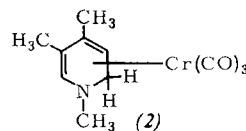
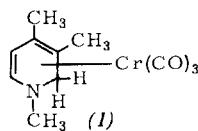


dessen Umlagerung in das 1,2-Dihydropyridin stark erschwert ist<sup>[1]</sup>, konnte bisher noch keine Chromtricarbonyl-Verbindung dargestellt werden.

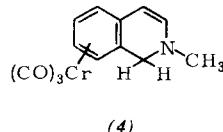
Bei der Reaktion von 1,3,4-Trimethyl-1,2-dihydropyridin mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  entsteht neben dem Komplex der Ausgangsverbindung (1) stets auch das 1,4,5-Trimethyl-1,2-dihydropyridin-Cr(CO)<sub>3</sub> (2). (1) und (2) gehen beim Erhitzen auf ca. 100 °C wieder in das Isomerengemisch über.



*N*-Methyl-dihydrochinolin und *N*-Methyl-dihydroisochinolin geben bei der Umsetzung mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  gelbes *N*-Methyl-dihydrochinolin-Cr(CO)<sub>3</sub> (3) bzw. *N*-Methyl-dihydroisochinolin-Cr(CO)<sub>3</sub> (4), in welchen das Metall an den



(3)



(4)

benzoiden Ring gebunden ist. Wegen der freien Enamin-Gruppe sind sie reaktionsfähiger als die Dihydropyridin-Komplexe; im Gegensatz zu diesen reagiert (4) z.B. mit Tri-*t*-tetrafluoroborat unter Hydridabspaltung zu gelbem, luftstabilem *N*-Methyl-isochinolinium-Cr(CO)<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]. Für die Strukturaufklärung dieser Komplexe erwies sich die NMR-Spektroskopie als sehr vorteilhaft.

Fe(CO)<sub>5</sub> und Ni(CO)<sub>4</sub> werden von Dihydropyridinderivaten überraschenderweise direkt zu Carbonylmetallaten reduziert. So entstehen aus *N*-Methyl-1,2- und -1,4-dihydropyridinen mit Fe(CO)<sub>5</sub> und Ni(CO)<sub>4</sub> im Überschuß die *N*-Methylpyridiniumsalze von  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$  und  $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ .

[\*] Dr. K. Öfele

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der  
Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. M. Kosower u. T. S. Sorensen, J. org. Chemistry 27, 3764 (1962).

### Flüssigkeits-Szintillations-Zählung von Benzol und Äthanol für C-14-Messungen im low-level-Bereich

Von R. L'Orange (Vortr.), K. Wagener und K. E. Zimen [\*]

Zur <sup>14</sup>C-Bestimmung wird das kohlenstoffhaltige Probenmaterial unter völligem Luftausschluß in drei Hauptschritten zu reinem Benzol verarbeitet: 1. Verbrennung zum CO<sub>2</sub>, 2. Reduktion zu Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> und Darstellung von Acetylen, 3. Cyclisierung an einem Kontakt-Katalysator. Das CO<sub>2</sub> wird in einer vakuumdichten Stahlkammer mit flüssigem Li reduziert. Durch kontinuierliches Aufheizen von 680 bis 850 °C erhält man bis zu 98 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, dessen Trimerisierung bis zu 95 % Benzol liefert, so daß die Gesamtausbeute über 90 % liegt. Die Trimerisierung ist in einer Stunde abgeschlossen. Dabei sind die Katalysatorkörner über eine ca. 100 cm<sup>2</sup> große Kontaktzone ausgebreitet, die je nach Bedarf gekühlt oder beheizt wird.

Das <sup>14</sup>C im Benzol wird bei Zimmertemperatur in einer individuell zusammengestellten Meßanordnung, mit doppelter Koinzidenz und Summierungsschaltung, mit einem volltransistorisierten Einkanal-Spektrometer gezählt. Durch besondere Abschirmung mit Bor/Paraffin sowie strahlungsarmem Pb und Hg wird bei einem Szintillatorenvolumen von 12 ml ein Nullwert von 6,5 Ipm erreicht (oberhalb des Tritium-Endpunktes). Reichweite für Datierungen mit 10 ml

Benzol: 48000 Jahre. Bei 40 ml Benzol in 44 ml Szintillatorenvolumen (Messung in Quarzküvetten, die planparallele Fenster zu den Photokathoden und einen TiO<sub>2</sub>-Reflektor haben) beträgt der Nullwert 14 Ipm und die maximale Reichweite der Altersbestimmung 57000 a (2-Sigma-Kriterium, Zählzeit 48 h,  $t_{1/2} = 5570$  a).

