisch nicht gehinderte Cyansäureester sind seit 1964 bekannt. Sie geben folgende Reaktionen:

1. Isomerisierung:

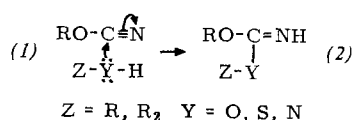
Beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Lewis-Säuren oder H-aciden Verbindungen isomerisieren Cyansäure-alkylester zu Isocyanaten, die weiter zu Isocyanursäureestern reagieren.

2. Trimerisierung:

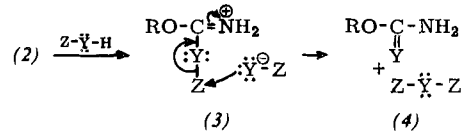
Beim Erhitzen in Gegenwart von Säuren oder tert. Aminen trimerisieren Cyansäure-arylester zu Cyanursäureestern.

3. Nucleophile Additionen:

a) Am C-Atom: Sie verlaufen wegen der Flankierung durch die elektronenanziehenden Nachbaratome O und N besonders leicht. Die bei der Addition des Nucleophils $\text{Z}-\text{Y}-\text{H}$ (1) erhaltenen Verbindungen (2) sind stabil, wenn das Bindungselektronenpaar zwischen Z und Y für eine Sekundärreaktion nicht zur Verfügung gestellt werden kann.

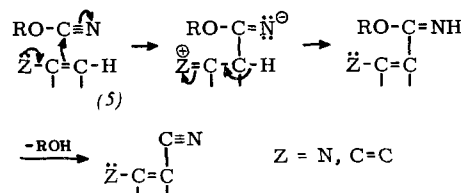


Ist Z ein Acylrest, so wird das Primäraddukt (2) sofort durch ein weiteres Mol (1) zu (3) protoniert. Jetzt vermag Z sein Bindungselektronenpaar zum Ladungsausgleich zur Verfügung zu stellen und reagiert mit $\text{Z}-\text{Y}^\ominus$ zu (4).

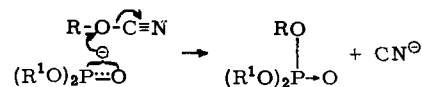


Z = H, Acyl, Sulfonyl, Phosphoryl, Y = O, S

Bei der Umsetzung mit elektronenreichen Doppelbindungen (5), d. h. mit Enaminen, Pyrrolen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Carbanionen, Cyanidionen, CH-aciden oder Grignard-Verbindungen, wirken Cyansäureester als Nitrilgruppenüberträger.



b) Am O-Atom: Phosphorigsäure-di- und -triestere greifen Cyansäureester am O-Atom unter Cyanideliminierung an:



4. Cycloadditionen:

Mit 1,3-Dipolen reagieren Cyansäureester im Gegensatz zu Nitrilen glatt unter Cycloaddition. Mit Aziden entstehen Tetrazole, mit Diazoverbindungen 1,2,3-Triazole, mit Nitrilimininen 1,2,4-Triazole und mit Nitriloxiden 1,2,4-Oxadiazole.

5. Elektrophile Additionen:

Sie verlaufen in den bisher untersuchten Fällen schwerer als bei Nitrilen. N-Phenylnitrilium-Kationen werden von Cyansäure-arylestern am N-Atom unter Bildung von Chinazolinien aufgenommen. Trialkyloxonium-tetrafluoroborat liefert mit Phenylcyanat in geringen Mengen Phenetol.

63

Injektions- und Extraktionsprozesse an Halbleiterelektroden

R. Memming und G. Schwandt, Hamburg

An Grenzflächenreaktionen an Halbleiterelektroden sind Elektronen und Löcher beteiligt, d. h. solche Reaktionen können über verschiedene Energiebänder (Leitungs- oder Valenzband) des Halbleiters ablaufen. Eine quantitative Aussage über die Beteiligung von Elektronen und Löchern erhält man mit der „Scheibchen-Methode“, die auf folgendem Prinzip beruht:

Auf der gegenüberliegenden Seite der zu untersuchenden Halbleiteroberfläche befindet sich ein pn-Übergang. Werden Minoritäten an der Phasengrenze in den Halbleiter injiziert (z. B. Elektronen im Falle von p-Germanium), so diffundieren diese in den Kristall hinein und somit auch zum pn-Übergang hin. In dem internen elektrischen Feld des pn-Überganges werden die injizierten Ladungsträger beschleunigt. Ist der pn-Übergang kurzgeschlossen, so entsteht dadurch ein Strom. Diese Methode ist schon häufig angewandt worden, um qualitativ die Injektion von Ladungsträgern zu ermitteln. Sie eignet sich aber auch zur quantitativen Bestimmung des Injektionsstromes, wenn man die Diffusionslänge der Minoritäten im Halbleiter kennt.

Die „Scheibchen-Methode“ ist bei Untersuchungen an Germanium- und Silicium-Elektroden in verschiedenen Elektrolyten benutzt worden. So kann man z. B. zeigen, daß in Methanolösungen (im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen) die an Germanium ablaufenden Reaktionen bei anodischer Polarisation von der Art der zugesetzten Halogenid-Ionen abhängen.

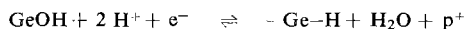
Die Methode eignet sich nicht nur zur Untersuchung von Injektions- und Extraktionsvorgängen von Minoritäten während einer elektrochemischen Reaktion, sondern man kann damit auch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an der Oberfläche beobachten. Zu diesem Zweck erzeugt man an der Oberfläche durch Licht Elektron-Loch-Paare, die auch durch den pn-Übergang registriert werden. Der Kurzschlußstrom ist ein Maß für die Rekombinationsgeschwindigkeit über Oberflächenzustände. Auf diese Weise kann die Lage von solchen Zentren innerhalb der verbotenen Zone bestimmt werden.

