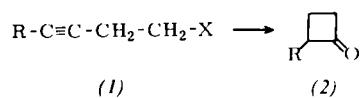


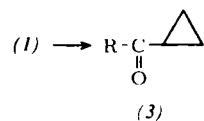
Ionisierungsstärke (z.B. Ameisensäure oder Trifluoressigsäure) solvolysiert, so tritt eine vollständige Umlagerung zu 2-Alkyl-cyclobutanonen (2) ein.



[1] L. A. La Planche u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 86, 337 (1964); I. D. Rae, Canad. J. Chem. 44, 1334 (1967).

[2] H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen kann die Umlagerung in eine andere Richtung geleitet werden: solvolysiert man (1) unter Zusatz katalytischer Mengen Hg-Salze, so werden überwiegend Cyclopropylketone (3) isoliert:



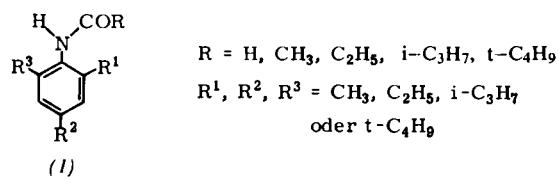
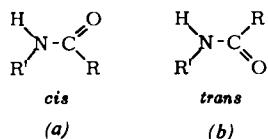
(1) (R = H) wird nicht mehr ausschließlich unter Cyclisierung solvolysiert: neben den Cyclobutanonen werden die strukturgleichen Ester gebildet.

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Hanack, Dr. I. Herterich, V. Vött und H. Ehrhardt  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

### Cis-trans-Isomerie bei N-monosubstituierten Amiden

Von H. Kessler [\*]

N-monosubstituierte Amide liegen vorwiegend in der trans-Form (b) vor<sup>[1]</sup>. Die cis-Form (a) ist am Gleichgewicht nur zu < 1 % beteiligt (die Aktivierungsenergie der Gleichgewichtseinstellung (a) ⇌ (b) beträgt ca. 15–23 kcal/mol). Lediglich in Formamiden (R = H) ist (a) bevorzugt.



Die Lage des Gleichgewichts und die Höhe der Aktivierungsbarriere (a) ⇌ (b) wurde an kernsubstituierten Aniliden NMR-spektrometrisch untersucht. Im Unterschied zu Acetanilid (R = CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H) findet man in ortho-substituierten Acetaniliden erhebliche Mengen (a)<sup>[2]</sup>; der Anteil von (a) wächst mit der Größe der ortho-Substituenten (für 2,4,6-Tri-tert.-butyl-acetanilid ist im Gleichgewicht (a):(b) = 45:55).

Gleichzeitig steigt mit zunehmender sterischer Hinderung die freie Aktivierungsenthalpie der Gleichgewichtseinstellung. Sie reicht im Falle des Tri-tert.-butyl-acetanilides mit 24 kcal/mol aus, um (a) und (b) durch Dünnschichtchromatographie bei 0 °C in Substanz zu isolieren und damit erstmals cis- und trans-Form eines N-monosubstituierten Amides zu trennen.

Bei Vergrößerung der Reste R (von H bis t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) wird der Anteil von (a) immer kleiner.

Die beobachteten Effekte werden mit einer Verdrehung der Benzolring- und der Amidbindungsebene durch die ortho-Substituenten erklärt. In der verdrehten Form ist der sterische Einfluß des Phenylrings vermindert.

[\*] Dr. H. Kessler  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

### Polarimetrische Untersuchung einfacher und gemischter Metall-Aminosäure-Komplexe

Von M. R. Pâris (Vortr.) und M. Petit-Ramel [\*]

