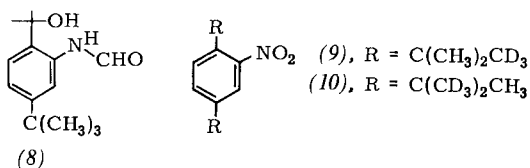


sind. Die *N*-Formylgruppe in (8) entstammt der zur NO₂-Gruppe *ortho*-ständigen Seitenkette in (1a).

Die Umwandlung (1) → (4) beginnt mit der intramolekularen Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms aus der β-Stellung der Seitenkette durch die angeregte Nitrogruppe über einen siebengliedrigen Übergangszustand zu (2), das über (3) durch Wasserabspaltung (4) liefert.

Bei Belichtung der kristallinen, zu >99% in den angegebenen Positionen deuterierten Verbindungen (9) und (10) wurde ein Isotopeneffekt $k_H/k_D \approx 3.9$ gefunden, bei Bestrahlung in methanolischer Lösung ein k_H/k_D -Verhältnis von 4.4.



Der Einfluß apparativer gaschromatographischer Parameter auf das quantitative Verhalten von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren

Von H. W. Dürbeck^[*]

Die quantitative gaschromatographische Analyse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren erfordert zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse mit Standardabweichungen um 1% grundlegende Kenntnisse über die Beeinflussung des Detektorsignals durch systematische oder zufällige Änderungen apparativer Parameter wie Brückenstrom, Trägergasart und -geschwindigkeit sowie Ofentemperatur und Blocktemperatur des Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Die in einer systematischen Studie durchgeführten Untersuchungen ergaben im wesentlichen folgende Ergebnisse:

1. Von besonders gravierendem Einfluß sind Änderungen des Brückenstroms und der Trägergasgeschwindigkeit.
2. Weniger stark, jedoch substanzabhängig hinsichtlich des Vorzeichens, wirken sich Änderungen der Zelltemperatur des Wärmeleitfähigkeitsdetektors aus.
3. Weitgehend ohne Einfluß ist die Ofentemperatur des Gaschromatographen.
4. Die Trägergasart beeinflusst im wesentlichen die Empfindlichkeit und das dynamische Verhalten der Wärmeleitfähigkeitszelle.

[*] Dr. H. W. Dürbeck
Zentralinstitut für Chemische Analyse der
Kernforschungsanlage Jülich GmbH
517 Jülich, Postfach 365

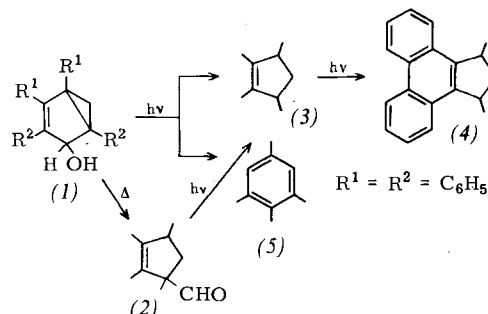
Bicyclohexenole als Benzvalen-Derivate und ihre photochemischen Reaktionen

Von Heinz Dürr (Vortr.), Peter Heitkämper und Peter Herbst^[*]

Die *exo*- oder *endo*-konfigurierten, tetrasubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexen-2-ole (1) ergeben bei der Bestrahlung

[*] Doz. Dr. H. Dürr, Dr. P. Heitkämper und Dipl.-Chem. P. Herbst
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

mit Hg-Hochdruckbrennern in stereospezifischer Reaktion (in guter Ausbeute) tetrasubstituierte Cyclopentene (3) und als Nebenprodukte Phenanthrene (4) und Benzol-Derivate (5). Die Thermolyse von (1) liefert β,γ-ungesättigte Cyclopenten-carbaldehyde (2). Diese lassen sich ebenfalls zu (3) photofragmentieren. Außerdem können

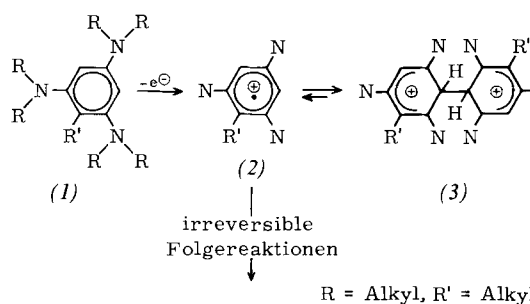


sie als Zwischenstufen bei der Photolyse von (1) nachgewiesen werden. Durch Isotopenmarkierung (Deuterium) wird der intramolekulare Verlauf der Photoreaktion bewiesen. Die Multiplizitäten der einzelnen Reaktionsschritte werden durch Sensibilisierungsstudien geklärt und die Quantenausbeuten mit radioaktiven Isotopen (Tritium) bestimmt. Der daraus sich ergebende Reaktionsmechanismus der Photoreaktionen wird diskutiert.

Zur oxidativen Dimerisierung von Aminobenzolen

Von Franz Effenberger (Vortr.), Klaus Nagel und Gerhard Eppe^[*]

Präparative und kinetische Befunde der Oxidation von 1,3,5-Triaminobenzolen (1) sind für die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) beweisend. (2) und (3) befinden sich in reversiblen Gleichgewicht, aus dem (2) irreversibel (z. B. mit dem Lösungsmittel) weiterreagieren kann.



Die Konformationen verschieden substituierter Dimerer (3) werden anhand der UV- und NMR-Spektren diskutiert. Aus den Spektren und aus Berechnungen wird auf eine intramolekulare Wechselwirkung der Phenoniumringe in (3) geschlossen.

Die für die Oxidation von Triaminobenzolen entwickelten mechanistischen Vorstellungen sind auf die Oxidation von Anilinen übertragbar. Die unter Kernbromierung, Entaktylierung und Oxidation verlaufende Bromierung von *N,N*-Dialkylanilinen wird eingehend diskutiert.

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. K. Nagel und Dipl.-Chem. G. Eppe
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14