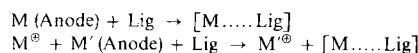


chemischem Weg zu einer Synthese aus kompaktem Metall (Anode) und Ligand.

Realisiert werden konnte diese Synthese bei Cyclooctatetraen-nickel(0), Bis-cyclooctatetraen-nickel(0) und Bis-cyclooctatetraen-eisen(0).

Ist der kathodisch gebildete Komplex leichter oxidierbar als das Anodenmetall, so müssen entweder die Elektrodenräume durch Diaphragmen getrennt werden, oder es kann ein leichter oxidierbares Metall als Anode verwandt werden. Hier hat sich besonders Aluminium bewährt. Für die elektrochemische Gesamtreaktion gilt dann:

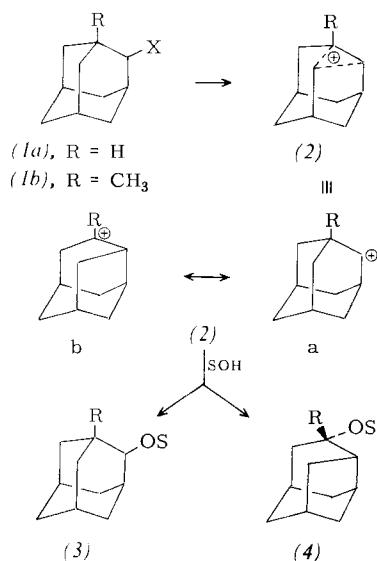


Dieser allgemeine Fall ließ sich bei der Synthese von Cyclooctatetraen-titanchlorid, Bis-cyclooctatetraen-zirkonium-dichlorid, π -Cyclooctenyl-kobalt-1,5-cyclooctadien, Bis-1,5-cyclooctadien-nickel und 1,5,9-Cyclododecatrien-nickel verwirklichen.

Die Solvolyse von 1-Methyl-2-adamantyl-Verbindungen (Einfluß einer β -Methyl-Substitution auf die Solvolyse sekundärer Verbindungen)

Von Dieter Lenoir (Vortr.) und Paul v. R. Schleyer^[*]

Die Solvolyse von unsubstituierten 2-Adamantyl-Verbindungen (1), $R = H$, $X = \text{Tosyloxy}$ oder Brom, ist als Modell für einen limitierenden Solvolysemechanismus (k_c -Mechanismus) sekundärer Substrate gewählt worden. Während eine Förderung durch das Lösungsmittel (k_s -Mechanismus) ausgeschlossen werden konnte, war die Frage nach der Größe eines möglichen anchimeren Anteils (k_A) von besonderem Interesse.



Es wurde daher der Einfluß einer Carbonium-ion-stabilisierenden Methylgruppe an C-1 auf die Natur des sekundären Ions (2) untersucht. Die Solvolysegeschwindigkeit der substituierten Verbindungen (1), $R = \text{CH}_3$, $X = \text{Tosyl}-$

oxy oder Brom, ist bei 25°C etwa 35-mal größer als die der unsubstituierten Verbindungen (1), $R = H$, $X = \text{Tosyloxy}$ oder Brom. Während bei der kinetisch kontrollierten Solvolyse der unsubstituierten Verbindung (1a), $X = \text{Tosyloxy}$, in Eisessig nur 0.4% des Umlagerungsproduktes (4) mit $R = H$, $OS = \text{Acetat}$ gebildet wird, ist bei der Solvolyse von (1b) in 60-proz. Aceton der Anteil an Umlagerungsprodukt (4) mit $R = \text{CH}_3$, $OS = \text{OH}$ auf 30% erhöht.

Diese kinetischen Befunde, vor allem die Bildung des Umlagerungsproduktes mit einheitlicher 4-*exo*-Protoadamantan-Struktur machen deutlich, daß das Ion (2) mit $R = H$ nur sehr schwach verbrückt ist, dagegen das Ion (2) mit $R = \text{CH}_3$ einen beträchtlichen Anteil an verbrücktem Charakter aufweist. Nur im substituierten Ion ist infolge der Kompensation elektronischer Effekte durch Spannungseffekte die Energie der beiden kanonischen Formen a und b weniger verschieden.

