

vorgänge in diesen Schichten können maßgeblich den Verlauf des Angriffs bestimmen. Bei der primären Schicht werden in erster Linie noch die Transportbedingungen der Metallatome im Metallgitter und die Bindungsenergie in der Chemisorptionsschicht – von ihren Störstellen abgesehen – für den weiteren Phasendurchtritt maßgebend sein^[102]. Bei den unedlen Metallen (Al, Ti, Zr usw.) wird jede Störstelle nach Gl. (p) neu zur Oxidbildung führen. Die Passivschicht wird sich also dauernd verstärken, jedoch wegen der immer größeren Diffusionswege mit abnehmender Geschwindigkeit. Schließlich kann ein stationärer Zustand eintreten, in dem die

[102] Sauerstoff-Chemisorptionsschichten können noch insofern besonders stabil sein, weil hier eine lokalisierte Bindung an das Metall und eine Querverbindung der Sauerstoffatome untereinander denkbar ist. Vgl. K. Schwabe u. Ch. Weissmantel, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 5, 23 (1963).

Verstärkung der Schicht bei wachsender Spannung die erhöhte Transportgeschwindigkeit kompensiert, so daß eine von der Spannung unabhängige Stromstärke gemessen wird^[103]. Untersuchungen an Metall-Legierungen sind daher noch viel schwieriger zu deuten^[104].

Eingegangen am 1. Februar 1965 [A 484]

[103] Untersuchungen an Zink in gesättigten Zinksulfat-Lösungen: K. Schwabe u. F. Lohmann, Z. physik. Chem. 215, 158 (1960/61).

[104] H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control. Wiley, New York-London 1963; Corrosion Handbook. Wiley, New York 1948, S. 617; F. Tödt: Korrosion und Korrosionsschutz. W. de Gruyter, Berlin 1961; N. D. Tomašov, R. M. Altovskij: Korrosion und Korrosionsschutz des Titans (russ.), Mašgiz, Moskau 1963; G. P. Cernova u. N. D. Tomašov, Z. physik. Chem. 226, 136 (1964).

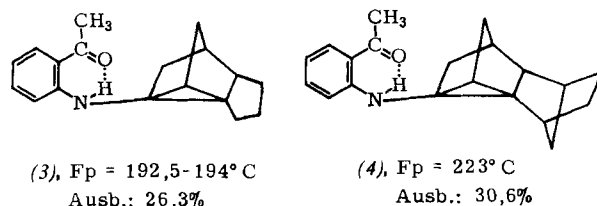
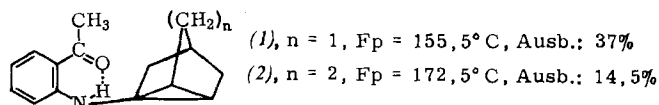
ZUSCHRIFTEN

Synthese von Nortricyclenen aus Bicycloketonen in einstufiger Reaktion

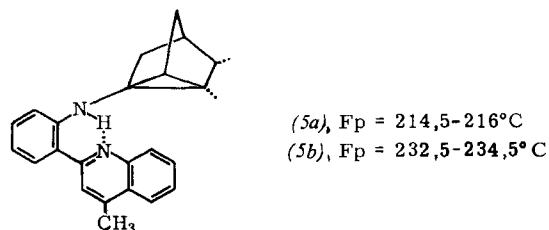
Von Prof. Dr. G. Kempter^[1], Prof. Dr. M. Mühlstädt und Dipl.-Chem. D. Heilmann

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Wir fanden, daß sich Verbindungen mit dem Gerüst des Nortricyclens (Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans) in einstufiger Reaktion bilden, wenn man Norcampher, Bicyclo[2.2.2]octan-2-on, 5,6-exo-Trimethylen-norcampher oder exo,endo-1,4;5,8-Dimethano-2-decalon mit o-Aminoacetophenon-hydrochlorid umsetzt. Produkte sind die Verbindungen (1) bis (4), wobei (2) das Ringgerüst des Homotricyclens (Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octans) enthält.



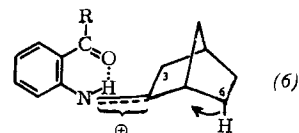
Die Verbindungen (1) und (3) reagieren mit weiterem o-Aminoketon-hydrochlorid zu den N-Nortricyclenyl-substituierten o-Flavanilinen des Typs (5a) oder (5b), die auch als Nebenprodukte bei der Darstellung von (1) und (3) anfallen.



30 mMol Bicycloketon und 20 mMol o-Aminoacetophenon-hydrochlorid werden bei 155–170° C nach dem Hydrochloridverfahren^[2] umgesetzt. Beim Anreiben mit Äthanol/Petroläther kristallisieren die Verbindungen (1)–(4); die Nebenprodukte vom Typ (5) werden durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt.

Die Strukturen der Verbindungen (1) bis (5) ergeben sich aus der Elementaranalyse, der massenspektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung, dem NMR-Spektrum [keine olefinischen Protonen, Verhältnis aromatische: aliphatische Protonen des tricyclischen Systems = 4:9 für (1) und 4:11 für (2)] sowie aus den UV- und IR-Spektren.

Wir nehmen an, daß die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des Aminoketons an der Carbonylgruppe des bicyclischen Ketons beginnt, dem sich die Abspaltung der entstandenen, unter den Reaktionsbedingungen protonisierten OH-Gruppe anschließt. Vorstufe für (1) wäre dann das mesomere Kation (6)^[3]



Ein Derivat des in (3) enthaltenen tetracyclischen Gerüsts wurde bereits von Schleyer^[4] synthetisiert, allerdings nur mit 1,5% Ausbeute. Das in (4) enthaltene pentacyclische Gerüst ist dagegen unseres Wissens bisher nicht bekannt gewesen.

Eingegangen am 21. Oktober 1965 [Z 113]

[1] Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Pädagogischen Hochschule, Potsdam-Sanssouci.

[2] G. Kempter, P. Andratschke, D. Heilmann, H. Krausmann u. M. Mietasch, Chem. Ber. 97, 16 (1964); G. Kempter u. S. Hirschberg, ibid. 98, 419 (1965); G. Kempter, Habilitationsschrift, Universität Leipzig, 1964.

[3] Versuche mit anderen Aminhydrochloriden ergaben, daß die zur Stickstoff-Funktion o-ständige R-CO-Gruppe für die hier beschriebenen Synthesen offenbar unentbehrlich ist.

[4] L. Kaplan, H. Kwart u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 82, 2341 (1960).

Rotationsisomerie in vinylsubstituierten Cyclopropanen

Von Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. D. Wendisch

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Winkelabhängigkeit vicinaler H,H-Kopplungen ist zur NMR-spektroskopischen Konformationsanalyse von Äthänen, Propenen und Butadienen benutzt worden^[1]. Wir haben nach dieser Methode die Rotationsisomerie der Vinylgruppe im trans-2-Vinylcyclopropylisocyanat (1)^[2] und im trans-2-Vinylcyclopropylcarbonsäure-methylester (2)^[2] untersucht (Tabelle).