

sein. Beide Erwartungen wurden bestätigt: Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid an Nickeloxid auf einer Silberunterlage hat bei Schichtdicken in der Größenordnung einer Randschicht^[1] ein Maximum, während die Aktivierungsenergie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der SO₃-Synthese mit Eisenoxid durch Dotieren einer Silber-Unterlage mit Quecksilber oder Palladium erniedrigt bzw. erhöht werden kann. Hierfür kann folgende theoretische Deutung gegeben werden: Silber emittiert je nach Dotierung mehr oder weniger Elektronen in den Halbleiter; damit werden in der Randschicht – und nur in dieser – die Bänder nach unten gebogen, die Fermigrenze rückt in die

Nähe des Leitungsbandes, und dies wirkt sich wie eine n-Dotierung des Halbleiters aus.

[Züricher Chemische Gesellschaft, am 14. Dezember 1966, und Basler Chemische Gesellschaft, am 15. Dezember 1966]

[VB 39]

[*] Prof. Dr. G.-M. Schwab
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
8 München 2, Sophienstr. 11

[1] Unter Randschicht versteht man hier die Oberflächenschicht eines Halbleiters bis zu der Tiefe (ca. 10⁻⁴ cm), zu der die Energie der Valenz- und Leitungselektronen noch ortsabhängig ist (Bandverbiegung).

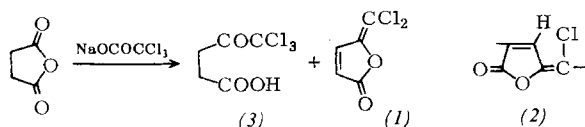
RUNDSCHAU

Metallische Leitfähigkeit überkritischen Quecksilbers fanden E. U. Franck und F. Hensel. Aus den Unstetigkeiten der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei konstantem Druck wurde die Dampfdruckkurve erhalten (krit. Punkt: T_c = 1490 ± 15 °C; p_c = 1510 ± 30 bar). Bei Temperaturen unter 1200 °C hängt die Leitfähigkeit nur wenig vom Druck ab, darüber steigt sie mit steigendem Druck erheblich. Bei 1520 °C steigt die Leitfähigkeit bei der Kompression von 1580 auf 2100 bar von 10⁻² Ω⁻¹ cm⁻¹ auf 5·10² Ω⁻¹ cm⁻¹. Bei höheren überkritischen Temperaturen wird die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit wieder geringer. Wie für Metalle charakteristisch, fällt die Leitfähigkeit überkritischen Quecksilbers mit steigender Temperatur. / *Physical Rev.* 147, 109 (1966); *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1154 (1966) / -Hz. [Rd 630]

Eine neue Methode zur Darstellung von Disulfonen erarbeiteten G. C. Denzer, P. Allen, P. Conway und J. M. van der Veen. In verhältnismäßig guten Ausbeuten oxidierten sie Sulfinsäuren in 10 N H₂SO₄ bei etwa 5 °C mit Kobalt(III)-sulfat. Bekannte Methoden lieferten Disulfone zu höchstens 16 %, die schwer von anderen Reaktionsprodukten zu trennen waren. Beispiele: n-C₈H₁₇SO₂H lieferte 43 % C₈H₁₇-SO₂-SO₂-C₈H₁₇, *m*- oder *p*-HOOC-C₆H₄-SO₂H ergab je 65 % (*m*- bzw. *p*-HOOC-C₆H₄-SO₂)₂ (Fp = 190 bzw. 265 °C). / *J. org. Chemistry* 31, 3418 (1966) / -Bu. [Rd 625]

