

300 °C mit H₂ reduzierbar ist. Zur vollständigen Vergiftung eines Eisenkontaktes genügen jedoch bereits 0,16–0,25 mg/m² Schwefel.

Diese Versuche erlauben einmal die Deutung, daß nur eine oder mehrere kristallographische Flächen katalytisch aktiv sind und bevorzugt mit Schwefelverbindungen reagieren. Andererseits ist bei der heftigen Reaktion des Schwefels nicht auszuschließen, daß sowohl bei der Vergiftung mit H₂S als auch mit Thiophen der Schwefel unspezifisch reagiert. Jedoch zeigen Versuche mit dem Feldelektronenmikroskop^[1], daß für die Stickstoffaktivierung die 111-Fläche maßgeblich ist und daher auch die Vergiftung dieser Fläche wesentlich sein wird.

Der adsorbierte Schwefel beschleunigt die Sinterung der Eisenkontakte bei höherer Temperatur. Der Promotor Al₂O₃ adsorbiert kaum Schwefel. Er erhöht die Giftverträglichkeit von Eisenkontakten durch Hemmung der Sinterung auch im teilweise vergifteten Zustand.

[*] Prof. Dr. R. Brill, Dr. H. Schaefer und
Dipl.-Chem. G. Zimmermann
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

Torsionsschwingungsmessungen an Copolymerisaten aus Methacrylsäuremethylester und Tri-n-propylzinnmethacrylat

Von E. E. Schäfer (Vortr.) und G. Rehage[*]

Mit einem sehr empfindlichen Torsionspendel wurden der Speichermodul G' und der Verlustmodul G''[*] bei einer Frequenz von ca. 1 Hz von Copolymerisaten und Polymerengemischen aus Methacrylsäuremethylester und Tri-n-propylzinnmethacrylat zwischen –190 und 150 °C bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß je nach den Polymerisationsbedingungen ein wirkliches Copolymerisat, ein Polymerengemisch oder eine Mischung aus beiden vorlag. Die Polymeren, die ohne Zusatz eines Katalysators rein thermisch hergestellt wurden, bestanden aus einem Gemisch aus reinem Polytri-n-propylzinnmethacrylat und einem Copolymerisat aus beiden Komponenten. Auch bei Variation der Polymerisationstemperatur erhielten wir ähnlich heterogene Produkte. Wurde jedoch in Gegenwart eines Katalysators (ca. 0,02 % Benzoylperoxid oder Azoisobuttersäuredinitril) polymerisiert, so erhielten wir ein wirkliches Copolymerisat. Dieses fror nicht wie das Gemisch bei zwei Temperaturen ein, sondern bei einer einzigen, die zwischen der des reinen Tri-n-propylzinnmethacrylats (–18 °C) und der des reinen Polymethacrylsäuremethylesters (ca. 120 °C) lag.

Durch die sperrige Seitengruppe hatte das Polytri-n-propylzinnmethacrylat eine relativ niedrige Einfriertemperatur und wirkte deshalb bei der Copolymerisation mit Methacrylsäuremethylester als innerer Weichmacher. Man kann also durch Torsionsschwingungsmessungen entscheiden, ob ein Copolymerisat, ein Polymerengemisch oder eine Mischung aus beiden vorliegt, wie auch aus Messungen von Herwig^[1], Oberst^[2] sowie Heinze^[3] hervorgeht.

[*] Dr. E. E. Schäfer und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2 A

[**] G' ist der Realteil und G'' der Imaginärteil des komplexen Schubmoduls $G^* = G' + iG''$. Für viskoelastische Materialien ergibt sich formal ein komplexerer Schubmodul, da Schubspannung und Scherung um den Phasenwinkel δ gegeneinander verschoben sind.

[1] E. Jenckel u. H. U. Herwig, Kolloid-Z. 148, 7 (1956).

