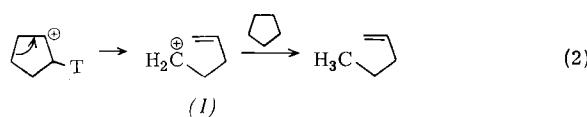


angewendet worden, um die Stabilität und die Reaktionen von Carbonium-Ionen mit definierter Struktur in Gasen bei atmosphärischem Druck zu studieren^[2].

Beispielsweise reagieren die durch Zerfall von CT_4^+ entstandenen CT_3^+ -Ionen bei 760 Torr schnell mit CH_4 zu Äthyl-Kationen, die sich nicht mehr mit Methan umsetzen. Aus höheren Alkanen abstrahieren die tritiierten Methyl- und Äthyl-Kationen dagegen schnell Hydrid-Ionen und gehen in CT_3H bzw. tritiertes Äthan über. Im ganzen ähneln diese Ergebnisse denen in $\text{HFSO}_3/\text{SbF}_5$ -Lösungen^[3]. Das Cyclopentyl-Kation, das beim Zerfall von $\text{c-C}_5\text{H}_8\text{T}_2$ entsteht, lagert sich bei derartigen Reaktionen nur zum kleinen Teil in das lineare Pentenyl-Kation (1) um.

Der Zerfall von Tritium-Molekülen führt zu einer außergewöhnlich starken Brønsted-Säure, dem Ion ${}^3\text{HeT}^+$, dessen Reaktionen mit organischen Substraten einen weiteren bequemen Zugang zu gasförmigen Carbonium-Ionen eröffnen.



Die Tritiierung gasförmiger Substrate mit HeT^+ lieferte den ersten direkten Beweis für das lange postulierte Vorkommen stabiler, gasförmiger Cycloalkanium-Ionen. Insbesondere wurde das Auftreten protonierter Cyclopropane durch Gasphasen-Tritiierung von Cyclopropan sowie *cis*- und *trans*-Dimethylcyclopropan bei einigen hundert Torr nachgewiesen^[4].

Reaktion (4) erwies sich als besonders nützlich zum Studium elektrophiler Substitutionen an aromatischen Substraten in der Gasphase. Typisch für Reaktionen in der Gasphase sind die sehr geringe Selektivität bei den Substraten und die nachweisbare Stellungsselektivität, wie sich bei Untersuchungen vergleichbarer gasförmiger Reagenzien ergab. Dies lässt vermuten, daß die Reaktionsmechanismen in der Gasphase und in Lösung sich beträchtlich unterscheiden.

[1] Massenspektrometrische Untersuchungen dieses Prozesses s. S. Wexler: *Actions Chimiques et Biochimiques des Radiations*. Masson, Paris, Bd. 8, S. 110.

[2] F. Cacace, *Advan. Phys. Org. Chem.* 8, 79 (1970), und dort zit. Lit.

[3] S. A. Olah, G. Klopman u. R. H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3261 (1969).

[4] F. Cacace, A. Guarino u. M. Speranza, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1088 (1971).

Gerichtete Verbundwerkstoffe (composites), hergestellt durch Feststoff-Umwandlungen

Von F. M. A. Carpay^[*]

Unter Verwendung der gleichen Experimentiertechniken wie bei gerichteter eutektischer Erstarrung gelang es uns, eutektoidische Entmischungen und zelluläre Ausscheidungen

[*] Dr. F. M. A. Carpay
Philips Research Laboratories
Eindhoven (Niederlande)

gerichtet verlaufen zu lassen. Durch Richten des Wärmestroms während der Abkühlung – beispielsweise durch mechanisches Bewegen durch einen Temperaturgradienten – kann man die Umwandlung gerichtet vorstatten gehen lassen. Die resultierenden Lamellenstrukturen werden durch Beispiele erläutert: die Eutektoiden Co_3Si , $\beta\text{-Cu-In}$, $\beta\text{-Ni-In}$, $\beta\text{-Cu-Al}$ sowie die Ausscheidung von Sn in Pb. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten treten ungerichtete Strukturen auf. Die Lamellenabstände, die bei einer diskontinuierlichen Feststoff-Umwandlung auftreten, erweisen sich – vergleichbare Ziehgeschwindigkeiten vorausgesetzt – durchschnittlich um einen Faktor 10 kleiner als bei gerichteter eutektischer Erstarrung. Die Größenordnung des Lamellenabstandes liegt zwischen 0.1 und 1 μm . Auch die Beziehung zwischen Lamellenabstand λ und Ziehgeschwindigkeit R ist anders als bei den Eutektika. Experimentell finden wir bei den Eutektoiden Co_3Si und $\beta\text{-Ni-In}$: $\lambda^4 R = \text{konstant}$. Diese Beziehung wird näher erläutert.