Der <sup>14</sup>C-Anstieg aus Kernwaffenexplosionen, der etwa 1954 begann, läßt sich zur Weindatierung ausnutzen. Ein Histogramm des <sup>14</sup>C-Gehaltes naturreiner deutscher Weine der Jahrgänge 1952–1966 ermöglicht die Feststellung des Weinalters. Dazu werden der gereinigte Weinalkohol und Toluol + Szintillator (4:6 v/v) direkt in einem Volumen von 44 ml gezählt. So ist es erstmals möglich, auf einfache Weise den Jahrgang von derzeit bis zu 12 Jahre alten naturreinen Weinen zu überprüfen.

[\*] Dipl.-Chem. R. L'Orange, Priv.-Doz. Dr. K. Wagener und Prof. Dr. K. E. Zimen  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung  
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

### Molekülstruktur und magnetische Anisotropie von Amiden

Von K. Todt und H. Paulsen (Vortr.) [\*]

Die Wirkung des induzierten Magnetfeldes der Amidgruppe auf benachbarte Protonen wurde an sterisch fixierten *N*-Acylpiperidin-Derivaten untersucht. Bei *cis*-ständiger Amidcarbonylgruppe wird das NMR-Signal äquatorialer Protonen der  $\alpha$ -Methylengruppe zu niedrigerem Feld verschoben (Entschirmung), das axialer Protonen dagegen zu höherem Feld (Abschirmung). Das Magnetfeld der Amidgruppe hat demnach an den Orten dieser Protonen unterschiedliche Vorzeichen. Die Protonen frei rotierender *cis*-Methylgruppen von *N*-Methylamiden durchlaufen abwechselnd Bereiche mit entschirmendem und abschirmendem Magnetfeld; die beobachtete Abschirmung dieser Protonen ist ein Mittelwert, der weitere Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie der Amidgruppe erlaubt.

Die Kenntnis der magnetischen Wirkung der Amidgruppe in ihrer Umgebung kann auf zwei Arten genutzt werden: Bei bekannter Position eines Protons können dessen NMR-Signale – die bei gehinderter Rotation der Amidgruppe doppelt auftreten – aufgrund der chemischen Verschiebung den Rotationsisomeren zugeordnet werden. Umgekehrt läßt sich aus der experimentell (z.B. mit der Benzolverdünnungsmethode) ermittelten Stellung eines Protons im Entschirmungs- oder Abschirmungsbereich dessen Lage zur Amidgruppe bestimmen, woraus auf die Struktur oder die Konformation des Amids geschlossen werden kann. So liegt z.B. das 2-Methinproton des *N*-Acetyl-2-methylpiperidins im Entschirmungsbereich, woraus eine Sesselkonformation mit axialer 2-Methylgruppe folgt. *N*-Acyl-2-methylpyrrolidin tritt in einer Briefumschlagkonformation auf, in der das 2-Methinproton im Entschirmungsbereich steht. Die Isopropylgruppe im *N*-Isopropyl-*N*-methylacetamid bevorzugt eine Konformation, in der sich das Isopropylmethinproton in der Amidebene befindet.

[\*] Dr. K. Todt und Doz. Dr. H. Paulsen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
2 Hamburg 13, Papendamm 6

### Synthese und Reaktionen neuartiger stickstoffhaltiger Carbonylverbindungen

Von H. Petersen [\*]

Nach dem Prinzip einer  $\alpha$ -Ureidoalkylierung<sup>[1,2]</sup> werden durch saure Kondensation einer NH-Gruppe acyclischer oder cyclischer Harnstoffe, Carbonsäureamide oder Carbaminsäureester mit einer Carbonylverbindung – insbesondere Formaldehyd – und einem CH-acidem Aldehyd oder Keton stickstoffhaltige Carbonylverbindungen erhalten.