

Eine solche Möglichkeit ist gegeben, wenn man das zwischenmolekulare Potential für Abstände $r \leq r_{\min}$ (links vom Potentialminimum) durch ein anderes n-6-Potential beschreibt, als für Abstände $r \geq r_{\min}$. So lassen sich z. B. die vorhandenen Daten für den Virialkoeffizienten und die Viskosität von Argon mit einem 11-6/24-6-Potential (d. h. $\varphi(r) = 11\text{-}6\text{-Potential}$ für $r \leq r_{\min}$, $\varphi(r) = 24\text{-}6\text{-Potential}$ für $r \geq r_{\min}$) im Rahmen der Fehlergrenzen beschreiben. Die Tabelle zeigt die gefundenen Potentialparameter im Vergleich mit den in den letzten Jahren für Argon von anderen Autoren diskutierten Werten. Es erscheint danach sicher, daß das zwischenmolekulare Potential von Argon eine

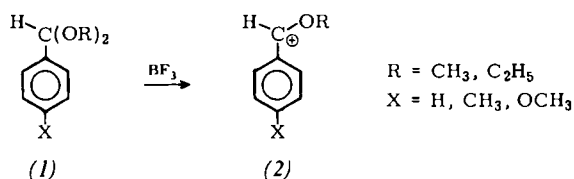
tiefer Mulde und einen steileren Verlauf des Anziehungsteils hat als das 12-6-Potential. Aus Molekularstrahlmessungen ermittelt man r_{\min} zu $3.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ und ϵ/k zu $147 \pm 3^\circ \text{K}^{[4]}$.

[Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft, am 12. Januar 1971 in Heidelberg] [VB 293]

- [1] M. Klein u. H. J. M. Hanley, J. Chem. Phys. 53, 4722 (1970).
- [2] J. A. Barker u. A. Pompe, Austral. J. Chem. 21, 1683 (1968).
- [3] J. H. Dymond u. B. J. Alder, J. Chem. Phys. 51, 309 (1969).
- [4] M. Cavallini, G. Gallinaro, L. Meneghetti, G. Scoles u. U. Valbusa, Chem. Phys. Lett. 7, 303 (1970).

RUNDSCHAU

Stabile Arylalkoxycarbonium-Ionen konnten M. Rabino-vitz und D. Bruck direkt beobachten. Beim Behandeln einer Lösung der Acetale vom Typ (1) in CDCl_3 bei Raumtemperatur mit BF_3 bildet sich eine beständige, tieffarbige, klare Lösung. Die ionische Natur des gelösten Produktes (2) wurde NMR-spektroskopisch bewiesen.



Die Ladungsdelokalisation trägt beträchtlich zur Stabilisierung des Carbonium-Ions bei. / Tetrahedron Lett. 1971, 245 / -Kr.

[Rd 345]

Über das Ferrat(VI)-Ion als neues selektives Oxidationsmittel berichten R. J. Audette, J. W. Quail und P. J. Smith. K_2FeO_4 oxidiert primäre Alkohole und Amine sowie sekundäre Alkohole bei Raumtemperatur schnell zu Aldehyden bzw. Ketonen. Doppel- und Dreifachbindungen, Aldehydgruppen, tertiäre Alkohol- und Amin-Funktionen werden nicht angegriffen. Die Reaktion muß in wasserhaltigem, stark basischem Milieu durchgeführt werden. Die Ausbeuten sind mäßig bis gut; Nebenprodukte treten nicht auf. Die Bildung der Aldehyde aus den primären Aminen wurde über intermediär erzeugte Imine und deren Hydrolyse erklärt. / Tetrahedron Lett. 1971, 279 / -Kr.

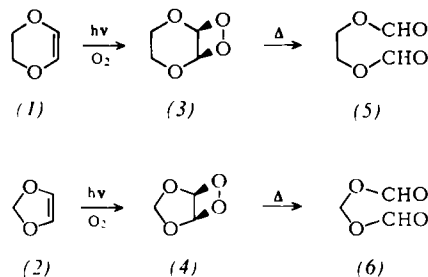
[Rd 342]

Silylammonium-Verbindungen erhielten R. E. Highsmith, J. R. Bergerud und A. G. MacDiarmid. Während bei Behandlung von Silylaminen mit Protonensäuren gewöhnlich die Si-N-Bindung gespalten wird, gelingt mit $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ unterhalb 0°C die Protonierung der Aminogruppe. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde dabei zu $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^-$ (1) bzw. dem Tetracarbonylcobaltat (2) umgesetzt. Diese Verbindung konnte auch aus $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ erhalten werden. (1) sublimiert bei ca. 80°C im Vakuum.

