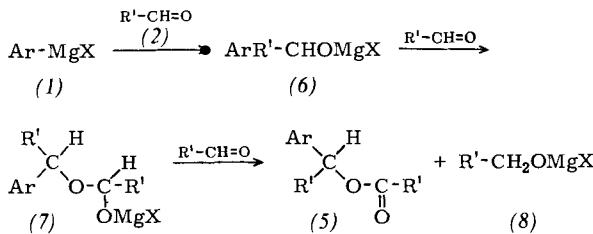


In allen Fällen entsteht aus (1) und (2) zunächst die Magnesiumverbindung (6) des Alkohols (3). Werden „oxidierende“ Aldehyde ($R' = H, C_6H_5$) im Überschuß verwendet, dann wird (6) in einer Art Oppenauer-Reaktion entweder vom Aldehyd zum Keton (4) dehydriert oder erst zu (7) addiert, das dann zu (5)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

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^[*]

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^[1] 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 $^{38}\text{Cl}^- / K_2[\text{ReCl}_6]$ bei etwa 200 Hz und im System $^{82}\text{Br}^- / K_2[\text{ReBr}_6]$ bei etwa 100 Hz keine Inhibition mehr.

Die während der Bestrahlung ablaufenden schnellen, heißen Reaktionen wurden in $K_2[\text{ReCl}_6]/K_2[\text{ReBr}_6]$ -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^[*]

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 β -Aminosäuren erhalten. Der Ringschluß von Triprolin wird in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht; hohe Ausbeuten an *c*-(Pro)₃ werden erhalten, wenn eine Konformation der Kette mit *cis*-Peptidbindungen stabilisiert wird, z. B. in Pyridin.

N-(Mono- β -alanyl)-glycin-anhydrid, *N*-(Mono- β -alanyl)-glycin-sarkosin-anhydrid und *N*-(Mono- β -alanyl)-glycin-L-prolin-anhydrid gehen unter Aminoacyleinlagerung bei intermediärer Cyclobildung 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 Cycloolen, Anhydro-cycloolen 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^[*]

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)