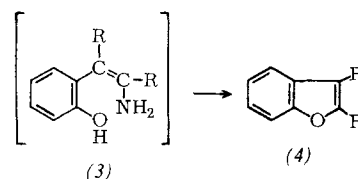
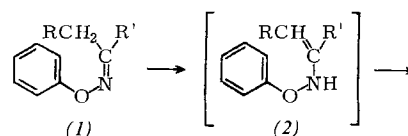
Die Niederdruckhydrierung von Benzolpolycarbonsäuren zu Cyclohexancarbonsäuren gelingt nach M. Freifelder, D. A. Dunnigan und E. J. Baker mit Rhodiumkatalysatoren in wäßrigem Medium bei 60–70 °C und 2,7 atm. Die Hydrierungen sind nach etwa 1½ Std. beendet. So ergaben: Phthalsäure → 91 % Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure (cis:trans = 86:13); Isophthalsäure → 96 % Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure (cis:trans = 60:40); Terephthalsäure → 90 % Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure (cis:trans = 80:20). / *J. org. Chemistry* 31, 3438 (1966) / -Bu. [Rd 626]

Gelbe bis rote Mischpolymere erhielten A. Winston und G.T.C. Li durch Polymerisation des nunmehr gut zugänglichen Dichlorprotonemionins (5,5-Dichlor-4-hydroxy-2,4-pentadiensäure-lacton) (1) mit Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat und Vinylidenchlorid. Sie verläuft als 1,4-Addition mit anschließender HCl-Abspaltung unter Ausbildung der stark konjugierten Struktureinheit (2). (1) wird durch Reaktion von Na-Trichloracetat mit Bernsteinsäureanhydrid



neben 5,5,5-Trichlorlävulinsäure (3) erhalten, die mit konz. H₂SO₄ ebenfalls (1) gibt. / 152. Meeting ACS 1966, W 30, S 160 / -Ma. [Rd 615]

Die Anwendung der Fischerschen Indol-Synthese auf die Herstellung von Benzofuranen beschreibt T. Sheradsky. *O*-Phenyl-oxime (1), die sich aus Carbonylverbindung und *O*-Phenylhydroxylamin in siedendem Äthanol mit einer Spur HCl erhalten lassen, werden in Essigsäure mit Bortrifluorid-Ätheraddukt als Katalysator bei 100 °C in die Benzofurane (4) übergeführt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich analog der



Indolsynthese über (2) und (3). Beispiele: 2-Methylbenzofuran, Ausbeute 71 % (bez. auf Ausgangsketon); 2-Phenylbenzofuran, 92 %; 1,2,3,4-Tetrahydro-9-oxa-fluoren, 74 %. / *Tetrahedron Letters* 1966, 5225 / -Ma. [Rd 616]

Die Isomerenverteilung bei elektrophilen aromatischen Substitutionen an Neopentylbenzol untersuchten D. F. Gurka und W. M. Schubert. Sie fanden hierbei erheblich höhere *o/p*-Verhältnisse als beim *t*-Butylbenzol, wie ein Vergleich mit Werten von H. C. Brown zeigt:

Reaktion		Toluol	<i>t</i> -Butylbzl.	Neopentylbzl.
Nitrierung 25 °C in H ₂ SO ₄	<i>o</i> -	58,5	15,8	44,9
	<i>m</i> -	4,4	11,5	3,2
	<i>p</i> -	37,2	72,7	51,8
Chlorierung in Eisessig, 25 °C	<i>o</i> -	59,8	21,5	25,5
	<i>m</i> -	0,5	2,3	0
	<i>p</i> -	39,7	76,2	74,5
Bromierung in 85 % Essigsäure, 25 °C	<i>o</i> -	32,9	1,2	8,5
	<i>m</i> -	0,3	1,5	0
	<i>p</i> -	67,1	97,3	91,5

Das Produktverhältnis wurde gaschromatographisch ermittelt. Die Substitutionsstelle der einzelnen mit präparativer Gaschromatographie getrennten Isomeren wurde durch Vergleich der NMR-, IR- und UV-Spektren ermittelt. / *J. org. Chemistry* 31, 3418 (1966) / -Bu. [Rd 623]