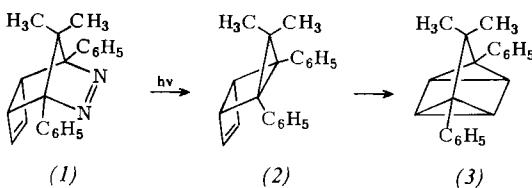


Durch eine neuartige Umlagerung konnten L. A. Paquette und L. M. Leichter vom *trans*-Tricyclo[4.1.0.0^{2,5}]hept-3-en-System (2) zu einem Quadricyclan-Derivat (3) gelangen. Die Reaktion ist als intramolekularer Einfang eines 1,3-Diradikals durch einen Cyclobutenring aufzufassen. Bei der Reaktion von Cyclobutadien (in situ aus seinem Komplex mit Tricarbonyleisen freigesetzt) und 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol entsteht das Addukt (1), das bei Belichtung



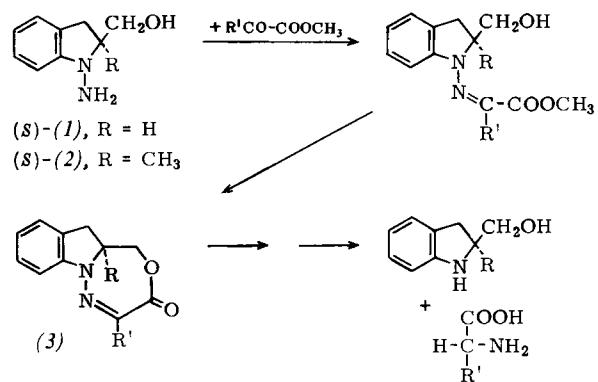
quantitativ in (2) übergeht. Durch 4 Std. langes Erwärmen in Tetrachloräthylen auf 100 °C wird quantitativ (3) erhalten. Diese Reaktion kann praktisch nur über ein Diradikal verlaufen. (3) ist bei 130 °C auch direkt aus (1) zugänglich. / J. Amer. chem. Soc. 92, 1765 (1970) / —Kr. [Rd 218]

Diffusionskoeffizienten von Alkaliatomen in Flammen messen A. F. Ashton und A. N. Hayhurst mit einem neuen Verfahren. Eine „punktformige“ Metalldampfquelle wird auf folgende Weise hergestellt: Das die Flamme aufbauende Gasgemisch ($H_2 + O_2 + N_2$ unter Atmosphärendruck) wird durch ein Bündel aus 270 dünnen Röhren geführt; durch eine gleichartige Röhre im Zentrum des Bündels wird eine zum Aerosol zerstäubte Metallsalzlösung zugeführt. Die Intensität der an mehreren Stellen in der Flamme emittierten Resonanzlinie des Metalls dient als Konzentrationsmaß. Die Diffusionskoeffizienten von Natriumatomen wurden bei Flammentemperaturen von 1920–2520 °K mit einer Genauigkeit von $\pm 7\%$ gemessen; sie liegen um $10^{-3} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, steigen proportional zu T^n mit $n = 2.1\text{--}2.2$ und sind in fetten Flammen größer als in stöchiometrischen. Darüber hinaus wurde in den heißesten Flammen auch die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Ionisation von Natriumatomen ermittelt: in einer stöchiometrischen Flamme bei 2520 °K 105 s⁻¹, in einer Flamme mit $H_2 : O_2 = 2.5 : 1$ bei 2480 °K 58 s⁻¹. / Trans. Faraday Soc. 66, 824, 833 (1970) / —Hz. [Rd 207]

Der Photochemie des altbekannten Uranyloxalat-Aktinometers widmeten L. J. Heidt, G. W. Tregay und F. A. Middleton jr. eine gründliche Untersuchung. Für Lösungen mit mindestens 10^{-3} mol/l Uranylionen und einem Oxalat : Uranyl-Verhältnis von mindestens 2 : 1 beträgt die Quantenausbeute des Oxalatverbrauchs bei 208 bis 436 nm 0.6 ($\pm 3\%$). Diese Quantenausbeute ist zwischen den Anfangs-pH-Werten 1 und 5 konstant; außerhalb dieses Bereichs wird sie kleiner. Die Photolyse verbraucht stets Wasserstoffionen. Pro mol verbrauchten Oxalats entsteht etwa 1 mol CO₂, das je nach pH-Wert teilweise in der Lösung verbleibt. Die Quantenausbeute der CO-Bildung beträgt bei pH = 0 etwa 1; sie fällt mit steigendem pH rasch ab und bei pH = 6 ist kein CO mehr zu finden. Die Ausbeute an Uran(IV) steigt mit dem pH-Wert bis zu maximal 10% vom verbrauchten Oxalat. Zur Interpretation der Ergebnisse wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Durch Lichtabsorption wird ein Elektron vom Oxalat zum Uran übertragen; im ersten Schritt entstehen Uran(V) und ein mol CO₂. Aus dem UV-Zwischenprodukt bildet sich mit einem Proton vom Wasser ein „heißen“ Uranylformiatkomplex, der bei niedrigem pH-Wert CO freisetzt. Bei höherem pH-Wert erscheint das Formiat unverändert. Als Nebenreaktion kann das Uran(V)-Zwischenprodukt zu Uran(VI) und Uran(IV) disproportionieren. / J. physic. Chem. 74, 1876 (1970) / —Hz. [Rd 208]

