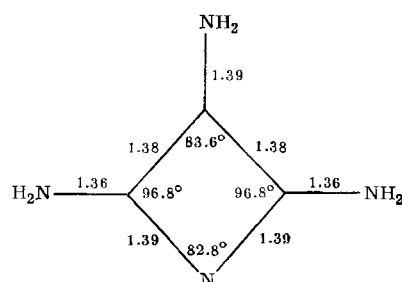
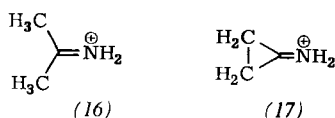


Vierring mit den eingangs geforderten stark verschiedenen Diagonalabständen (1–3 = 2.07, 2–4 = 1.84 Å), bei ungefähr gleich langen Kanten:



Geht man bei der Minimierung von der Geometrie der instabilen Struktur (11) aus, so zeigt sich eine Tendenz zur Einebnung zur planaren Raute (10). Auch eine ebene Struktur (10) mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen ist energetisch ungünstiger als eine symmetrische delokalisierte Struktur. Die Bindungsfixierung zweiter Ordnung spielt für (10) offenbar keine Rolle<sup>[14]</sup>.

Nach diesen Ergebnissen sollte der roten, instabilen Verbindung die Struktur (10) zukommen, wie sie auch aufgrund der physikalischen Daten zugeordnet wird<sup>[8]</sup>. Für die Bindung  $C=NH_2^+$  von (11b) ergibt die MINDO/2-



Rechnung jedoch einen erstaunlich kleinen Bindungsindex von 0.962. Vergleicht man diesen Wert mit den Bindungsindizes für (16) mit 1.507 und (17) mit 1.537, so erkennt man, daß für (11) nicht unbedingt eine ähnlich hohe IR-

Wellenzahl der  $C=N$ -Valenzschwingung wie bei (16) und (17) zu erwarten ist.

Eingegangen am 28. Juni 1973 [Z 886b]

- [1] J. D. Roberts, zit. in J. Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 12, 111 (1958).
- [2] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970); R. Hoffmann, Chem. Commun. 1969, 240.
- [3] Bei ungleichen Kantenlängen  $C=N$  und  $C-C$  entspricht die Verzerrung der Form eines Drachens.
- [4] Für die Summanden erster Ordnung gilt  $\delta E = 2 p_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu}$ , vgl. z. B. E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 146.
- [5] H. J. Lindner u. B. von Gross, Angew. Chem. 83, 489 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 490 (1971).
- [6] Im Cyclobutadien (2) ist die antibindende Wechselwirkung zusätzlich dadurch vermindert, daß die Acceptor-Substituenten aus der Ringebene abgewinkelt sind und so durch Umhybridisierung die 2–4-Überlappung abgebaut wird.
- [7] Für alternierende Kohlenwasserstoffe sind alle Bindungsordnungen zum übernächsten Nachbarn gleich null.
- [8] G. Seybold, U. Jersak u. R. Gompper, Angew. Chem. 85, 918 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 10 (1973).
- [9] R. L. Ellis, G. Kuehnlenz u. H. H. Jaffé, Theor. Chim. Acta 26, 131 (1972); J. Kroner u. D. Proch, Tetrahedron Lett. 1972, 2537 und dort zit. Lit.
- [10] Für alle Moleküle wurden Standardkoordinaten verwendet. Bei (10) zeigte sich, daß sich die Lage der längstwelligen Bande auch bei Verwendung von Minimumskordinaten nicht wesentlich ändert. Die Berechnungen sollen als analytische Methode lediglich eine qualitative Aussage über die zu erwartenden Spektren bringen.
- [11] R. Gompper, U. Jersak u. K. Schönafinger, persönliche Mitteilung.
- [12] Eine genaue Analyse dieses Elektronenspektrums ist in Arbeit.
- [13] MINDO/2: N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3854 (1970). Minimierung mit dem QCPE-Programm von A. Komornicki u. J. W. Mc Iver Jr., Chem. Phys. Lett. 10, 303 (1971).
- [14] Der von uns berechnete größte Eigenwert der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeitsmatrix ist relativ klein. Zur Theorie siehe: G. Binsch, I. Tamir u. R. D. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2445 (1969).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Reaktionen an koordinativ ungesättigten Chrom(II)-Oberflächenverbindungen