64

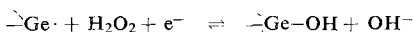
Mechanismus der elektrolytischen Reduktion von Wasserstoffperoxyd an Germanium

H. Gerischer und W. Mindt, München

Aus einer Analyse der Stromspannungskurven für die elektrolytische Reduktion von H_2O_2 an Germanium konnte gefolgert werden, daß die Elektronenaufnahme an das Vorhandensein eines radikalischen Oberflächenzustandes des Germaniums gekoppelt ist. Dieser radikalische Zustand tritt auf in einem Übergangsbereich zwischen einer hydroxydartigen und einer hydridartigen Oberflächenstruktur als Folge des Ablaufs der Oberflächenredoxreaktion:



Diese Reaktion verläuft über die radikalische Form $\dot{\text{Ge}}$, welche in der Reaktion



die Reduktion des H_2O_2 bewirkt. Es konnte ferner gezeigt werden, daß bei diesem Reduktionsprozeß nur Leitungselektronen verbraucht werden.

65

Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Kalium und Argon in Eisenmeteoriten

O. Müller und J. Zähringer, Heidelberg

Mit der Kalium-Argon-Methode zur Altersbestimmung wurden mehrere Eisenmeteorite datiert. Wegen der sehr niedrigen Kaliumgehalte dieser Meteorite wurden Kalium und Argon mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt:



Die K-Ar-Alter der Eisenmeteorite liegen meist zwischen 6 und 7 Milliarden Jahren und sind somit wesentlich höher als die Alter der Steinmeteorite, die maximal 5 Milliarden Jahre betragen. Hieraus muß auf eine verschiedene Entstehungsgeschichte von Eisen- und Steinmeteoriten geschlossen werden.

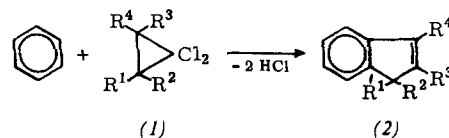
Die in den Meteoriten gemessenen Konzentrationen betragen für radiogenes Argon 10^{-8} bis 10^{-7} cm^3/g , für Kalium 10^{-8} bis 10^{-7} g/g Meteorit.

66

Eine einfache Indensynthese mit Dihalogencyclopropanen

F. Nerdel und J. Buddrus, Berlin

Dihalogencyclopropane (1), die Alkyl- oder Arylgruppen tragen, kondensieren in Gegenwart starker Lewis-Säuren mit Aromaten zu Indenen (2).



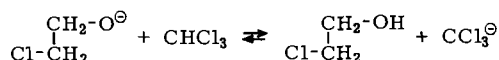
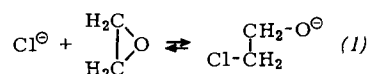
Dabei tritt gleichzeitig eine 1,2-Wanderung eines Alkyl- oder Arylrestes ein. Den Ringschluß bewirken nur starke Lewis-Säuren (AlCl_3 , schlechter FeCl_3), die das am Cyclopropanring ziemlich feststehende Halogen (Cl, F) lockern können. So liefert 1,1-Dichlor-2,2-dimethylcyclopropan mit Benzol 2,3-Dimethylinden. Die Umsetzungen erfolgen bei Zimmertemperatur. Man verwendet auf ein Mol Cyclopropan mindestens 1,1 Mol AlCl_3 . Im Verlauf der Reaktion bilden sich zwei Schichten; die untere ist ein Komplex aus Inden, AlCl_3 , HCl (HF) und der eingesetzten aromatischen Verbindung, die obere enthält den Überschuß des aromatischen Ausgangsmaterials. Die Ausbeuten liegen bei 45–67 %, sie sind am höchsten, wenn Aromat und Dihalogencyclopropan mehrere Alkylgruppen tragen.

67

Neue Methode zur Darstellung von Carbenen

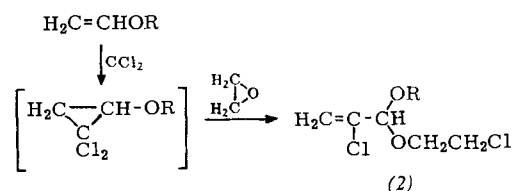
F. Nerdel und J. Buddrus, Berlin

Nach kinetischen Untersuchungen von Brönsted et al. [1] lassen sich Epoxydringe mit Anionen öffnen, wobei „Basen“ entstehen. Wir beobachteten, daß die Pseudobase (1) imstande ist, aus Haloformen Halogenwasserstoff abzuspalten und Carbene in Freiheit zu setzen, die mit Alkenen abgefangen werden können.



Man erhitzt äquimolare Mengen Äthylenoxyd, Chloroform und Alken im Autoklaven auf 150°C und isoliert das Produkt durch Destillation. Erhitzt man die Ausgangsstoffe ohne Alken, so tritt keine Reaktion ein. Offenbar ist die Carbenbildung reversibel.

Mit Vinyläthern erhält man über die Stufe der bei höherer Temperatur instabilen Cyclopropane α -Halogenacroleinacetale (2).



[1] J. N. Brönsted, Mary Kilpatrick u. M. Kilpatrick, J. Amer. chem. Soc. 51, 439 (1929).