

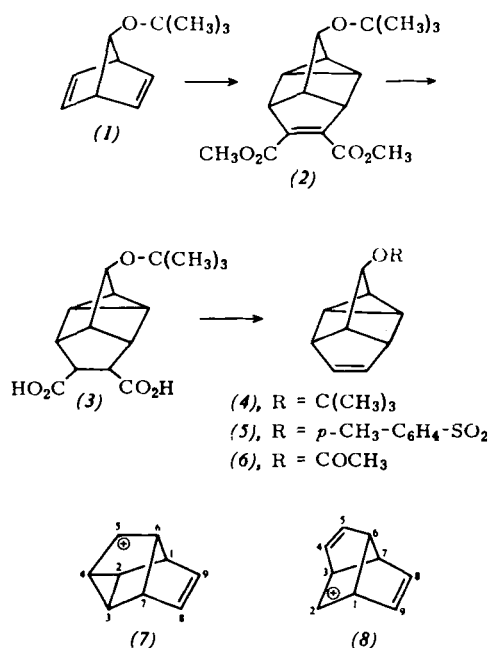
Dichte, Farbindex, Schmelzpunkt, Leerstellenvolumen, Elektronenstrukturfaktor, Suszeptibilität, d-Elektronenlückenkonzentration und Metallionisierungspotential. Anhand dieser Größen wurden einige noch nicht geprüfte Metalloxide als aussichtsreiche Katalysatoren für die CO-Verbrennung ausgewählt.

D. A. Dowden, C. R. Schnell und G. T. Walker (England) (62) zeigten, wie aktive und selektive Katalysatoren für komplizierte Reaktionen durch Anwendung eines Ordnungsschemas gefunden werden können, mit dem ein umfangreiches Erfahrungsmaterial berücksichtigt werden kann, z.B. Katalysatoren für das Dampf-Reformier-Verfahren bei Paraffinen.

[VB 169]

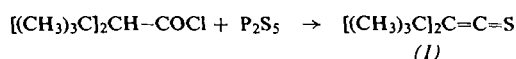
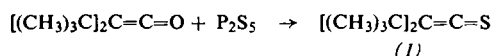
RUNDSCHAU

Das Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-5-yl-Kation (7) lagert sich nicht um, wie P. von R. Schleyer und R. E. Leone fanden. Das Kation tritt bei der Solvolyse des Tosylats (5) auf, das aus 7-Norbornadienyl-tert.-butyläther (1) über die Zwischenstufen (2)–(4) gewonnen wurde. Bei der Solvolyse von [5-D]-(5) in gepufferter CH₃COOH (10% Überschuß an



CH₃COONa, 110 °C, 3 Std.) wurde ausschließlich das [5-D]-Acetat (6) gefunden. Dies Ergebnis überrascht um so mehr, als man sich gut eine Umlagerung von (7) in (8) vorstellen kann und sich das entsprechende gesättigte [8-D]-Kation leicht in das [4-D]-Kation umlagert^[1]. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4164 (1968) / -Kr. [Rd 913]

Di-tert.-butylthioketen (1) und Di-tert.-butylthioketen-S-oxid (2) wurden von E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock dargestellt. (1) bildet sich aus Di-tert.-butylketen oder 2-tert.-Butyl-3,3-dimethylbuttersäurechlorid mit P₂S₅ in Pyridin. (1), ein purpurrotes Öl, das bei 59–60 °C/6 Torr siedet, entstand in 41 bzw. 64% Ausbeute.



(1) dimerisiert oder polymerisiert nicht, wenn es bei Zimmertemperatur gelagert wird. Mit H₂O₂ oder Monoperphthal-säure geht es in das Thioketen-S-oxid [(CH₃)₃C]₂C=C=S=O (2) über, farblose Kristalle vom Fp = 34–35 °C, den ersten Vertreter dieser Substanzklasse. (2) ist etwa so beständig wie aromatische Thioketen-S-oxide. / J. org. Chemistry 33, 2738 (1968) / -Kr. [Rd 914]

[1] P. K. Freeman u. D. M. Balls, Tetrahedron Letters 1967, 437.

