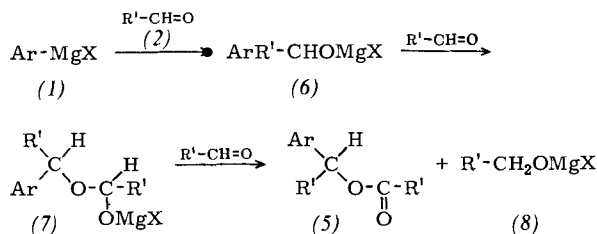


In allen Fällen entsteht aus (1) und (2) zunächst die Magnesiumverbindung (6) des Alkohols (3). Werden „oxidierende“ Aldehyde ( $R' = H, C_6H_5$ ) im Überschuß verwendet, dann wird (6) in einer Art Oppenauer-Reaktion entweder vom Aldehyd zum Keton (4) dehydriert oder erst zu (7) addiert, das dann zu (5) oxidiert wird. Dabei entsteht gleichzeitig (8):



Die höchsten Ausbeuten an (5) erhält man demnach, wenn der oxidierende Aldehyd (2),  $R' = H, C_6H_5$ , in 3M Überschuß vorliegt. Der durch Hydrolyse von (8) zu erwartende Alkohol wird für  $R' = C_6H_5$  gefunden. Mit „nichtoxidierendem“ Acetaldehyd (2),  $R' = CH_3$ , konnte keine Esterbildung nachgewiesen werden. Die Ausbeute an (5) steigt ferner mit zunehmender Raumerfüllung der Reste R in (1) an (für  $R = H: 0\%$ ). Offenbar ist in dieser Reihe die direkte Oppenauer-Oxidation von (6) zu (4) aus räumlichen Gründen zunehmend erschwert, so daß die Addition von (6) an (2) zu (7) mit anschließender Dehydrierung zu (5) zum Zuge kommt.

#### Pulsradiolyse in der Gasphase: Über die Bildung des Azid-Radikals in reinem Stickstoff und in Stickstoff mit Zusätzen

Von E. P. Röth (Vortr.), J. W. Dreyer und D. Perner<sup>[\*]</sup>

Bei der Bestrahlung von Stickstoff von 1–3 atm Druck mit schnellen Elektronen (600 kV) wird intermediär das Azid-Radikal gebildet. Die Ausbeute und Bildung des  $N_3$  im elektronischen Grundzustand  $^2\pi_g$  wurde durch kinetische Absorptionsspektroskopie gemessen.

In reinem Stickstoff kann die Bildung des Azid-Radikals durch die Geschwindigkeitskonstante  $(2.7 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  beschrieben werden. Die 100-eV-Ausbeute steigt mit dem Stickstoffdruck an und beträgt bei 3 atm etwa 0.2. Geringe Zusätze von z. B. Ammoniak oder Cyclopropan bewirken eine viel raschere Entstehung des  $N_3$ . Die 100-eV-Ausbeute beträgt 1.1 in einem Gemisch von 7 Torr Cyclopropan in 3 atm Stickstoff.

Die Bildung des  $N_3$  wird in reinem Stickstoff einer Reaktion von angeregten Neutralteilchen zugeschrieben, während bei Zusatz von  $NH_3$  oder Cyclopropan das  $N_3$  über einen komplizierten Ion-Molekül-Mechanismus entsteht.

[\*] Dipl.-Phys. E. P. Röth, Dipl.-Phys. J. W. Dreyer und Dr. D. Perner  
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich  
517 Jülich, Postfach 365

#### Zum Mechanismus von Festkörperreaktionen in Hexahalogenorhenaten

Von K. Rössler (Vortr.) und J. Otterbach<sup>[\*]</sup>

Die thermische Ausheilung von Kernrückstoß-Halogenidionen in kristallinen Hexahalogenorhenaten(IV) kann weit-

[\*] Dr. K. Rössler und Dipl.-Chem. J. Otterbach  
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
517 Jülich, Postfach 365

gehend auf zwei Prozesse zurückgeführt werden: einen Festkörperaustausch über Ligandenfehlstellen im ganzen Kristall<sup>[1]</sup> und eine Kombination innerhalb der vom Rückstoßatom erzeugten Störzone. Die Kombinationsreaktion zeichnet sich durch Feldeffekte aus. So inhibieren elektrische Felder (3–5 kV/cm) die Ausheilung des Rückstoßhalogens, während der Ligandenaustausch in dotierten Komplexen nicht beeinflusst wird. Die Behinderung nimmt mit steigenden Ausheiltemperaturen und bei Wechselfeldern mit der Frequenz ab. Man findet im System  $^{38}\text{Cl}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  bei etwa 200 Hz und im System  $^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$  bei etwa 100 Hz keine Inhibierung mehr.

Die während der Bestrahlung ablaufenden schnellen, heißen Reaktionen wurden in  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ -Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung studiert. Die entstandenen  $^{38}\text{Cl}$ - und  $^{82}\text{Br}$ -markierten Produkte lassen sich auf Reaktionen nullter (Primärretention), erster (Stoßsubstitution) und zweiter Ordnung (Mehrstufenprozeß über Ligandenaustausch) zurückführen.