Von Hans-Ludwig Krauss<sup>[\*]</sup>

Für den Katalysator der Phillips-Polyäthylen-Synthese läßt sich zeigen, daß die katalytisch aktiven Zentren aus koordinativ ungesättigten Metall-Ionen niedriger Oxidationszahl bestehen (Analogie zum Ziegler-Natta-Prozeß)<sup>[1]</sup>. Die Annahme einer einheitlichen Spezies dieser Zentren ist jedoch eine zu grobe Vereinfachung. Bereits am Träger Silicagel konnten zwei Arten von OH-Gruppen nachgewiesen werden, wodurch sich für die zunächst herzustellende  $Cr^{VI}$ -Oberflächenverbindung zwei topologisch verschiedene Haftstellen ergeben. Für die geringen Mengen  $Cr^V$ , die bei der Herstellung der  $Cr^{VI}$ -Oberflächenverbindung auftreten, war schon früher die Existenz zweier ste-

risch verschiedener Arten nachgewiesen worden<sup>[2]</sup>. Nach der Reduktion zu  $Cr^{II}$  – der nunmehr koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindung – findet man auch verschiedene  $Cr^{II}$ -Sorten: durch Modifizierung des Verfahrens gelingt es, überwiegend, wenn auch nicht vollständig, die eine oder die andere Spezies darzustellen. Die Produkte unterscheiden sich in der Farbe (grün bzw. blau), in der Reaktion mit  $O_2$  (mit bzw. ohne Chemilumineszenz), im Verhalten gegenüber  $CO$  (verschiedene IR-Banden, verschiedene Vakuum-Beständigkeit). Es ist wahrscheinlich, daß nur eine der beiden Arten an der Polymerisation von Äthylen beteiligt ist.

Bei Absättigung des  $Cr^{II}$ -Zentrums mit fest haftenden Liganden kann das Metall durch protonenhaltige Lösungsmittel unter Erhaltung der Ligandenbindung vom Träger abgelöst werden. Auf diese Weise lassen sich neue Komplexe durch Reaktion des ungesättigten Zentrums und anschließende Überführung in eine homogene Phase isolieren. Es ist möglich, die Bindung zwischen Ligand und Chrom

[\*] Prof. Dr. H. L. Krauss  
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

bei der Ablösung auch in solchen Fällen zu erhalten, wo der Ligand eine kurze, durch Polymerisation von Äthylen entstandene Kohlenwasserstoff-Kette ist<sup>[3]</sup>. Solche Organochrom-Verbindungen sind in Cyclohexan (Raumtemperatur, Luftausschluß) beständig, sie lassen sich unter Verlust von dipolgebundenen Liganden sublimieren (Massenspektrum!) und mit einer Vielzahl neuer Koordinationspartner umsetzen.

Unsere Befunde gewähren einen ersten Einblick in die Topologie heterogener Reaktionen an amorphen Substra-

ten. Durch die Ablösung so gebildeter Koordinationsverbindungen vom Träger wird ein neuer Weg zur Synthese von Metallkomplexen erschlossen.

[GdCh-Ortsverband Ruhr, am 3. Mai 1973 in Mülheim]  
[VB 372]

[1] H. L. Krauss u. H. Stach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 393 (1968); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 366, 280 (1969).

[2] L. L. van Reijen u. P. Cossee, *Discuss. Faraday Soc.* 41, 277 (1966).