Die Zersetzung aromatischer Verbindungen im Brennpunkt eines Laserstrahls studierten R. H. Wiley und P. Veeravagu. Der Impuls (3,5 ± 0,5 J oder 10,0 ± 0,5 J) eines Rubinlasers wurde mit einer Linse auf eine Fläche von etwa 0,8 mm² in der vorher mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Probe fokussiert. Dabei wurden 1–3 mg Probe zersetzt. Die gaschromatographische Analyse der Zersetzungsprodukte ergab hauptsächlich Methan und Acetylen, daneben kleine Mengen Äthan, Äthylen, Propan, Propen, Allen, Diacetylen und Vinylacetylen, dagegen kein Butadien. Außerdem wurden in einzelnen Fällen Wasserstoff und Kohlenmonoxid nachgewiesen. Bei polycyclischen Aromaten (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Biphenyl) wurde ein niedriges Verhältnis von Methan zu Acetylen (4:85) gefunden, bei monocyclischen (Toluol, Xylol, Mesitylen) ein höheres (40:10). Mehrere Befunde deuten darauf hin, daß in der Reaktionszone plasmaähnliche Verhältnisse mit angeregten Kohlenstoffatomen herrschen, z.B. die Bildung großer Mengen Acetylen aus ganz verschiedenen Substanzen und die weitgehende Unabhängigkeit der Produktverteilung bei Zersetzung in Anwesenheit von Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff. / J. phys. Chem. 72, 2417 (1968) / -Hz. [Rd 922]

Die Übertragung von Elektronenanregungsenergie von einem komplexen Kation [Hexaharnstoffchrom(III)] auf ein Anion [Hexacyanochromat(III)] beobachteten H. Gausmann und H. L. Schläfer. Bestrahlt man die Verbindung [Cr(ur)₆][Cr(CN)₆]·3 H₂O (1) [(ur)=CO(NH₂)₂] mit Licht einer Wellenlänge, die praktisch nur vom Kation absorbiert wird (z.B. 436 nm), so wird die für das Anion charakteristische Phosphoreszenz bei 800–880 nm emittiert (bei ca. 77 °K). Die für das Kation charakteristische Emission bei 700–760 nm ist nicht nachzuweisen. Da das Absorptionsspektrum von (1) sich von den überlagerten Spektren von K₃[Cr(CN)₆] und [Cr(ur)₆]Cl₃ praktisch nicht unterscheidet, besteht in (1) nur eine sehr schwache Kopplung zwischen den beiden Chrom(III)-Zentren. In diesem Fall kann man den Weg der Elektronenanregungsenergie verfolgen: sie wird vom Kation absorbiert (angeregter Zustand, bezogen auf oktaedrische Symmetrie, ⁴T_{1g}) und geht strahlungslos in den tiefsten angeregten Zustand des Gesamtsystems über, den ²E_g-Zustand des Anions, von wo aus sie als Phosphoreszenz emittiert wird. / J. chem. Physics 48, 4056 (1968) / -Hz. [Rd 923]

Stark exotherme Lösungswärmen von Palladium in geschmolzenem Zinn finden J. R. Guadagno und M. J. Pool; dies deutet auf die Bildung einer Verbindung auch im flüssigen Zustand. Die partielle Lösungswärme von Pd ändert sich im Konzentrationsbereich von reinem Zinn bis zur Löslichkeitsgrenze nicht meßbar (ca. 26 kcal/g-Atom Pd); sie unterscheidet sich damit nur wenig von den Bildungswärmen der bekannten festen Pd-Sn-Verbindungen PdSn (–28,84 kcal/g-Atom Pd), PdSn₂ (–31,35) und PdSn₄ (–33,85). Daraus kann man auf ähnliche Bindungsverhältnisse und auf eine Koordination eines Pd-Atoms mit je vier Zinn-Nachbarn auch im flüssigen Zustand schließen. Aus Dichtemessungen an einer flüssigen Legierung von 4% Pd in Sn läßt sich abschätzen, daß ein tetraedrisches PdSn₄-Molekül einen Pd-Sn-Abstand hat, der von den in den festen intermetallischen Verbindungen gemessenen kaum verschieden ist. / J. phys. Chemistry 72, 2535 (1968) / -Hz. [Rd 924]