

lassen sich Aussagen über die Lebensdauer der Molekülonen und ihr reaktives Verhalten gewinnen. Werden Dämpfe verschiedener Verbindungen gleichzeitig durch das Entladungsröhr geleitet, so geben die Produktverhältnisse Auskunft über die Selektivität der Molekülonen.

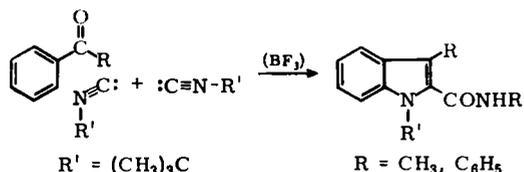
Eine neue Synthese von Indolderivaten

Von B. Zeeh^[*]

Ketone werden durch Lewissäuren wie BF₃ aktiviert (die Polarität der Carbonylgruppe wird stark erhöht) und können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Ist das Nucleophil ein Isocyanid, so wird eine Reihe überraschender Reaktionen gefunden, bei denen sich jeweils zwei Moleküle Isocyanid mit einem Molekül Keton umsetzen. Bei Vorhandensein eines aromatischen Ringes werden Indolderivate gebildet.

Aus aromatischen Ketonen wie Acetophenon oder Benzophenon und tert.-Butyl-isocyanid entstehen 2-Indolcarbonsäure-tert.-butylamide:



Wenn sich der aromatische Substituent in der Isocyanid-Komponente befindet (z.B. Phenylisocyanid), bilden sich hingegen mit aliphatischen Ketonen 2-Indolenin-carbonsäureanilide^[1]. [VB 128]

[*] Dr. B. Zeeh
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] B. Zeeh, *Angew. Chem.* 79, 415 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 453 (1967); *Chem. Ber.* 101, im Druck.

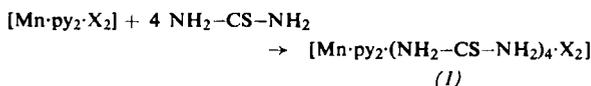
RUNDSCHAU

Aus Säure-Base-Titrationen an Quarzpulvern sowie Pulvern amorpher Kieselgels (Vitrosil) und Flintglases (Teilchengrößen: 20–10, 10–4, 4–2 und 2 μm; Titration in „entionisiertem“ Wasser mit 0,1 N NaOH und HCl bei 20–22 °C innerhalb 10–15 min) zogen S. S. Jørgensen und A.T. Jensen folgende Schlüsse: Beim Quarz (ca. 2,6 saure Gruppen pro 100 Å²) und beim Kieselgel sind die Säure-Base-Eigenschaften praktisch ganz durch die äußere Oberfläche bedingt, d.h. die Protolysekapazität (= Äquivalente verbrauchter Säure oder Base pro 100 g Pulver in einem definierten pH-Bereich) nimmt linear mit der spezifischen Oberfläche zu. Die Titrationen (pH = 3–11) sind S-förmig und können in drei Bereiche gegliedert werden (pH = 3–5, 5–9, 9–11); die flacheren Endbereiche haben die größeren Protolyse- (also Puffer-)kapazitäten und zeigen Hysterese-Effekte. Durch Waschen des Quarzes mit HCl (Entfernen der ca. 0,03 % Fe) wird die Protolysekapazität im sauren Bereich kleiner, im alkalischen größer; durch Waschen mit HF (Entfernen der begrenzt kristallinen Oberfläche) nimmt die Protolysekapazität insgesamt ab. In 1 N NaCl-Lösung ist die alkalische Protolysekapazität größer als in reinem H₂O, und der Pufferbereich liegt bei kleinerem pH-Wert. Zeit- und Hysterese-Effekt sind durch eine der momentanen und reversiblen Acidität überlagerte „latente“ Acidität (Inlösunggehen von Kieselsäure) bedingt. Flintglas hat eine ganz oberhalb pH = 4,5 liegende und ca. zehnfach größere Gesamt-Protolysekapazität, die aber nicht von der spezifischen Oberfläche abhängt; hier müssen also „innere“ protolytisch aktive Oberflächen existieren. / *J. physic. Chem.* 71, 745 (1967) / –Jg. [Rd 785]

As₄(NCH₃)₆ hat Adamantanstruktur. Die von H. Nöth et al. angenommene Struktur dieser von ihnen synthetisierten Verbindung wurde von J. Weiss und W. Eisenhuth durch eine Weissenberg-Aufnahme, 3d-Patterson-Synthese und 3d-Fourier-Synthesen bestätigt. Der R-Wert wird mit 0,153 angegeben. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_{2h}²–P2_{1/n} mit den Gitterkonstanten a = 7,523 Å, b = 16,696 Å, c = 11,907 Å, β = 93,1° und vier Molekeln in der Elementarzelle. Die vier Arsenatome bilden ein Tetraeder (mittlerer Abstand = 3,271 ± 0,007 Å; Kantenlänge des Tetraeders), die sechs Stickstoffatome ein Oktaeder (Kantenlänge 4,110 ± 0,01 Å). Beide sind vollkommen regelmäßig, wohingegen die sechs Kohlenstoffatome der CH₃-Gruppen die Ecken eines stark verzerrten Oktaeders besetzen.

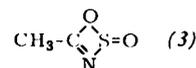
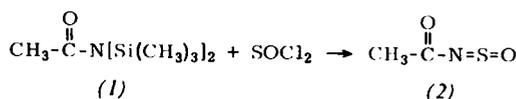
Der mittlere Bindungsabstand Arsen-Stickstoff, 1,867 Å, stimmt mit dem berechneten von 1,87 Å gut überein. / *Z. anorg. allg. Chem.* 350, 9 (1967) / –Sch. [Rd 762]

Neuartige Mangan(II)-Komplexe mit der Koordinationszahl 8 erhielten K. C. Dash und D. V. R. Rao bei der Umsetzung von Dihalogeno-bis-pyridinmangan(II)-Komplexen mit Thioharnstoff in Methanol. (1a): X=Cl, Fp = 177 °C, weiße



Plättchen, die in Alkohol, Nitrobenzol und Aceton löslich sind. Die Verbindung ist in Aceton ein schwacher Elektrolyt, in fester Form paramagnetisch (χ = 17770, μ_{eff} = 6,6 B.M.). (1b): X = Br, Fp = 167 °C, weiße Plättchen mit den gleichen Eigenschaften wie (1a) (χ = 15655, μ_{eff} = 6,1 B.M.). / *Z. anorg. allg. Chem.* 350, 207 (1967) / –Sch. [Rd 765]

N-Thionylacetamid (2), dessen versuchte Darstellung aus Acetamid und SOCl₂ oder durch „Umthionierung“ bislang nur Acetonitril und SO₂ ergab, wurde von O. J. Scherer und R. Schmitt durch Umsetzung von N-(Bis(trimethylsilyl)acetamid (1) mit SOCl₂ in 70 % Ausbeute erhalten. (2), der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Thionyl-carbonsäureamiden, ist eine gelbe Flüssigkeit (Kp = 36 bis 37 °C/11 Torr), unlöslich in Petroläther, gut löslich in Äther, CCl₄, CHCl₃ und CH₂Cl₂, die explosionsartig mit H₂O und Alkoholen reagiert. Eine mögliche Vierring-Struktur (3)



wurde aufgrund der IR-Bande bei 1740 cm⁻¹ (C=O) ausgeschlossen. / *Z. Naturforsch.* 22b, 224 (1967) / –DK. [Rd 760]