[1] R. Bell, K. Rössler, G. Stöcklin u. S. R. Upadhyay, Report Jül-625 RC (1969); J. Inorg. Nucl. Chem. (1971), im Druck.

#### Mittelgroße Ringe vom Peptidtyp

Von Manfred Rothe (Vortr.), Wolfgang Schindler, Rainer Pudill, Michael Kostrzewa und Rainer Theysohn<sup>[\*]</sup>

Es wird über die Bildungstendenz mittelgroßer Ringe vom Peptidtyp bei der Cyclisierung linearer aktiver Peptid-Derivate sowie bei der Einlagerung von Aminoacylresten in Amidbindungen von Lactamen und Diketopiperazinen berichtet.

Cyclo-tripeptide, z. B. *c*-Sar-Pro-Pro, lassen sich nur ausnahmsweise aus *N*-Alkylaminosäurepeptiden und bei Einbau von  $\beta$ -Aminosäuren erhalten. Der Ringschluß von Triprolin wird in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht; hohe Ausbeuten an *c*-(Pro)<sub>3</sub> werden erhalten, wenn eine Konformation der Kette mit *cis*-Peptidbindungen stabilisiert wird, z. B. in Pyridin.

*N*-(Mono- $\beta$ -alanyl)-glycin-anhydrid, *N*-(Mono- $\beta$ -alanyl)-glycin-sarkosin-anhydrid und *N*-(Mono- $\beta$ -alanyl)-glycin-L-prolin-anhydrid gehen unter Aminoacyleinlagerung bei intermediärer Cyclisierung in zehngliedrige cyclische Tripeptide über. Analog wird aus *N,N'*-Bis(L-prolyl)glycin-anhydrid das cyclische Tetrapeptid *c*-Pro-Gly-Pro-Gly gebildet. Instabile Cyclo-tripeptide reagieren transannular unter Bildung von bicyclischen Cyclolen, Anhydro-cyclolen und Acylamidinen.

[\*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. W. Schindler, Dr. R. Pudill, Dr. M. Kostrzewa und Dr. R. Theysohn  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

#### Kalium-Einschlußverbindungen in Kohlenstoff-Fasern

Von W. Ruland<sup>[\*]</sup>

Die Kalium-Einlagerung in Kohlenstoff-Fasern wird durch Thermogravimetrie, elektrische und mechanische Messungen sowie Röntgen-Beugung (Klein- und Weitwinkelstreuung) untersucht. Es zeigt sich, daß trotz Abwesenheit von diskreten Absorptionsstufen unterhalb des Sättigungs-

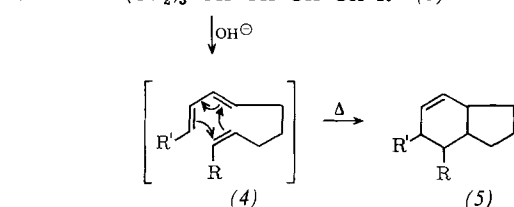
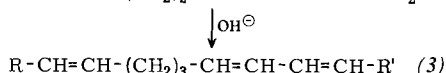
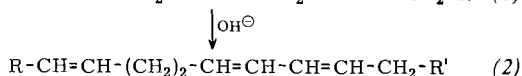
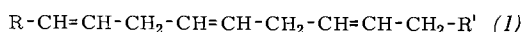
[\*] Dr. W. Ruland  
Union Carbide European Research Associates, S. A.  
Rue Gatti de Gamond 95, B-1180 Brüssel (Belgien)

wertes definierte Einlagerungsverbindungen der ersten Stufe (Einlagerung zwischen jede Kohlenstoffebene,  $C_8K$ ) und der zweiten Stufe (Einlagerung zwischen jede zweite Kohlenstoffschicht,  $C_{16}K$  bis  $C_{24}K$ ) gebildet werden. Die Vorzugsorientierung und die Porenstruktur der Fasern werden durch die Einlagerung nicht geändert; die Farbe ist, wie bei den Graphit-Einlagerungsverbindungen, bronzebraun für die erste Stufe und stahlblau bis schwarzblau für die zweite Stufe. Röntgenographisch wird festgestellt, daß die Kaliumschichten sowohl in der ersten als auch in der zweiten Einlagerungsstufe hexagonal kompakt sind. Der Übergang von der Zusammensetzung  $C_{16}K$  zu  $C_{24}K$  in der zweiten Einlagerungsstufe ist die Folge einer sich mit fortschreitender Desorption erhöhenden Konzentration von statistisch verteilten Leerstellen im zweidimensionalen Kaliumgitter.