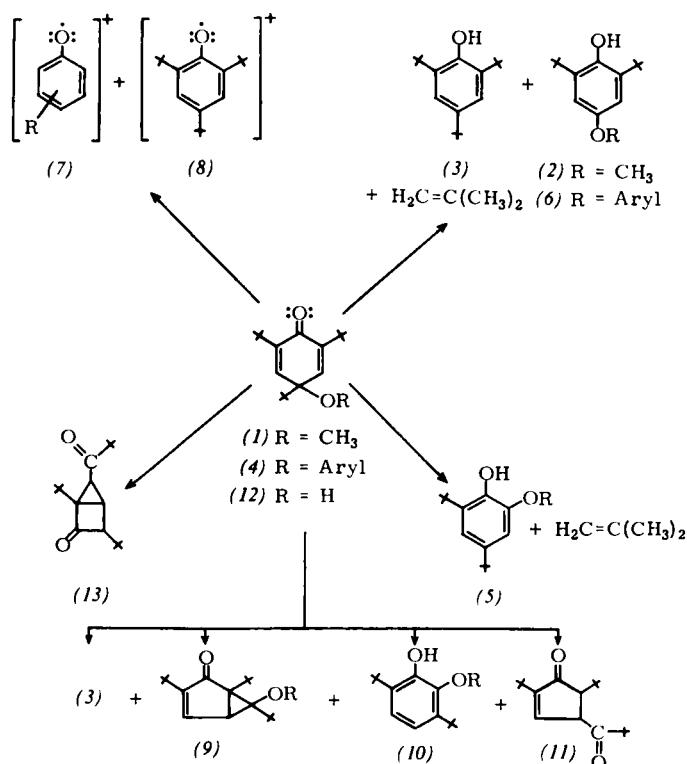
Wenn ein optisch aktiver Ligand von einem Metallion koordiniert wird, ändert sich das optische Drehvermögen. Die spezifische Drehung einer Spezies ist eine additive Eigenschaft (in gleicher Weise wie z.B. die Absorption). Die pH-Abhängigkeit des Drehvermögens erlaubt die Bestimmung der Stabilitätskonstanten und der spezifischen Drehung jedes aufeinanderfolgend gebildeten Komplexes. Dazu werden pH-Wert und Drehung von Lösungen (HClO<sub>4</sub>:NaClO<sub>4</sub> mit konstanter Ionenstärke 0,5), die ursprünglich das Metallion und den (die) Komplexbildner enthalten, im Verlauf fortschreitender Neutralisation mit NaOH simultan gemessen. Zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten und der spezifischen Drehung wurden erstmals in der Polarimetrie angewendet: die graphische Methode nach Fronaeus-Yatsimirskii und die Methode der kleinsten Quadrate. Untersucht wurden bisher die einfachen Komplexe von Cu, Zn, Cd und Ni mit D-Alanin, D-Valin und L-Prolin sowie gemischte Komplexe von Cu mit den genannten Aminosäuren und Glycin, das kein Drehvermögen aufweist.

[\*] Dr. M. R. Pâris und M. Petit-Ramel  
Chaire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
F-69 Villeurbanne, 43 Boulevard du 11 Novembre (Frankreich)

### Spezifische Fragmentierung von Cyclohexadienen

Von A. Rieker [\*]

Aliphatische para-Chinoläther vom Typ (1) zerfallen bei der Pyrolyse, bei der Säurespaltung und im Massenspektrometer in Isobutylene, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol (3) und para-Hydroxy-phenyläther (2) als Hauptprodukte der Reaktion. Aromatische para-Chinoläther der Art (4)



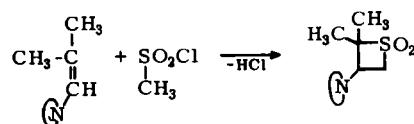
dagegen fragmentieren bei der Pyrolyse in *ortho*-Hydroxydiphenyläther (5) und Isobutylen, bei der Säurespaltung je nach den Bedingungen ebenfalls zu (5) oder zu (6) und im Massenspektrometer in die Radikalkomponenten (7) und (8). Gänzlich anders verläuft die Photolyse von *para*-Chinoliderivaten. So bilden sich aus (1) in Äther (254 nm) die Verbindungen (3), (9), (10) und (11), während die Bestrahlung von (12) zwei stereoisomere Bicyclo[2.1.0]pentan-2-ondervative der wahrscheinlichen Struktur (13) liefert.

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Rieker  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

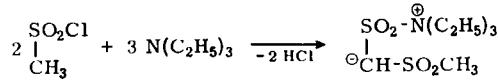
### Über die Bildung von Sulfenen aus aliphatischen Sulfonylchloriden und Trialkylaminen

Von K. Rieth [\*]

*S,S*-Dioxe von Thioaldehyden bilden sich intermediär bei der Einwirkung von tertiären Basen auf primäre Sulfonylchloride. Sie können durch Abfangen mit geeigneten Cycloadditionspartnern (Olefine mit stark polaren Doppelbindungen wie Enamine und Ketenacetale) indirekt nachgewiesen werden. Es entstehen Derivate des Thietan-*S,S*-dioxids.



Die Umsetzungen werden vorzugsweise in Äthern bei Raumtemperatur durchgeführt. Cycloadditionen mit Thioketon-*S,S*-dioxyen aus sekundären Sulfonylchloriden gelingen unter diesen Bedingungen nicht, jedoch glatt in Acetonitril bei -40 °C.



Aus Methansulfonylchlorid und Triäthylamin entsteht Mesylsulfen, das als Triäthylamin-Addukt nachgewiesen wurde. Durch die Methansulfonyl-Gruppe wird das Sulfen so stark aktiviert, daß auch Cycloaddition mit den weniger polaren Vinyläthern eintritt. Der sterische Verlauf der Cycloaddition von Mesylsulfen an *cis*- und *trans*-1-Butoxy-1-butene ist aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ersichtlich.