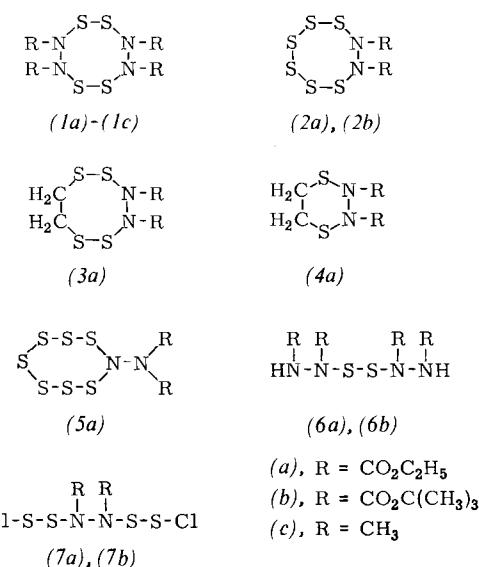
Die besondere Stabilität des Ions (2) mit $R = \text{CH}_3$ wird auch durch das Ergebnis der Solvolyse der 4-epimeren 4-Methylprotoadamantyl-3,5-dinitrobenzoate in 60-proz. Aceton gestützt; unter kinetischer Kontrolle erhält man aus beiden Substraten ein ähnliches Produktverhältnis wie aus (1b), so daß das Ion (2) allen drei Substraten gemeinsame Zwischenstufe ist.

Die Anwendung der linearen Freie-Energie-Beziehung zeigt, daß das Protoadamantan- etwa 11 kcal/mol energiereicher als das Adamantan-System ist; dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen konformationsanalytischer Berechnungen hinreichend überein.

Sulfan-Derivate des Hydrazins

Von Karl-Heinz Linke (Vortr.), Herbert Lingmann, Rudolf Bimczok, Hans Jürgen Göhausen und Dietmar Skupin^[*]

Während Hydrazin durch Chlorsulfane zu Stickstoff oxidiert wird, konnte durch Reaktion von Hydrazindicarbonästern oder Dimethylhydrazin mit Chlorsulfanen eine Reihe cyclischer und offenkettiger Sulfanderivate des Hydrazins synthetisiert werden:



[*] Dr. D. Lenoir und Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Princeton University, Department of Chemistry
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dr. H. Lingmann, Dipl.-Chem. R. Bimczok, Dipl.-Chem. H. J. Göhausen und Dipl.-Chem. D. Skupin
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

(6a) bildet sich in hoher Ausbeute auch durch Addition von Disulfan an Azodicarbonsäure-diäthylester.

Versuche zur Abspaltung der Estergruppen bei den Heterocyclen (1b) und (2b) durch Acidolyse oder Pyrolyse führten nicht zur Isolierung unsubstituierter Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen.

Zur Kenntnis ternärer Chromsulfide

Von H. D. Lutz (Vortr.), K.-H. Bertram, R.-A. Becker und W. Becker^{1*}

Bei der Umsetzung (950 °C) von CrS (NiAs-Defektstruktur) mit Übergangsmetallsulfiden der Formel MS (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn) führt das sehr starke Reduktionsvermögen des „Chrom(II)-sulfids“ zur Bildung höherer Sulfide des Chroms (FeCr₂S₄ kubisch oder monoklin, CoCr₂S₄ kubisch, Ni_xCr_{3-x}S₄ monoklin). Die eingesetzten Sulfide werden dadurch zu den Metallen (Fe, Co, Ni) oder Subsulfiden (Ni₃S₂) reduziert. Keine Reduktion wird in den Systemen CuS—CrS (Bildung von rhomboedrischen CuCrS₂), MnS—CrS und ZnS—CrS beobachtet. Die beabsichtigte Stabilisierung eines in ungestörtem NiAs-Typ kristallisierenden Chromsulfids durch Mischkristallbildung mit NiS, CoS oder FeS konnte nicht erreicht werden.

Zur Klärung der Bedingungen für das Umklappen des Spinellgitters der ternären Chromsulfide MCr₂S₄ (M = Mn, Fe, Co, Cu und Zn) in die monokline NiAs-Defektstruktur des NiCr₂S₄ wurde die gegenseitige Mischbarkeit in den Systemen CoCr₂S₄—NiCr₂S₄ (Spinell→Co_{0.81}Ni_{0.19}Cr₂S₄) und CuCr₂S₄—NiCr₂S₄ (Spinell→Cu_{0.74}Ni_{0.26}Cr₂S₄) untersucht. Im System CoCr₂S₄—CuCr₂S₄ wurde eine lückenlose Mischkristallbildung zwischen dem metallisch leitenden Kupferchromthiospinell und der halbleitenden Kobaltverbindung beobachtet. Die Vegardsche Regel ist jedoch nicht erfüllt.

