

Porphin unterscheidet, davon abhängt, ob das komplexierte Metall seine Wertigkeit ändern kann. Dabei nehmen die Chinolinkomplexe wie erwartet eine Mittelstellung zwischen den Komplexen von Porphinderivaten und Pentandion ein. Bei komplizierter gebauten Porphyrinen und Chlorinen kann sich das Fragmentierungsmuster der unkomplexierten Verbindung

von dem der Komplex weitgehend unterscheiden, was auf unterschiedliche Atomabstände sowie veränderte sterische Verhältnisse in der übervölkerten Molekülebene zurückzuführen ist.

[GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 24. September 1970]
[VB 260]

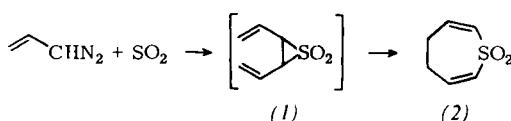
RUNDSCHAU

Das Schwingungsspektrum von adsorbiertem SO_2 teilen M. A. K. Phillips und R. C. Seymour mit. Die IR-Spektren im langwelligen Gebiet wurden durch Fourieranalyse von Interferogrammen erhalten. Zunächst wurden CsCl-Filme durch Aufdampfen von CsCl auf Polyäthylenscheiben bei -196°C und anschließendes Tempern bei -78°C hergestellt. Die spezifischen Oberflächen dieser Filme lagen über $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei der Adsorption von SO_2 bei 0.1 Torr erscheint eine breite Absorptionsbande mit Schwerpunkt bei 220 cm^{-1} , deren Intensität mit steigendem SO_2 -Druck zunimmt. Bei 1 Torr tritt eine neue Bande bei 308 cm^{-1} auf; beim Abpumpen verschwindet die Bande bei 220 cm^{-1} rasch, während zum Löschen der Bande bei 308 cm^{-1} mehrstündigiges Pumpen erforderlich ist. Die Autoren ordnen die Bande bei 220 cm^{-1} der Schwingung von physikalisch adsorbiertem SO_2 senkrecht zur Oberfläche zu; die Bande bei 308 cm^{-1} wird einem chemisorbierten Zustand zugeschrieben, der sich durch Wechselwirkung des SO_2 mit Ionen in der Oberfläche bildet. / Chem. Phys. Lett. 6, 553 (1970) / -Hz.
[Rd 261]

Über den Gasgehalt von Salzen des deutschen Zechsteins berichten H. D. Freyer und K. Wagener. Proben von Sylvinit, Halit und Kieserit wurden untersucht; der Gesamtgasgehalt lag jeweils in der Größenordnung $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ unter Normalbedingungen. Beim Vergleich verschiedener Aufschlußmethoden (Mahlen, Lösen, Schmelzen) zeigt sich, daß die Gase molekulardispers im Gitter vorliegen. Vermutlich haben sie zur Zeit der Bildung des Salzlagers im Gleichgewicht mit den Komponenten der Salzlösung gestanden. Demnach können die Gasanalysen Auskunft über die Zusammensetzung der Atmosphäre zur Zeit der Ablagerung geben. Es wurden massenspektrometrische Gasanalysen auf N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , CH_4 , H_2 und zuweilen H_2S durchgeführt. / Z. Naturforsch. 25a, 1427 (1970) / -Hz.
[Rd 269]