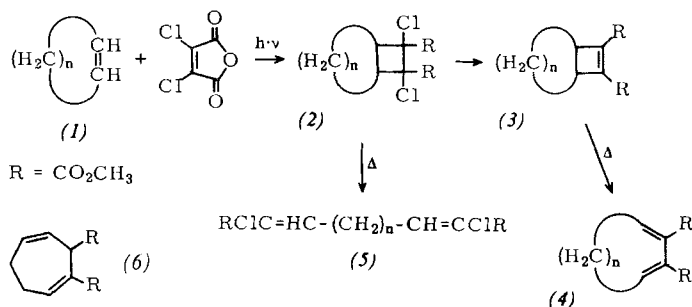
[2] H. Oberst, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 375 (1966).

[3] D. Heinze, Makromolekulare Chem. 101, 166 (1966).

Synthese und thermische Öffnung bicyclischer Cyclobutanderivate

Von H.-D. Scharf (Vortr.), M. Gallus und F. Korte[*]

Durch Photocycloaddition (anschließende Hydrolyse und Veresterung) von Dichlormaleinsäureanhydrid an cyclische Olefine (1), n = 3, 4, 5, 10, werden die Bicyclo[n.2.0]alkan-derivate (2) hergestellt. Der sterische Verlauf der durch Benzophenon sensibilisierten Reaktion wird in Abhängigkeit von n untersucht.



In der so hergestellten Reihe von Bicyclen (2) stehen die Chloratome in vic.-cis-Stellung. Zur Eliminierung der Chloratome unter Bildung von (3) dienen Zink und Nickel. Weiterhin werden die elektrocyclischen Öffnungen von (3) bei thermischer Anregung untersucht und die Stereochemie der cyclischen Diene (4) auf der Basis der Woodward-Hoffmannschen Regeln diskutiert. Ergebnisse: (3), n = 3, öffnet sich bei 360 °C unter gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung zu (6). (3), n = 5, ergibt bei 300 °C ausschließlich das cis-cis-Cyclononadienderivat (4), n = 5. (3), n = 10, mit trans-verknüpftem Bicyclo[10.2.0]tetradecensystem, ergibt bei 120 °C in glatter Reaktion das trans-trans-Cyclotetradecadienderivat (4), n = 10.

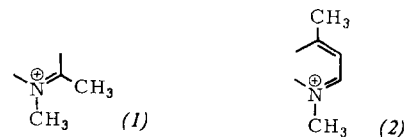
Die thermische Spaltung der Bicyclen (2) führt zu offenkettigen ungesättigten Dicarbonsäuren (5). Diese Reaktion zeigt ebenfalls sterische Selektionsmerkmale.

[*] Dr. H.-D. Scharf, Dr. M. Gallus und Prof. Dr. F. Korte
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Über N- und O-heterocyclische Spiroverbindungen

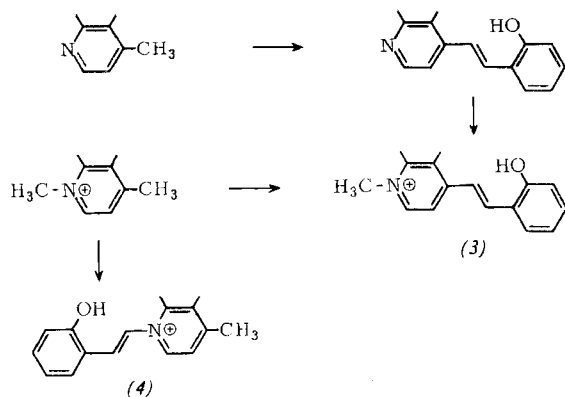
Von C. Schiele[*]

Bei der Überprüfung von Literaturangaben zur Synthese N- und O-heterocyclischer Spirane wurde festgestellt, daß unsere Befunde^[1] mit den Aussagen aus der Literatur nicht immer übereinstimmen. Wir versuchten deshalb zunächst Klarheit über den Ablauf der Kondensation N-heterocyclischer methylsubstituierter Verbindungen der Typen (1) und



(2) mit Salicylaldehyd und 2-Hydroxy-1-naphthalincarbaldehyd zu gewinnen. Bei zweikernigen Heteroaromaten synthetisierten wir auf dem Wege methylsubstituierter Heteroaromate → (o-Hydroxy)styrylverbindung eine N-alkylierte (o-Hydroxy)styrylverbindung (3), durch Kondensation nach Wizinger^[2] erhielten wir dagegen Produkt (4)^[3].