(2) zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur unter Dunkelfärbung. / Chem. Commun. 1971, 48 / -Ee.

[Rd 346]

Die Bildung stabiler bicyclischer Dioxetane bei der Addition von Singulett-Sauerstoff an 2,3-Dihydro-1,4-dioxin (1) und 1,3-Dioxol (2) beobachtete A. P. Schaap. (1) und (2) werden photooxidativ (bei -78°C in Gegenwart eines Sensibilisators) zu Äthylendiformiat (5) bzw. Methylendiformiat (6) aufgespalten. Hierbei lassen sich NMR-spektroskopisch als Zwischenstufen die bicyclischen Di-



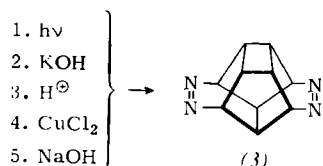
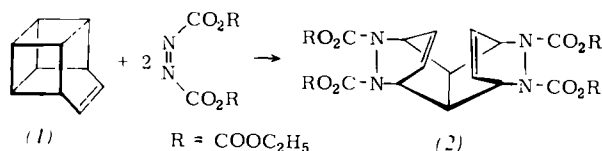
oxetane (3) bzw. (4) nachweisen, die bei Raumtemperatur relativ beständig sind. Ihre thermische Zersetzung bei 60°C führt quantitativ zu (5) bzw. (6). In Gegenwart eines fluoreszierenden Kohlenwasserstoffs wie 9,10-Dibromanthracen ist die Zersetzung von Chemilumineszenz begleitet. / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, ORGN 109, 1971 / -Ma.

[Rd 349]

Die Schwingungsspektren (IR und Raman) von Oxalylbromid registrierten J. R. During, S. E. Hannum und F. G. Baglin in allen Aggregatzuständen. Während $(\text{COBr})_2$ im festen Zustand nur in der trans-Form vorliegt, treten in den Spektren der Flüssigkeit weitere Banden auf, die sich der cis-Form zuschreiben lassen. Der Unterschied der freien Enthalpien von cis- und trans-Form beträgt $2.9 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; die trans-Form ist die stabilere. Bei Raumtemperatur liegen $10 \pm 5\%$ cis-Form vor. Für die Parameter der Potentialfunktion, die die Drehung um die C-C-Bindung beschreibt, werden Abschätzungen angegeben. / J. Chem. Phys. 54, 2367 (1971) / -Hz.

[Rd 357]

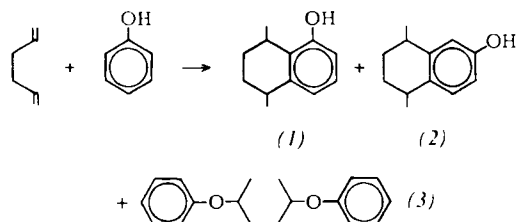
2,3,7,8-Tetraazahexacyclo[7.4.1.0^{4,12}.0^{5,14}.0^{6,11}.0^{10,13}]-tetradeca-2,7-dien (3), eine potentielle Pentaprisman-Vorstufe, synthetisierten *Kei-wei Shen* und *L. J. Winters*. Ausgehend von Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]dec-9-en (1) und Azodicarbonsäure-diäthylester wurde über (2) in mehreren Stufen (3) mit ca. 40% Ausbeute gewonnen. (3) ist thermisch sehr beständig; die Halbwertszeit beträgt bei



240°C 18 Std. Die Blitzlichtpyrolyse im Vakuum liefert als einziges identifizierbares Produkt 9,10-Dihydrofulvalen. / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, ORGN 88, 1971 / -Ma.

