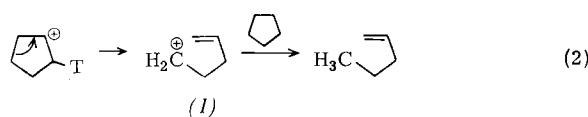


angewendet worden, um die Stabilität und die Reaktionen von Carbonium-Ionen mit definierter Struktur in Gasen bei atmosphärischem Druck zu studieren^[2].

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 Eutektoidie 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 cyanäthylliert werden, wobei ein- und mehrfach substituierte Ketonderivate entstehen. Diäthylketon bildet vorwiegend ein monocyanäthylliertes und zwei stellungsisomere dicyanäthyllierte 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 cyanäthyllierten 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-cyanäthyllierter 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 cyanäthyllierte 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