Dieser Befund wird besonders durch die IR-Spektren gestützt. Aus den Formeln ist ersichtlich, daß eine Cyclisierung



zum Spiran nur bei Kondensationsprodukten vom Typ (3) erwartet werden kann; sie wurde jedoch auch bei diesen nicht beobachtet.

[*] Dr. C. Schiele
AEG-Telefunken, Forschungsinstitut
79 Ulm, Postfach 627

- [1] C. Schiele, M. Ruch u. D. Hendriks, *Tetrahedron* 23, 3733 (1967).
 [2] R. Wizinger u. H. Wenning, *Helv. chim. Acta* 23, 247 (1940).
 [3] C. Schiele u. D. Staudacher, *Tetrahedron*, im Druck.

Zur Berechnung von Substituentenkonstanten aus spektroskopischen Daten

Von G. P. Schiemenz [*]

Die σ -Konstanten der Hammett-Beziehung sind Maßzahlen für den elektronischen Gesamteffekt von Substituenten X am aromatischen Ring. Sie werden aus den Logarithmen der Gleichgewichts- (lg K) oder Geschwindigkeitskonstanten (lg k) von Reaktionen an einem Zweitsubstituenten Y gewonnen, d. h. aus Differenzgrößen, in welche die Eigenschaften zweier Spezies eingehen (Edukt und Produkt bzw. Edukt und Übergangszustand). Die Gültigkeit der Hammett-Beziehung setzt einen gleichartigen Einfluß von X in beiden Spezies voraus. Notwendigerweise müssen sich dann σ -Werte für X auch aus den Eigenschaften der Gruppen Y in nur einer Spezies gewinnen lassen. Hierzu wurde wiederholt die Lage einer IR-Valenzschwingungsbande oder eines NMR-Signals von Y herangezogen^[1] und dabei meist eine Linearfunktion zwischen $\tilde{\nu}$ bzw. δ und σ von X postuliert. Bei *p*-X-substituierten Benzoesäuren^[2,3], ihren Estern^[3] und Nitrilen^[2-4] sowie Benzaldehyden^[3] und Nitrobenzolen^[3] bilden jedoch die Meßpunkte keine Gerade über den gesamten σ -Bereich.

Die numerischen Werte von σ sind so gewählt, daß der induktive und der mesomere Effekt per Definition lg K (k) gleich stark beeinflussen. Dies kann für andere Meßgrößen nicht vorausgesetzt werden. In die Bindungsordnung und damit Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Valenzschwingungsbande von -M-Substituenten greifen +M-Substituenten andersartig – und zwar wohl stärker – ein als nur induktiv wirksame Gruppen, denen sich die -M-Substituenten näherungsweise anschließen. Postuliert man eine jeweils lineare, aber unterschiedlich starke Abhängigkeit von $\tilde{\nu}$ von den Teilgliedern σ_{+M} , σ_{-M} und σ_I der Konstante σ , so ist Gl. (1) mit $a > b \approx c$ anzusetzen.

$$\tilde{\nu} = a \cdot \sigma_{+M} + b \cdot \sigma_{-M} + c \cdot \sigma_I + d \quad (1)$$

Für $\sigma < 0$ gilt $\sigma_{-M} = 0$ sowie außer bei Alkylgruppen meist $|\sigma_{+M}| > |\sigma_{-I}|$, also $|a \cdot \sigma_{+M}| \gg |c \cdot \sigma_{-I}|$. σ_{-I} ist bei den gängigen +M/-I-Gruppen von ähnlicher Größe und kann daher in einen konstanten und einen kleineren variablen Anteil zerlegt werden ($\sigma_{-I} = \sigma_I^\circ + \Delta\sigma_I$); σ_I° sei als Mittel aller σ_{-I} -Werte

definiert, so daß $\Delta\sigma_I$ von wechselndem Vorzeichen ist. Gl. (1) nimmt dann die Form

$$\tilde{\nu} = a \cdot \sigma_{+M} + c \cdot \Delta\sigma_I + c \cdot \sigma_I^\circ + d$$

