

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

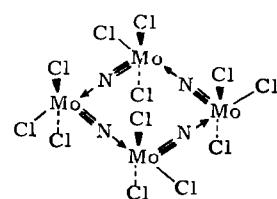
- [1] G. Schneider, Z. physik. Chem. N.F. 37, 333 (1963); R. Steiner u. E. Schadow, ibid. 63, 297 (1969).  
[2] P. Ehrlich, J. Polymer Sci. 73, 131 (1963).  
[3] R. Steiner u. J. W. Thies, Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 92, 665 (1968).

### Die Kristallstruktur von Molybdänitridtrichlorid, $\text{MoNCl}_3$

Von J. Strähle<sup>1,\*</sup>

Molybdänitridtrichlorid kristallisiert triklin (Raumgruppe P1) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten:  $a = 9.14$ ,  $b = 7.67$ ,  $c = 8.15 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.8^\circ$ ,  $\beta = 99.3^\circ$  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, MoK $\alpha$ -Strahlung).

In der Kristallstruktur liegen  $\text{MoNCl}_3$ -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 symmetrielosen Einzelmoleküle verläuft eine Pseudospiegellebene, 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 (Pseudospiegellebene m parallel zu (031̄)). Die Mo-Atome bilden nahezu ein Quadrat, auf dessen Kanten die N-Atome angeordnet sind.



Atomkoordinaten von  $\text{MoNCl}_3$ .

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

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

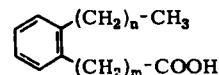
[\*] Dr. J. Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

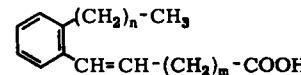
### Metallkatalysierte Aromatisierung ungesättigter $\text{C}_{18}$ -Carbonsäuren

Von H. J. Strauß (Vortr.), W. R. Eckert und  
J. D. von Mikusch<sup>[\*]</sup>

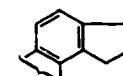
Beim Erhitzen ungesättigter Fettsäuren mit Edelmetallkatalysatoren werden aromatische Fettsäuren gebildet, wie am Beispiel der Methylester von Leinölfettsäuren, Holzfettsäuren, Linolsäure, Öl- und Elaidinsäure gezeigt wird. Die aufgrund der Nichtbildung eines Harnstoffaddukts isolierten aromatischen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



(1),  $n + m = 10$



(2),  $n + m = 8$



$R^1 = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 $R^2 = (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  oder  $(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

(3),  $R^1$  und  $R^2$

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde an den Methyl estern der Leinölfettsäuren sowie der Ölsäure mit Pd/C als Katalysator bei  $270^\circ\text{C}$  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  $\text{C}_{18}$ -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  $270^\circ\text{C}$  anschließend ebenfalls zu aromatischen Fettsäuren und Stearinäure. Wird die Aromatisierung bei  $180^\circ\text{C}$  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. Giringsohn<sup>[\*]</sup>

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

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