Die Kinetik der Oxidation von Eisencarbiden untersuchten J. Freel, B. R. Wheeler und A. K. Galwey. Ausgangssubstanzen waren ein Zementit mit kleiner Oberfläche und relativ wenig freiem Kohlenstoff, hergestellt durch Kohlenwasserstoffbehandlung von reduziertem Magnetit bei 350 °C; ein Zementit mit großer Oberfläche und starkem Kohlenstoffüberschuss, durch thermischen Abbau von basischem Eisenmellit hat erhalten, sowie ein durch Reaktion von Eisen mit CO und H₂ hergestelltes Präparat aus 76% Fe₅C₂, 8% Fe₃O₄ und 9% freiem Kohlenstoff neben Katalysatorresten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde anhand der Kohlendioxidentwicklung verfolgt; die Aktivierungsenergien der Oxidation aller drei Präparate waren innerhalb der Fehlergrenzen gleich (102 kJ mol⁻¹ bei 240–500 °C). Freier und Carbiddkohlenstoff wurden gleichermaßen zu CO₂ oxidiert, das Eisen bildet primär stets Fe₃O₄, erst später tritt Fe₂O₃ auf. Demnach verläuft die Oxidation ebenso wie die von metallischem Eisen: Geschwindigkeitsbestimmend ist die Kationendiffusion durch die Grenzschicht zwischen metallischer Phase (Metall oder Carbid) und dem Primärprodukt Fe₃O₄. / Trans. Faraday Soc. 66, 1015 (1970) / —Hz. [Rd 204]

Einen neuen Weg zur asymmetrischen Synthese von α -Aminosäuren mit den chiralen N-Amino-2-hydroxymethylindolininen (S)-(1) und (S)-(2) beschreiben E. J. Corey, R. J. McCaully und H. S. Sachdev. (1) und (2) werden mit α -Ketosäuren zu den chiralen Tricyclen (3) kondensiert. Nach Reduktion der



C=N-Einheit von (3) und Hydrolyse der N—N-Bindung sowie Esterhydrolyse lassen sich die optisch aktiven Aminosäuren isolieren. D-Alanin und D- α -Aminobutyrsäure wurden aus Brenztraubensäure bzw. α -Ketobutyrsäure in 80 bzw. 90% Reinheit dargestellt. / J. Amer. chem. Soc. 92, 2476 (1970) / —Ma. [Rd 214]

Strahlenschäden in NH₄HF₂- und NaHF₂-Kristallen nach Bestrahlung mit 1 MeV-Elektronen bei 77 °K untersuchten L. J. Vande Kieft und O. R. Gilliam anhand der optischen und ESR-Spektren. Die Kristalle färben sich bei der Bestrahlung blaugrün; die auftretenden paramagnetischen Resonanzen lassen sich auf F₂⁻-Ionen an Anionenplätzen zurückführen. Diese F₂⁻-Ionen entstehen durch Verschiebung von H-Atomen aus ihrer Normalposition in den linearen HF₂⁻-Ionen. Nur in NH₄HF₂ konnten die verschobenen H-Atome selbst nachgewiesen werden. Wie für einen Rekombinationsvorgang zu erwarten, folgt die Ausheilkinetik der zweiten Ordnung. An bestimmten Gitterplätzen von NH₄HF₂ erscheinen die F₂⁻-Ionen gegenüber der Orientierung der ursprünglichen HF₂⁻-Ionen gedreht. Man kann das durch eine schwächere N . . H . . F-Bindung zum F₂⁻-Ion erklären, da die F₂⁻-Ionen kürzer sind und daher der N—H—F-Abstand größer ist als im heilen Kristall. / Physic. Rev. [3] B1, 2015 (1970) / —Hz. [Rd 210]