

Produkte erst ändert, wenn der überwiegende Teil der Platinoberfläche mit Elementadsorbat bedeckt ist. Die Elementadsorbate erhöhen bei einigen Substanzen die Geschwindigkeit ihrer anodischen Oxidation und erniedrigen sie bei anderen.

### Der Einfluß der Dispergierung auf die coloristischen Eigenschaften und die Echtheitseigenschaften von Molybdatrot-Pigmenten

Von Hugo Schäfer<sup>[\*]</sup>

Die bei Molybdatrot-Pigmenten mit zunehmender Dispergierzeit auftretende Farbtonverschiebung nach gelberen Nuancen ist unter gleichen äußeren Bedingungen umso größer, je grobkörniger das Pigment ist. Anhand von farbmimetrischen Untersuchungen, elektronenmikroskopischen Dünnschnittaufnahmen und Röntgen-Beugungsdiagrammen wird gezeigt, daß diese Farbtonverschiebung im wesentlichen nicht durch eine bloße Kristallzerkleinerung, sondern durch einen Wechsel der Kristallmodifikation hervorgerufen wird.

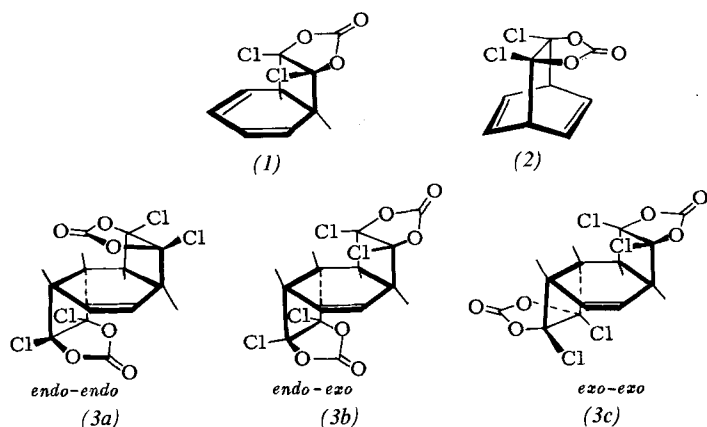
Die stabilisierungsabhängigen Echtheitseigenschaften wie die Lichtechtheit und die SO<sub>2</sub>-Beständigkeit nehmen bei Molybdatrot-Pigmenten mit zunehmender Dispergierzeit ab. Diese Echtheitsminderung ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die oxidische Stabilisierungsschicht des Pigmentkorns durch mechanische Beanspruchung beschädigt wird. Außerdem entstehen – insbesondere bei grobkörnigen Pigmenten – infolge einer Kristallzerkleinerung freie, unstabilisierte Bruchflächen. Deshalb sind die beobachteten Echtheitsverluste unter gleichen Voraussetzungen bei grobkörnigen Pigmenten größer als bei feinkörnigen.

[\*] Dr. H. Schäfer  
Farbwerke Hoechst AG, ATA Pigmente  
623 Frankfurt/Main 80

### Photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylcarbonat an Benzol

Von Hans-Dieter Scharf (Vortr.) und Reinhard Klar<sup>[\*]</sup>

Bei der photochemischen Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) an Benzol mit Acetophenon oder Aceton als Sensibilisator entstehen die 1:1-Cycloaddukte (1) und (2) sowie die drei stereoisomeren 2:1-Cycloaddukte (3a)–(3c).



[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. R. Klar  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Die Strukturen dieser Verbindungen wurden gesichert und ihr Bildungsweg untersucht. Der Reaktion liegt ein Triplett-mechanismus zu Grunde.

Das primär entstehende Cycloaddukt (1) reagiert in folgender Weise weiter: 1. Photosensibilisierte Umlagerung in (2), 2. Retrosplattung in Benzol und DCVC, 3. Dimerisation zu 2:2-Cycloaddukten, 4. Bildung der 2:1-Cycloaddukte (3b) und (3c) unter Anlagerung eines weiteren Moleküls DCVC.

Die Existenz von (3a) signalisiert das intermediäre Auftreten des *endo*-Isomeren von (1), das aber nicht isoliert werden kann. Eine alternative Bildungsweise von (3a) über einen Charge-transfer-Komplex ist auszuschließen.

### Anwendung der Gelpermeationschromatographie in der Fettanalytik

Von Harry Scharmann (Vortr.) und Manfred Unbehend<sup>[\*]</sup>

Die Gelpermeationschromatographie ist eine geeignete Methode zur Beurteilung von chemischen Veränderungen an pflanzlichen und tierischen Nahrungsfetten als Folge der thermisch-oxidativen Belastung beim Bratprozeß.

An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß neben einem partiellen Abbau der Triglyceride eine Verknüpfung der Triglyceride zu dimeren und höhermolekularen Verbindungen erfolgt. Die Bildung von dimeren Triglyceriden wird durch gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen an durch präparative Gelpermeationschromatographie aus einem Bratfett isolierten Fraktionen bestätigt.

Durch Flüssigkeits-Chromatographie an analytischen Kieselgel-Säulen und Verwendung des Pye-Liquid-Chromatographie-Detektors werden ergänzend Aussagen über die Entstehung von oxidierten Triglyceriden erhalten.

[\*] Dr. H. Scharmann und Dr. M. Unbehend  
Unilever Forschungsgesellschaft mbH  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

### Schwermetall-freie Verschiebungsreagentien für die Kernresonanz-Spektroskopie

Von G. P. Schiemenz<sup>[\*]</sup>

Der Anwendungsbereich von Lanthanoid-Komplexen als NMR-Verschiebungsreagentien ist auf relativ wenige Stoffklassen und Solventien beschränkt. Zum Beispiel können Signalüberlagerungen bei Phosphonium-Salzen mit ihnen nicht aufgelöst werden. Wählt man anstelle eines Elektronenpaars das Oniumzentrum als Koordinationsstelle und anstatt des Metalls einen aromatischen Ringstrom zur Signalverschiebung, so kommt man zu einer das bisherige Verfahren ergänzenden, leistungsfähigen Alternative: Phosphonium-Ionen bilden – z. B. in Methylenchlorid – mit aromatischen Gegenionen kurzlebige Kontaktionenpaare. In ihnen steht das Zentrum der negativen Ladung am Phosphor;  $\alpha$ - sowie – weniger stark –  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen des Kations geraten über einen Arylrest des Anions, und ihre Signale werden zu höherem Feld verschoben. Für  $\alpha$ -Protonen beträgt der Effekt des Tetraphenylborat-Anions meist  $>1$  ppm, in günstigen Fällen bis ca. 3 ppm, bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen etwa 20% des  $\alpha$ -Werts. Noch leistungsfähiger ist das Tris(2,2'-biphenylyl)phosphat-Ion. Bei-

[\*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60