[\*] Dipl.-Chem. K. Rieth  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

### Tertiäre Oxide mit Rutilstruktur: Systeme mit WO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>

Von W. Rüdorff (Vortr.) und H. Kornelson [\*]

Die Dioxyde VO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> und WO<sub>2</sub> kristallisieren in einer monoklin deformierten Rutil-Struktur. In dieser Struktur haben M-M-Paare in Richtung der c-Achse einen auffallend kurzen M-M-Abstand (Mo-Mo = 2,50 Å). Für direkte Metall-Metall-Bindungen spricht, daß diese Dioxyde nur einen niedrigen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) zeigen. Es wurde nun untersucht, ob

- die monokline Struktur bei Mischkristallbildung der Dioxyde untereinander oder mit TiO<sub>2</sub> erhalten bleibt,
- in den Mischkristallen noch M-M-Bindungen auftreten,
- ein Elektronenübergang (Valenzwechsel) zwischen den Kationen stattfindet.

Im System MoO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub> tritt eine lückenlose Mischkristallreihe mit monokliner Struktur auf. Der TIP bleibt erhalten, d.h. es liegen Mo-Mo, W-W- und Mo-W-Paare vor.

TiO<sub>2</sub> bildet mit WO<sub>2</sub> eine tetragonale Rutil-Phase (Ti<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mit 1 > x > 0,42, in der nach dem magnetischen Verhalten die W-Atome aber noch überwiegend in Paaren vorliegen.

Im System VO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub> dagegen ist für die tetragonale Rutil-Phase (V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> x = 0,95 bis etwa 0,33; bei x < 0,33 geht die Struktur kontinuierlich in die WO<sub>2</sub>-Struktur über. Die Zusammensetzung (V<sub>0,67</sub>W<sub>0,33</sub>)O<sub>2</sub> (=V<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>) hat Trirutil-Struktur mit V<sup>III</sup> und V<sup>VI</sup>; zugleich erreicht die Leitfähigkeit ein Minimum. Diese Verbindung ist ebenso wie die Trirutile Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, (VCr)WO<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> und Cr<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> antiferromagnetisch. Mit dem Übergang Trirutil-Rutil, der durch Einbau von VO<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub> in (V<sub>0,67</sub>W<sub>0,33</sub>)O<sub>2</sub> erreicht wird, nimmt der Paramagnetismus stark zu, weil die magnetisch wirksamen M<sup>3+</sup>-Ionen sich nicht mehr auf benachbarten Plätzen befinden.

[\*] Prof. Dr. W. Rüdorff und Dipl.-Chem. H. Kornelson  
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

### Galvanische Elemente Metall-Nichtmetall

Von J. P. Soulier, D. Bouquet und J. Gauthier (Vortr.) [\*]

Die Reaktion  
Metall + Nichtmetall → Salz ΔH < 0

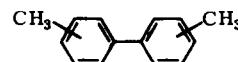
in galvanischen Elementen wurde mit geeigneten Elektrolyten an vielen Elementkombinationen untersucht. Die EMK ist unabhängig von der Konzentration und bis zu einem gewissen Maße auch von der Art des Elektrolyten; sie hängt nur ab vom Löslichkeitsprodukt des entstehenden schwerlöslichen Salzes. EMK-Messungen ermöglichen so die genaue Bestimmung von Löslichkeitsprodukten.

[\*] J. P. Soulier, D. Bouquet und Prof. Dr. J. Gauthier  
Faculté des Sciences, Chimie Propédeutique  
F-69 Villeurbanne, 43 Boulevard de l'Hippodrome  
(Frankreich)

### Organische Synthesen im Plasma von Hochspannungsentladungen

Von H. Suhr [\*]

Werden Dämpfe organischer Verbindungen bei Drucken von einigen Torr durch das Plasma kalter Entladungen geleitet, so finden verschiedenartige Vorgänge statt. Die primär entstehenden Molekülionen können rekombinieren, in kleinere Bruchstücke zerfallen oder mit neutralen Nachbarmolekülen chemische Umsetzungen eingehen. Bei Spannungen von 25–30 V/cm und Drucken von 1–10 Torr überwiegt die Reaktion mit Neutralmolekülen. Das Verhalten einer größeren Anzahl verschiedenartiger Substanzen mit Molekulargewichten von 50 bis 150 wurde in der Glimmentladung untersucht: bei den meisten Verbindungen entstehen Produktgemische, in denen Dimerisierungsprodukte (gebildet aus Molekülionen und Neutralmolekülen) vorherrschen. Aus dem Mengenverhältnis der Isomeren, z.B. bei Toluol,



[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Suhr  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33