an. $c \cdot \sigma_I^\circ$ kann in die Konstante d einbezogen und $c \cdot \Delta\sigma_I$ neben dem sehr viel größeren $a \cdot \sigma_{+M}$ vernachlässigt werden. Für $\sigma < 0$ ist demnach außer für Alkylgruppen eine Gerade der Steigung a zu erwarten. Die Bedingungen für $\sigma > 0$ ($\sigma_{+M} = 0$, $b \approx c$, $\sigma_{-M} + \sigma_I = \sigma$) liefern näherungsweise die Gleichung $\tilde{\nu} = b \cdot \sigma + d$, d. h. eine Gerade mit der geringeren Steigung b. Bei den Halogenen ist $|\sigma_{+M}| < |\sigma_{-I}|$ und folglich $|a \cdot \sigma_{+M}| \approx |c \cdot \sigma_{-I}|$, so daß $\tilde{\nu}$ besonders niedrig liegen sollte. Die Ableitung fordert also eine steile Gerade im Bereich $\sigma < 0$ und eine flachere Gerade für $\sigma > 0$, die sich gegen $\sigma = 0$ schneiden; die Meßpunkte der Halogene liegen nennenswert, die von Alkylgruppen geringfügig unter den Geraden. Diesem Bild entsprechen – mit eigenen Werten für a und b für jede Stoffklasse – im wesentlichen die experimentellen Befunde. Ähnliches gilt für NMR-Signale.

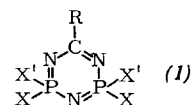
[*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

- [1] Beispielsweise H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* 53, 191 (1953); C. N. R. Rao u. R. Venkataraghavan, *Canad. J. Chem.* 39, 1775 (1961) (IR-Spektren); R. E. Clinck u. J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* 40, 1071 (1962) (NMR-Spektren).
 [2] M. S. C. Flett, *Trans. Faraday Soc.* 44, 767 (1948).
 [3] G. P. Schiemenz, Vorträge in Clausthal (12. Juni 1965), Mülheim/Ruhr (30. April 1966) und Halle/Saale (25. Nov. 1966).
 [4] O. Exner u. K. Boček, *Tetrahedron Letters* 1967, 1433.

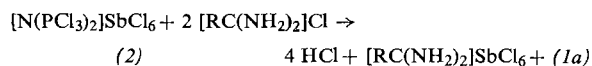
Substituierte Diphospha-1,3,5-triazine

Von A. Schmidpeter (Votr.), J. Ebeling und N. Schindler [*]

P-alkyl- und -arylsubstituierte Diphospha-1,3,5-triazine (1) werden durch Cyclokondensation von Imidodiphosphinsäure-trichloriden mit Amidiniumchloriden^[1] oder Transaminierung von Diphenylamidinen mit Aminodiphosphazenen^[2] erhalten, tetrachlorsubstituierte Diphosphatriazine (1a) am besten durch Zusammenschmelzen oder -sintern von Bis(trichlorphosphor)nitrid-hexachloroantimonaten (2) mit überschüssigem Amidiniumchlorid.



- (a) $X = X' = \text{Cl}$; R = Alkyl, Aryl
 (b) $X = X' = \text{OR}'$; R = Alkyl, Aryl
 (c) $X = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $X' = \text{Cl}$



Das Ringgerüst (1) ist gegen nucleophilen Angriff stabil; mit Aminen bzw. Alkoholaten können die Chloratome am Phosphor gegen Amino-, Alkoxy- oder Aryloxyreste ausgetauscht werden. Bei der Substitution mit Alkohol/Pyridin kann der Ring alkoholysiert werden. Erster Schritt ist eine Protonenübertragung vom Pyridiniumchlorid.

Die verschiedenen substituierten Derivate von (1) scheinen durchweg in 3-Stellung protoniert zu werden, jedenfalls weisen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren die Diphospha-1,3,5-triazinium-Ionen als symmetrisch aus. Die kinetisch kontrollierte Methylierung tritt dagegen regelmäßig in 1-Stellung ein.

(1c) entsteht bei der Cyclokondensation als Gemisch der *cis*- und *trans*-Form. Bei der nucleophilen Substitution bleibt das Isomerenverhältnis im allgemeinen innerhalb der NMR-