

Die Meßergebnisse zeigen, daß eine Mischungslücke auftritt, die bis in den technisch interessanten Bereich oberhalb 1500 atm hineinragt. Die Entmischungskurven haben bei konstanter Temperatur einen oberen kritischen Entmischungspunkt, oberhalb dessen Polyäthylen und Äthylen in allen Verhältnissen mischbar sind. Dieser kritische Entmischungspunkt verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Drucken und höheren Polymerkonzentrationen. Jedoch sind dieser Verschiebung Grenzen gesetzt, weil sich Polyäthylen und Äthylen bei zu hoher Temperatur zersetzen, während das Polymere bei zu niedriger Temperatur kristallisiert. Eine Abhängigkeit der Entmischungskurven vom mittleren Molekulargewicht konnte im untersuchten Bereich nicht nachgewiesen werden.

[*] Doz. Dr. R. Steiner und Dipl.-Ing. K. Horlé
Institut für Chemische Technologie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße

[1] G. Schneider, Z. physik. Chem. N.F. 37, 333 (1963); R. Steiner u. E. Schadow, *ibid.* 63, 297 (1969).

[2] P. Ehrlich, J. Polymer Sci. 73, 131 (1963).

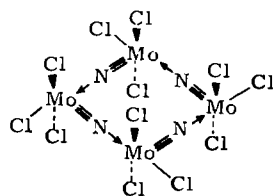
[3] R. Steiner u. J. W. Thies, Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 92, 665 (1968).

Die Kristallstruktur von Molybdäntrichlorid, MoNCl_3

Von J. Strähle^[*]

Molybdäntrichlorid kristallisiert triklin (Raumgruppe $P1$) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten: $a = 9.14$, $b = 7.67$, $c = 8.15$ Å, $\alpha = 108.8^\circ$, $\beta = 99.3^\circ$ und $\gamma = 108.6^\circ$. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fouriersynthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 5.8 % verfeinert (1600 Reflexe, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung).

In der Kristallstruktur liegen MoNCl_3 -Moleküle vor, die allerdings über Stickstoffbrücken zu Tetrameren stark assoziiert sind. Die Tetrameren ihrerseits sind über Chlorbrücken lose verknüpft und bilden gewellte Schichten parallel zu (010). Jedes Mo-Atom ist derart von vier Cl- und zwei N-Atomen umgeben, daß ein stark deformiertes Oktaeder entsteht. Durch die streng genommen symmetrieloosen Einzelmoleküle verläuft eine Pseudospiegelebene, auf der ein Cl-, sowie das Mo- und das N-Atom liegen. Die vier Moleküle der Elementarzelle sind so zur tetrameren Einheit assoziiert, daß näherungsweise die Punktsymmetrie $4/m$ erreicht wird (Pseudospiegelebene m parallel zu $(03\bar{1})$). Die Mo-Atome bilden nahezu ein Quadrat, auf dessen Kanten die N-Atome angeordnet sind.



Atomkoordinaten von MoNCl_3 .

Atom	x	y	z
Mo (1)	0.2257	0.5164	0.5555
Mo (2)	0.3640	0.3624	0.1337
Cl (1)	0.1179	0.1755	0.4546
Cl (2)	0.0619	0.5840	0.7349
Cl (3)	0.2996	0.8110	0.5188
Cl (4)	0.3393	0.0484	0.1021
Cl (5)	0.1345	0.2741	-0.0788
Cl (6)	0.4909	0.6928	0.1490
N (1)	0.3900	0.5649	0.7082
N (2)	0.3070	0.4320	0.3210

Winkel: $\text{Mo}(1)-\text{N}(1)-\text{Mo}(2') = 167.3^\circ$, $\text{Mo}(2)-\text{N}(2)-\text{Mo}(1) = 178.1^\circ$.

Mo-N-Abstände: $\text{Mo}(1)-\text{N}(1) = 1.64$ Å, $\text{N}(1)-\text{Mo}(2') = 2.20$ Å, $\text{Mo}(2)-\text{N}(2) = 1.67$ Å, $\text{N}(2)-\text{Mo}(1) = 2.14$ Å.

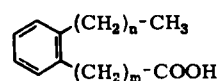
Diese Daten sprechen für das abgebildete Bindungsschema in der tetrameren Einheit.

[*] Dr. J. Strähle
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

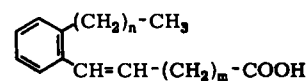
Metallkatalysierte Aromatisierung ungesättigter C_{18} -Carbonsäuren

Von H. J. Strauß (Vortr.), W. R. Eckert und
J. D. von Mikusch^[*]

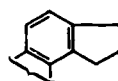
Beim Erhitzen ungesättigter Fettsäuren mit Edelmetallkatalysatoren werden aromatische Fettsäuren gebildet, wie am Beispiel der Methylester von Leinölfettsäuren, Holzölfettsäuren, Linolsäure, Öl- und Elaidinsäure gezeigt wird. Die aufgrund der Nichtbildung eines Harnstoffaddukts isolierten aromatischen Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus den 11 Isomeren (1) mit $n = 0-10$; daneben werden die Isomeren (2) und (3) beobachtet.



(1), $n + m = 10$



(2), $n + m = 8$



$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ oder C_2H_5

$\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ oder $(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

(3), R^1 und R^2

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde an den Methylestern der Leinölfettsäuren sowie der Ölsäure mit Pd/C als Katalysator bei 270°C untersucht. Zunächst treten sehr rasch *cis-trans*-Isomerisierungen sowie Verschiebungen von Doppelbindungen ein, wie durch IR- und UV-Spektroskopie sowie Oxidation der ungesättigten geradkettigen Carbonsäuren nachgewiesen wird. Bei der Aromatisierung selbst wird der freiwerdende Wasserstoff durch die ungesättigten C_{18} -Carbonsäuren aufgenommen. Aus den mehrfach ungesättigten Säuren entstehen zunächst aromatische Fettsäuren und Octadecensäuren; außerdem treten aromatische Carbonsäuren der Struktur (2) auf. Die Monoencarbonsäuren disproportionieren bei 270°C anschließend ebenfalls zu aromatischen Fettsäuren und Stearinsäure. Wird die Aromatisierung bei 180°C durchgeführt, so werden die Monoensäuren als stabile Endprodukte erhalten.

[*] Dr. H. J. Strauß, Dr. W. R. Eckert und Dr. J. D. von Mikusch
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Amide durch Claisen-Umlagerung von Keten-O,N-acetalen; Stereochemie

Von W. Sucrow (Vortr.) und B. Girgensohn^[*]

Kürzlich haben wir die von Eschenmoser^[1] untersuchte Umlagerung der Allyl-keten-O,N-acetale bei der Synthese des Santolinatriens^[2] auf Methylketen-O,N-acetal übertragen. Dabei entsteht überwiegend eines der beiden Epimeren von (1), $\text{R} = (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}$.

Mit 2-Buten-1-ol als Modell ($\text{R} = \text{CH}_3$) läßt sich zeigen, daß die Umlagerung stereoselektiv abläuft; *trans*-Butenol gibt überwiegend (ca. 85 %) *erythro*-(1), *cis*-Butenol überwiegend