

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 Komplexe weitgehend unterscheiden, was auf unterschiedliche Atomabstände sowie veränderte sterische Verhältnisse in der überfüllten Molekülebene zurückzuführen ist.

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

[VB 260]

RUNDSCHAU

Das Schwingungsspektrum von adsorbiertem SO₂ 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 m² g. Bei der Adsorption von SO₂ bei 0.1 Torr erscheint eine breite Absorptionsbande mit Schwerpunkt bei 220 cm⁻¹, deren Intensität mit steigendem SO₂-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 Lösen der Bande bei 308 cm⁻¹ mehrstündiges Pumpen erforderlich ist. Die Autoren ordnen die Bande bei 220 cm⁻¹ der Schwingung von physikalisch adsorbiertem SO₂ senkrecht zur Oberfläche zu; die Bande bei 308 cm⁻¹ wird einem chemisorbierten Zustand zugeschrieben, der sich durch Wechselwirkung des SO₂ mit Ionen in der Oberfläche bildet. / Chem. Phys. Lett. 6, 553 (1970) / -Hz.

[Rd 261]

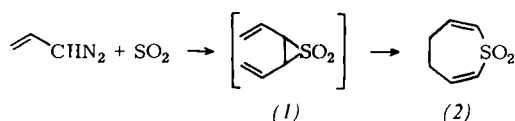
Über den Gasgehalt von Salzen des deutschen Zechsteins berichten H. D. Freyer und K. Wägenar. Proben von Sylvinit, Halit und Kieserit wurden untersucht; der Gesamtgasgehalt lag jeweils in der Größenordnung 10⁻³ cm³/g unter Normalbedingungen. Beim Vergleich verschiedener Aufschlußmethoden (Mahlen, Lösen, Schmelzen) zeigt sich, daß die Gase molekular dispers 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 N₂, O₂, Ar, CO₂, CH₄, H₂ und zuweilen H₂S 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 Öltröpfchen 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, Linienverbreiterung) Schlüsse auf die Eigenschaften der Umgebung zu ziehen. / Chem. Phys. Lett. 7, 341 (1970) / -Hz.

[Rd 270]

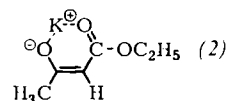
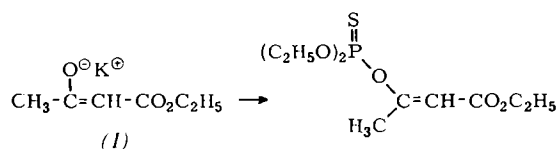
4,5-Dihydrothiepin-1,1-dioxid (2) stellte W. L. Mock aus 3-Diazopropen und Schwefeldioxid dar. (2), Fp = 111.5–112.5° C, bildet sich möglicherweise über das cis-Divinylthiiran-1,1-dioxid (1), das unter Cope-Umlagerung



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

[Rd 271]

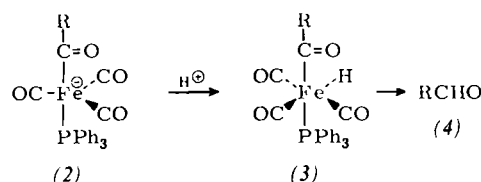
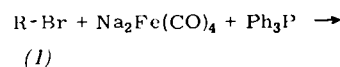
Die Struktur von Carbanionen, speziell die Frage, welche Faktoren die Geometrie der Produkte bei Reaktionen am Sauerstoff von Enolat-Ionen bestimmen, untersuchten B. Miller, H. Margulies, T. Drabb, Jr., und R. Wayne. Bei der O-Phosphorylierung des Kaliumenolats (1) beispielsweise entstanden in nicht-polaren 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 Pentacarbonylisen 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 reicheren Aldehyden (4) werden u. a. die Zwischenstufen (2) und (3) vorgeschlagen. Beispiele: (4), R = n-C₉H₁₉ (Ausbeute 91%); C₆H₅(CH₂)₂ (86%); (CH₃)₂C=CH(CH₂)₂ (81%); n-C₆H₁₃-CH(CH₃) (50%). / J. Amer. Chem. Soc. 92, 6080 (1970) / -Ee.

[Rd 274]