### Synthese von Indanyl-Derivaten aus linearen ungesättigten Verbindungen

Von A. N. Sagredos (Vortr.), J. D. von Mikusch-Buchberg und Viktor Wolf<sup>[\*]</sup>

Bei der Alkali-Cyclisierung von 9,12,15-Octadecatriensäure (1a) wurde die Bildung von bicyclischen Carbonsäuren mit Indan-Struktur beobachtet. Dabei wurde folgender Reaktionsverlauf angenommen:



(a),  $R = C_2H_5$ ,  $R' = (CH_2)_6-COOH$

(b),  $R = (CH_2)_7-COOH$ ,  $R' = CH_3$

(c),  $R, R' = H$ , Alkyl

Die Richtigkeit dieser Annahme konnten wir bestätigen, indem wir die angenommenen Zwischenstufen (2a) und (3a) synthetisierten und in das Indan (5a) überführten.

[\*] Dr. A. N. Sagredos, Dr. J. D. von Mikusch-Buchberg und Prof. Dr. V. Wolf  
Unilever-Forschungsgesellschaft mbH  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

### Gaschromatographische Arsen-Bestimmung

Von Harald Rüssel (Vortr.) und Georg Schwedt<sup>[\*]</sup>

Die Untersuchung einiger organischer Arsen-Derivate auf quantitative Bildung, Verdampfbarkeit und Bestimmbarkeit mit dem Flammenionisationsdetektor zeigte, daß Triphenylarsan zur gaschromatographischen Arsen-Bestimmung besonders geeignet ist. Es wurde ein Schnellverfahren

[\*] Prof. Dr. H. Rüssel und Dr. G. Schwedt  
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule  
3 Hannover, Bischofsholer Damm 15

für forensische Zwecke ausgearbeitet. Dabei wird das Organmaterial getrocknet und im Schöniger-Kolben verbrannt. Das in salzsaurer Lösung vorliegende Arsen wird als Dithiocarbamidat extrahiert, dieses mit Diphenylmagnesium zu Triphenylarsan umgesetzt und gaschromatographisch bestimmt. Bei einer Einwaage von 100 mg Organ kann noch  $1 \mu g$  As/g bestimmt werden; der Arbeitsgang dauert  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden. Andere als Dithiocarbamidate extrahierbare Metalle setzen sich teilweise ebenfalls zu Phenylverbindungen um, werden aber gaschromatographisch getrennt.

### Gerichtet erstarrte Legierungen für Hochtemperaturanwendungen

Von P. R. Sahn<sup>[\*]</sup>

Die gerichtete Erstarrung ist eine wohlkontrollierte Methode, bei der der Wärmeabfluß aus der Schmelze dadurch reguliert wird, daß Erstarrungsgeschwindigkeit und Temperaturgradient an der Wachstumsfront dem System aufgezwungen werden. Diese Methode hat sich bei der Erschmelzung hochtemperaturfester Legierungen besonders bewährt, insbesondere eutektischer Kobalt- und Nickelbasislegierungen sowie der herkömmlichen, ihnen verwandten Superlegierungen, weil dadurch eine bemerkenswerte Verbesserung der Festigkeitseigenschaften erzielt werden kann. Die Verbesserung der Eigenschaften ist in erster Linie auf die einseitige Ausrichtung und das völlige Fehlen von Korngrenzen zurückzuführen. Normalerweise sind Korngrenzen Ausgangspunkte für Bruchbildung, bevorzugte Flächen für plastische Verformung sowie Stellen verstärkter Diffusion. Ihr Fehlen erhöht somit Zeitstand- und Ermüdungsfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit. Darüber hinaus kann die gerichtete Einlagerung hochelastischer Phasen, in ein-, zwei- und dreidimensionaler Form, Festigkeitseigenschaften (Streckgrenze und Bruchfestigkeit) in bestimmten, von der Anwendung diktierten Richtungen, also anisotrop, beträchtlich begünstigen. Gerichtet erstarrte Legierungen der erwähnten Art versprechen daher die nächste Generation der Superlegierungen zu liefern.

[\*] P. R. Sahn  
Brown Boveri Forschungszentrum  
CH-5401 Baden (Schweiz)

### Adsorbatschichten auf Platin-Elektrokatalysatoren

Von Horst Binder, Alfons Köhling und Gerd Sandstede (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Auch unterhalb ihres Reduktionspotentials und oberhalb ihres Oxidationspotentials sind Substanzen in verschiedenen Elektrolyten beständig, wenn sie als monatomare Deckschichten vorliegen. Wir haben insbesondere die Adsorption von Elementen der sechsten Hauptgruppe an Platinelektroden durch Anwendung der nichtstationären voltammetrischen Methode untersucht. Glattes Platin (Platinnetz) und poröses Platin (Raney-Platin) verhalten sich grundsätzlich gleich. Außerdem haben wir für den Einfluß partieller monatomarer Elementadsorbate auf die Chemisorption von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol gemessen. Aus potentiodynamischen Stromspannungskurven ergibt sich, daß sich die Chemisorptionsstärke der kohlenstoffhaltigen

[\*] Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling und Dr. G. Sandstede  
Battelle-Institut e. V.  
6 Frankfurt/Main 90, Postfach 900160