[Rd 350]

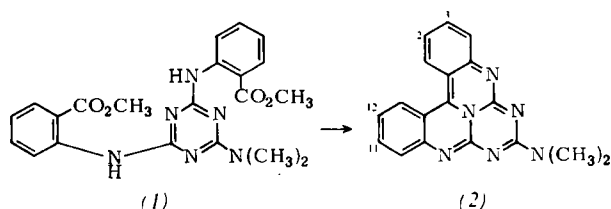
Die Cycloalkylierung von Phenol mit 1,5-Hexadien in CS₂ (Molverhältnis 4:1) in Gegenwart von BF₃-Äther führt nach *J. M. Balquist* und *E. M. Degginger* zu 5,6,7,8-Tetrahydro-5,8-dimethyl-1- und -2-naphthol (1) bzw. (2) sowie 2,5-Diphenoxyhexan (3). Hierbei werden zuerst 5-Phenoxy-1-hexen und 2-(1-Methyl-4-pentenyl)phenol gebildet,



die zu (1) bzw. (3) weiter reagieren. Das p-alkylierte Hauptprodukt (2) entsteht durch Reaktion von Phenol mit dem Diäther (3). / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, ORGN 140, 1971 / -Ma.

[Rd 351]

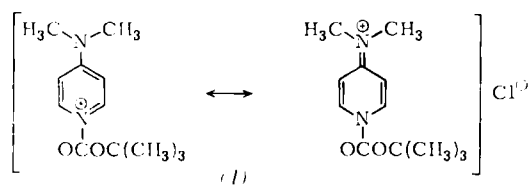
5,6,8,8b,9-Pentaazanaphth[3,2,1-de]anthracen (2), ein neues Ringsystem, erhielt *R. A. E. Winter* durch eine neue Cyclisierungsreaktion. Durch Ringschluß des s-Triazin-Derivats (1) in siedender Essigsäure entstand (2), Fp = 302 °C, in 82% Ausbeute. (2) besitzt eine konjugierte 20- π -Elektronen-Peripherie mit einem zusätzlichen Elektronenpaar am zentralen Stickstoffatom und ist als Dibenzon-analogon der [3.3.3]Cyclazine anzusehen. (2) ist schwach



basisch, gibt ein Monohydrochlorid und wird in 2,12- oder 3,11-Stellung dinitriert. In [D₄]-Essigsäure entsteht nur nichtdeutiertes Produkt. / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, ORGN 87, 1971 / -Ma.

[Rd 352]

4-Dimethylamino-1-tert.-butoxycarbonylpyridiniumchlorid (1) eignet sich nach *E. Guibé-Jampel* und *M. Wakselman* als wasserlösliches Agens zur tert.-Butoxycarbonylierung von Aminen. (1) ist eine beständige Verbindung, die in wäßriger Lösung mit den Na-Salzen von Aminosäuren reagiert. Die Reaktion verläuft bei 25°C sehr schnell. Die



BOC-Aminosäuren lassen sich durch Lösungsmittelextraktion in guten Ausbeuten gewinnen. Beispiele: *N*-BOC-Glycin, 85% Ausbeute; *N*-BOC-Glutaminsäure, 70%; *N*^ε-BOC-*N*^α-Z-L-Lysin, 80% (Z = Benzyloxycarbonyl); *N*-BOC-Serin, 60%; *N*-BOC-Glycinäthylester, 90%. / Chem. Commun. 1971, 267 / -Ma.

[Rd 355]

Die Oxidation von Thiacyclobutan und Thiacyclopentan mit Sauerstoff unter dem Einfluß von Laserimpulsen mit Güteschaltung (Q-switch) untersuchten *F. P. Miknis* und *J. P. Biscar*. In einem Pyrex-Rundkolben wurden zu stets gleichen Mengen von flüssigem C₃H₆S oder C₄H₈S wechselnde Mengen Sauerstoff gegeben und durch den Dampfraum je ein Impuls von einem gütegeschalteten Rubinlaser geleitet. Jeder Impuls hatte eine Maximalleistung von über 100 MW und dauerte etwa 20 nsec. Bei Sauerstoff-Partialdrucken zwischen 100 und 1500 Torr lösten die Laserimpulse eine Reaktion aus, die mit einer den ganzen Kolben ausfüllenden Strahlungsemission einherging. Als Hauptprodukte wurden CO₂, SO₂ und H₂O gefunden, daneben je nach Sauerstoff-Partialdruck noch wechselnde Mengen H₂S, COS, CS₂ und C₂H₂. Die Reaktion wird wahrscheinlich durch Absorption mehrerer Photonen in einem Molekül ausgelöst: Ohne Güteschaltung, d. h. wenn sich die Energie des Impulses auf eine etwa 10³-mal längere Zeitspanne verteilt, trat keine Reaktion ein. / J. Phys. Chem. 75, 725 (1971) / -Hz.

[Rd 358]