[3] H. L. Krauss u. H. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392, 258 (1972).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Für die Berechnung der d-Elektronenzustände von Kupfer(II)-Komplexen** diskutiert D. W. Smith halbempirische Verfahren. Nach einer Übersicht über die bisher gemessenen und zugeordneten Spektren werden Vor- und Nachteile der Modelle zur Interpretation dieser Spektren gegeneinander abgewogen. Der Autor empfiehlt zur Berechnung der Energieniveaus von Kupfer(II)-Verbindungen ein Angular-Overlap-Modell mit Korrekturen für elektrostatische Beiträge. Als Funktionen des Atomabstandes werden die kovalenten und die elektrostatischen d-Niveau-Aufspaltungssparameter der wichtigsten Ligandenatomc tabelliert. Mit Hilfe dieser Parameter sollte man das d-d-Spektrum eines beliebigen Kupfer(II)-Chromophors bekannter oder angenommener Geometrie berechnen können. [Ligand Field Splittings in Copper(II) Compounds. *Struct. Bonding* 12, 49–112 (1972); 197 Zitate]

[Rd 632 -H]

**Die Biosynthese von Acetylcholin** behandelt C. Hebb. Obwohl der Ablauf dieses Vorgangs in großen Zügen bekannt ist, bleiben noch viele Fragen zu beantworten, die mit der spezifischen Funktion von Acetylcholin als Neurotransmitter zusammenhängen. Zu den hier diskutierten Problemen gehören die Herkunft der Substrate Acetyl-Coenzym A und Cholin, die kinetischen und chemischen Eigenschaften des für die Synthese verantwortlichen Enzyms, der Cholinacetyl-Transferase, die subzelluläre Verteilung des Enzyms und seines Produkts Acetylcholin und schließlich die Vorgänge, die sich zwischen der Synthese und der Freisetzung von Acetylcholin abspielen. [Biosynthesis of Acetylcholine in Nervous Tissue. *Physiol. Rev.* 52, 918–957 (1972); 151 Zitate]

[Rd 648 -R]

**Über die Anwendung der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Organophosphorverbindungen** berichten B. I. Ionin und T. N. Timofeeva. Die Autoren ordnen die chemischen Verschiebungen von Protonen in Phosphorverbindungen und untersuchen die Proton-Proton- und die Proton-Phosphor-Spinwechselwirkungen. Diese Werte dienen

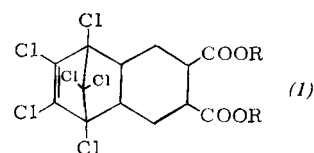
als Grundlage für Überlegungen über die Natur der P-H-Bindung. Das letzte Kapitel behandelt die Bedeutung der NMR-Spektren bei der Struktur- und Konformationsanalyse der Organophosphorverbindungen. [Application of Proton Magnetic Resonance to the Investigation of Organophosphorus Compounds. *Russ. Chem. Rev.* 41, 390–402 (1972); 167 Zitate]

[Rd 626 -Q]

### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Polymerisate aus Hexachlor-octahydro-methano-naphthalincarbonsäure-alkylestern** können erhalten werden durch radikalische Polymerisation der Verbindung (I) gegeb-



nenfalls in Kombination mit einem Methacrylsäureester. Die Polymerisation kann in Masse, in Lösung, in Emulsion oder in wäßriger Suspension bei Über- oder Unterdruck zwischen etwa 60 und 150°C durchgeführt werden. Die Homo- und Mischpolymeren eignen sich als Einbettharze für elektrische Geräte. [DOS 1770373; Dow Chemical Company, Midland, Michigan]

[PR 82 -E]

**Glanzstabile Filme, Fasern und Fäden aus Acrylnitrilcopolymerisaten** bestehen aus 95 bis 70 Gew.-Teilen eines Copolymerisats des Acrylnitrils mit 35 bis 60 Gew.-% Vinylidenchlorid und 5 bis 30 Gew.-Teilen eines Homopolymerisats des N-Vinyl-pyrrolidons. Bei den üblichen Homopolymerisaten des Acrylnitrils mit Vinylidenchlorid und/oder Vinylchlorid hat es sich als nachteilig erwiesen, daß der Glanz nachläßt, wenn die Produkte mit Wasser oder Wasserdampf bei erhöhter Temperatur in Berührung kommen. [DOS 2128004; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 120 -A]