Zur Cyclisierung cyanäthylierter aliphatischer Ketone

Von Martin Cherubim (Vortr.) und Faisal Abo Dagga^[*]

Ketone mit CH-Gruppierungen in α -Stellung zur Keto-Gruppe können in Gegenwart geeigneter Katalysatoren cyanäthyliert werden, wobei ein- und mehrfach substituierte Ketonderivate entstehen. Diäthylketon bildet vorwiegend ein monocyanäthyliertes und zwei stellungsisomere dicyanäthylierte Ketonderivate. Unter geeigneten Bedingungen wird das eine Stellungsisomere, das 2,2-Bis(β -cyanäthyl)-3-pentanon, zum 5-Amino-2-(β -cyanäthyl)-2,6-dimethyl-5-cyclohexen-1-on cyclisiert. Eine solche Cyclisierung wurde auch bei anderen cyanäthylierten Ketonen mit noch freien CH_2 - oder CH_3 -Gruppen in Nachbarschaft zur Keto-Gruppe durchgeführt, so beim 2-(β -Cyanäthyl)-3-pentanon, beim 3,3-Bis(β -cyanäthyl)-2-butanon und beim 1,1,1-Tris(β -cyanäthyl)-2-propanon. Aus 3,3-Bis(β -cyanäthyl)-2-butanon konnte darüber hinaus auch eine bicyclische Verbindung gewonnen werden.

Zwischen den Isomeren mit Ketimin- und Enaminstruktur besteht ein Tautomerengleichgewicht. Durch Cyclisierung mono-cyanäthylierter Ketone und Hydrolyse des Enamins erhält man Dihydrosorcin oder seine Derivate.

Durch Verseifung von 5-Amino-2-(β -cyanäthyl)-2,6-dimethyl-5-cyclohexen-1-on und entsprechend durch alkalische Behandlung von 2,2-Bis(β -cyanäthyl)-3-pentanon gelangt man zum 2-(β -Carboxyäthyl)-5-hydroxy-2,6-dimethyl-5-cyclohexen-1-on. Entsprechend reagieren auch andere cyanäthylierte Ketone und deren Cyclisierungsprodukte.

[*] Dr. M. Cherubim und Dr. F. Abo Dagga
Deutsche Texaco AG
413 Moers-Meerbeck, Postfach 101

Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in Polyamid 6 nach einem Lösefraktionierverfahren

Von Hans Craubner^[*]

Es wird über die Anwendung einer neuen Lösefraktionierapparatur zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in Polyamid 6 (PA 6) berichtet.

[*] Anschrift: Dr. H. Craubner
Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung
5 Köln 30

Das Poly- ϵ -caprolactam wurde mit Lösungsmitteln steigender Lösekraft, u. a. konz. Ameisensäure zwischen 20 und 90°C, extraktiv in Fraktionen zerlegt. Aus den Massenanteilen und den viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichten wurde die Polymerisationsgrad-Verteilung ermittelt. Der Zahlendurchschnitt sowie der Gewichtsdurchschnitt des Gesamtpräparates betragen für das Molekulargewicht $\bar{M}_n = 14800$ bzw. $\bar{M}_w = 24600$. Die Uneinheitlichkeit $U = (\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$ beträgt 0.66.

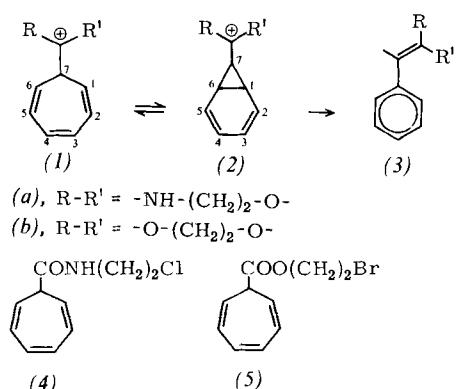
Aus der statistischen Analyse lässt sich eine Dreikomponenten-Mischverteilung ableiten. Sie erklärt sich aus der Herstellung des Polymeren (Polymerisation, Granulierung, Heißwasser-Extraktion, Trocknung). Über 98 Gew.-% entfallen hierbei auf das außerordentlich eng verteilte Linear-PA 6. Vorgelagert ist ein kleiner Oligomeranteil (<1%). Den Schwanz bildet ein wiederum kleiner hochmolekularer Anteil aus schwach vernetztem Material (<1%). Die aus der Verteilung errechneten mittleren Eigenschaften wie z. B. die Viskositätszahl ($[\eta] = 104 \text{ cm}^3/\text{g}$) stimmen quantitativ mit den Messungen am Ausgangsmaterial überein.