[*] Prof. Dr. H. D. Lutz, Dipl.-Chem. K.-H. Bertram, Dipl.-Chem. R.-A. Becker und W. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

Thermodynamische und kinetische Aspekte der Synthese neuer Kohlenstoff-Formen

Von H. Lydtin^{1*}

Die neuartigen Formen elementaren Kohlenstoffs, beispielsweise „hochorientierter Pyrographit“ und „glasartige Kohle“, sind Produkte spezieller Herstellungsverfahren. In diesen Verfahren wird die Kohlenstoffbildung entweder über eine Kondensation von Kohlenstoff aus der Gasphase auf Substratoberflächen oder durch Festkörperpyrolyse geeigneter organischer Substanzen erzwungen.

Beide Methoden basieren auf der thermischen Instabilität organischer Kohlenstoffverbindungen. Für die Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase kommen neben den in der Praxis am häufigsten verwendeten Kohlenwasserstoffen aus thermodynamischen Gründen auch Systeme wie C/S, C/Cl, C/O u. a. in Frage.

Die molekularen Mechanismen der Kohlenstoffbildung weichen bei beiden Methoden voneinander ab. Bei der Gasphasenabscheidung findet die erwünschte Kohlenstoffanlagerung entweder durch direkte Kondensation atom-

[*] Dr. H. Lydtin
Philips Forschungslaboratorium
51 Aachen, Postfach 1980

ren Kohlenstoffs oder über den Zerfall kohlenstoffhaltiger Moleküle an der Oberfläche statt. Je nach Druck- und Temperaturbedingungen können dabei Komplikationen durch Clusterbildung in der Gasphase oder mangelhafte thermische Akkommmodation an der Festkörperoberfläche auftreten. Im Falle der Festkörperpyrolyse wird die Kohlenstoffbildung von simultan ablaufenden Zersetzung- und Diffusionsprozessen in den Ausgangs- und Zwischenstufen des verwendeten Materials bestimmt. Entscheidend für Aufbau und Struktur des Endproduktes ist neben den Ausgangssubstanzen die Konkurrenz zwischen Produktion (Zersetzung) und Elimination (Diffusion) der Spaltprodukte.

Durch geeignete Wahl von Ausgangssubstanz, Herstellungsmethode und Präparationsbedingungen lassen sich eine Reihe von Eigenschaften im Endprodukt über weite Bereiche verändern und einstellen. Dieser Umstand, zusammen mit guter chemischer und thermischer Resistenz, begründet das große Spektrum der Anwendungs- und Einsatzmöglichkeiten dieser modernen Materialien.

Einfluß der Konformation auf den stereochemischen Verlauf heißer Substitutionsreaktionen in diastereomeren Halogenalkanen

Von H. J. Machulla (Vortr.), L. Vasáros und Gerhard Stöcklin^{1*}

Die Frage nach dem Mechanismus heißer Substitutionsreaktionen bei hohen Translationsenergien (eV-Bereich) wurde an diastereomeren 1,2-Dichlor-1,2-difluoräthanen und 2,3-Dihalogenbutanen untersucht. Der Ersatz von Wasserstoff durch Rückstoßtritium und in stärkerem Maße der Ersatz von Halogen durch Rückstoßhalogenatome kann in der flüssigen Phase bei günstigen sterischen Bedingungen auch unter Umkehr der Konfiguration erfolgen. Durch vergleichende IR-spektroskopische Konformationsanalyse und radiochemische Ausbeutebestimmung in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten konnte gezeigt werden, daß der stereochemische Verlauf wesentlich von der Konformation der Rotationsisomeren abhängt und durch deren Gleichgewichtsverschiebung in weiten Grenzen (z. B. 30 bis 85% Erhaltung der Konfiguration im Falle des Rückstoßchlors) beeinflußt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, daß auch heiße Substitutionsreaktionen als konzertierte Prozesse über einen im Vergleich zu den Schwingungszeiten langlebigen Stoßkomplex ablaufen können.

[*] Dipl.-Chem. H. J. Machulla, Dipl.-Chem. L. Vasáros und Prof. Dr. G. Stöcklin
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Zur Bindung flüchtiger Carbonylverbindungen an Lebensmittelbestandteile

Von H. G. Maier^{1*}

Die Adsorption und Desorption der Dämpfe von Aldehyden (Alkanale und Alkenale C₃ und C₆, einzelne aromatische) und Ketonen (Alkanone C₃–C₅, Biacetyl, Campher) an wasserarme Lebensmittelbestandteile bei Raumtemperatur wurde mit IR-spektroskopischen und gaschroma-

[*] Doz. Dr. H. G. Maier
Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie
6 Frankfurt, Georg-Voigt-Straße 16