

300 °C mit H<sub>2</sub> reduzierbar ist. Zur vollständigen Vergiftung eines Eisenkontaktes genügen jedoch bereits 0,16–0,25 mg/m<sup>2</sup> 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 H<sub>2</sub>S als auch mit Thiophen der Schwefel unspezifisch reagiert. Jedoch zeigen Versuche mit dem Feldelektronenmikroskop<sup>[1]</sup>, 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[1]</sup>, Oberst<sup>[2]</sup> sowie Heinze<sup>[3]</sup> 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  $\delta$  gegeneinander verschoben sind.

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

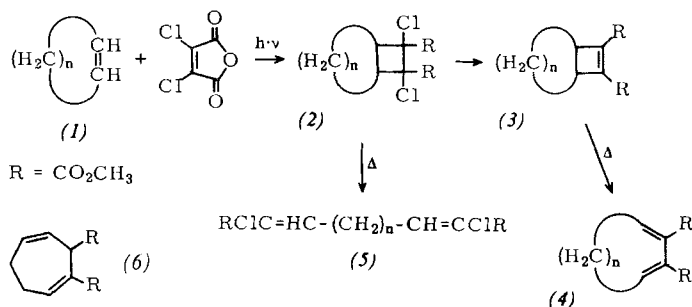
[2] H. Oberst, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 375 (1966).

[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),  $n = 10$ .

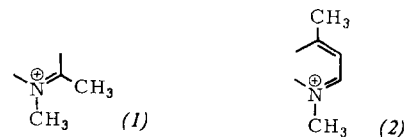
Die thermische Spaltung der Bicyclen (2) führt zu offenkettigen ungesättigten Dicarbonsäuren (5). Diese Reaktion zeigt ebenfalls sterische Selektionsmerkmale.

[\*] 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<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> erhielten wir dagegen Produkt (4)<sup>[3]</sup>.

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