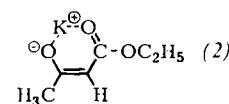
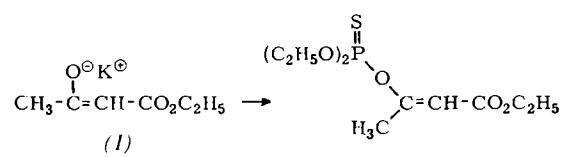
Das ESR-Spektrum von Di-tert.-butylnitroxid in Emulsionen aus Wasser und Fett (Kokosnussöl) untersuchten B. L. Bales und M. E. Baur. Es wurden deutlich verschiedene Resonanzen für das Radikal in Wasser- und in Fettumgebung gefunden. Aus den Intensitäten der jeweiligen Spektrallinien wurde der Verteilungskoeffizient des Radikals zwischen wässriger Phase und Fettphase ermittelt. Er ändert sich bei hoher Fettkonzentration, was durch Störung der Wasserstruktur in der näheren Umgebung der Ölträpfchen zu erklären ist. Diese Arbeit sollte an einem relativ einfachen Beispiel die Möglichkeit überprüfen, in biologische Strukturen „Spinsonden“ einzuführen und aus dem ESR-Spektrum des Sondenmoleküls (Anisotropie, Linienverbreitung) Schlüsse auf die Eigenschaften der Umgebung zu ziehen. / Chem. Phys. Lett. 7, 341 (1970) / -Hz.
[Rd 270]

4,5-Dihydrothiepin-1,1-dioxid (2) stellte W. L. Mock aus 3-Diazopropan und Schwefeldioxid dar. (2), $\text{Fp} = 111.5\text{--}112.5^\circ\text{C}$, bildet sich möglicherweise über das *cis*-Divinylthiiran-1,1-dioxid (1), das unter Cope-Umlagerung



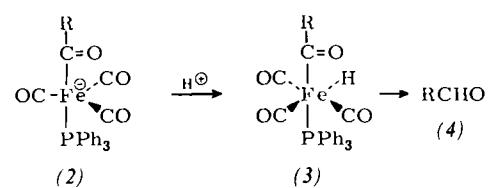
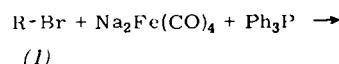
weiterreagiert. (2) isomerisiert beim Rückflußheizen in Benzol/Triäthylamin quantitativ zum 2,7-Dihydrothiepin-1,1-dioxid. / Chem. Commun. 1970, 1254 / -Ee.
[Rd 271]

Die Struktur von Carbanionen, speziell die Frage, welche Faktoren die Geometrie der Produkte bei Reaktionen am Sauerstoff von Enolat-Ionen bestimmen, untersuchten B. Miller, H. Margulies, T. Drabb, Jr., und R. Wayne. Bei der *O*-Phosphorylierung des Kaliumenolats (1) beispielsweise entstanden in nicht-polaren Lösungsmitteln vorzugsweise die *cis*-, in pola-



ren Lösungsmitteln vorzugsweise die *trans*-Isomeren (in Benzol: *cis/trans* = 40 : 1, in DMSO: 1 : 9). Die Autoren führen die Bildung der *cis*-Isomeren auf eine Reaktion über Chelat-Zwischenstufen wie (2) zurück, während sie annehmen, daß die *trans*-Isomeren über „freie“ Anionen entstehen, in denen die normale Abstoßung der polaren Gruppen den Ausschlag gibt. / Tetrahedron Lett. 1970, 3801, 3805 / -Kr.
[Rd 272]

Die Umwandlung von Alkylbromiden in Aldehyde gelang M. P. Cooke, Jr., mit Dinatrium-tetracarbonylferrat(-II), das aus Natriumamalgam und Pentacarbonyleisen in THF erzeugt wird. Zusatz von Triphenylphosphin macht das Reagens gebrauchsfertig. Nach Zugabe des Alkylbromids (1) und mehrstündigem Rühren wird der Ansatz mit Eisessig zersetzt. Für



die Reaktion zu den um ein C-Atom reichereren Aldehyden (4) werden u. a. die Zwischenstufen (2) und (3) vorgeschlagen. Beispiele: (4), $\text{R} = \text{n-C}_9\text{H}_{19}$ (Ausbeute 91%); $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$ (86%); $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ (81%); $\text{n-C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}(\text{CH}_3)$ (50%). / J. Amer. Chem. Soc. 92, 6080 (1970) / -Ee.
[Rd 274]