Durch schnelle Trübungstitration nach der dynamischen Volumimpulsmethode wird die durch Lösefraktionierung gefundene enge PA-6-Verteilung bestätigt.

Eigenschaften und Reaktionen stabiler 7-Cycloheptatrienyl-carbonium-Ionen

Von Jörg Daub (Vortr.) und Werner Betz^[*]

Kationen, die durch Heteroatome stabilisiert sind, ermöglichen eine genauere Untersuchung des Ablaufs der bekannten Umlagerung von intermediär gebildeten 7-Cycloheptatrienylcarbonium-Ionen (1) in Styrol-Derivate (3).



Für (1a), dargestellt aus (4) mit Silbertetrafluoroborat, lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch (Temperaturabhängigkeit, chemische Verschiebung) ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Cycloheptatrien- und der Norcaradienstruktur nachweisen. Oberhalb 100°C isomerisiert (1a) unter Ringverengung zum Benzol-Derivat. Bei Raumtemperatur entsteht aus (5) und Silbertetrafluoroborat sofort das Benzol-Derivat.

Diese Ergebnisse stimmen überein mit theoretischen Beiträgungen, nach denen die positive Ladung in (1b) als stärkerer Elektronenacceptor die Norcaradienstruktur besser stabilisiert und gleichzeitig die Bindung zwischen C-7 und C-1 oder C-7 und C-6 schwächt.

[*] Dr. J. Daub und Dipl.-Chem. W. Betz
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

Die Ladungsverteilung in der Kette 132 bei der Spaltung von Uran-235 und Uran-233 mit thermischen Neutronen

Von H. O. Denschlag (Vortr.), R. Naumann und H. Folger^[*]

Die fraktionalen unabhängigen und kumulierten Spaltausbeuten der drei hauptsächlichen Kettenglieder der Masse 132 – Zinn, Antimon und Tellur – wurden bei der Spaltung von U-235 und U-233 durch thermische Neutronen gemessen. Dazu wurden die betreffenden Elemente als Hydride schnell voneinander getrennt. Folgende Ausbeutewerte (in Prozent) wurden bei der Spaltung von U-235 [U-233] gefunden:

Sn-132: 13.7 ± 0.8 [2.5 ± 0.5] (kumuliert)
Sb-132: 48.7 ± 1.0 [27.1 ± 3.0] (unabhängig)
Te-132: 37.6 ± 1.5 [64.4 ± 4.0] (unabhängig)

Daraus ergeben sich für die beiden Spaltungsreaktionen folgende Z_p -Werte:

$$51.28 \pm 0.10 \quad [51.75 \pm 0.10]$$

Die Abweichung der wahrscheinlichsten Kernladung in der Kette 132 von dem Wert, der unter Annahme einer gegenüber dem Verbundkern unveränderten Ladungsdichte errechnet wird, resultiert mit $\Delta Z = -0.37 \pm 0.10$ für

die Spaltung von U-235 bzw. $\Delta Z = -0.34 \pm 0.15$ für die Spaltung von U-233. Es wurden keine lokalen Effekte der abgeschlossenen Schalen mit 50 Protonen und 82 Neutronen im $^{132}\text{Sn}^{82}$ auf die Ladungsverteilung beobachtet.

[*] Dr. H. O. Denschlag, Dr. R. Naumann [**] und Dipl.-Chem. H. Folger
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Friedrich-von-Pfeiffer-Weg 14

[**] Beurlaubt vom Institut für Anorganische Chemie, Universität Trondheim-NTH (Norwegen), Stipendiat des Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research.

Gel-Adsorptions-Chromatographie

Von Helmut Determann (Vortr.) und Klaus Lampert^[*]

Die Retardierung gelöster (meist niedermolekularer) Stoffe durch Wechselwirkung mit der Gelmatrix wurde ursprünglich als Störung einer regelrechten gelchromatographischen Trennung angesehen. Mittlerweile konnte von verschiedenen Seiten gezeigt werden, daß – außerhalb des Gelfiltrations-Schemas – sehr effektive Trennungen unter Ausnutzung dieser selektiven Retardierung möglich sind. Die Effekte könnten auf van der Waals-Kräften, Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen beruhen, deren Einflüsse sich naturgemäß überlappen. Durch Variation der Testsubstanzen, Gelmaterialien, Lösungsmittel sowie Temperaturen lassen sich jedoch vor allem die Beiträge von Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen einigermaßen getrennt betrachten. Für aktuelle Beispiele kann man – bei Kenntnis der Regeln der Gel-Adsorptions-Chromatographie – nun Bedingungen angeben, die einen optimalen Trenneffekt ermöglichen.

[*] Prof. Dr. H. Determann
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 9-11
Dr. K. Lampert
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen