

Einige der Chlorwasserstoff-Umsetzungsprodukte, die wie das Stickstofflost β -Chloräthylamino-Gruppen tragen, zeigen eine gewisse Wirkung, die jedoch in keinem Fall an die der Ausgangs-Verbindungen heranreicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das einfache 2,5-Bis-äthylenimino-benzochinon-(1,4) (XXIII) und seine etwas besser verträglichen, im Chinon-Kern alkoxylierten Derivate die bisher wirksamsten Präparate dieser Reihe bei Tiertumoren sind. Die Frage, ob diese oder eine dieser Verbindungen in der Humanmedizin Be-

deutung erlangen werden, läßt sich noch nicht beantworten. Um zu entscheiden, ob eine Substanz in der Chemotherapie menschlicher Tumoren oder anderer Krebserkrankheiten wertvoll ist, bedarf es langdauernder Untersuchungen auf breiter Grundlage.

Wir danken dem Leiter des Wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums Leverkusen, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Bayer, für seine allzeit gewährte Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Eingeg. am 10. Januar 1955 [A 639]

Zuschriften

Darstellung höherer Pseudohalogen-Sulfane

Von Prof. Dr. F. FEHÉR und HELMUT WEBER

Chemisches Institut der Universität Köln
Abteilung für anorganische und analytische Chemie

Im Rahmen der Arbeiten über die Chemie des Schwefels wurden die bisher bekannten Eigenschaften, die Struktur und Bildungsweisen der Schwefel-Cyan-Verbindungen, nämlich:

des Schwefel-dicyanids $S(CN)_2$,
des Dirhodans $(SCN)_2$,
des Schwefel-dirhodanids $S(SCN)_2$ und
des Dischwefel-dirhodanids $S_2(SCN)_2$,

untersucht. Vor allem unsere ramanpektroskopischen Untersuchungen legen nahe, daß man diese Verbindungen als die niederen Glieder einer homologen Reihe, der Reihe der Cyan- oder auch Rhodansulfane¹⁾ mit der allgemeinen Formel $S_n(CN)_2$ auffassen kann. Außerdem zeigte es sich, daß die Methode zu ihrer Darstellung aus Quecksilber(II)-rhodanid und SCl_2 , S_2Cl_2 oder S_2Br_2 sich noch weiter verallgemeinern läßt. Über Halogensulfane mit $n > 2$ kann man zu höheren Cyansulfanen mit mehr als vier Schwefel-Atomen in der Kette gelangen. Setzt man annähernd formelreine Produkte S_2Cl_2 und S_4Cl_2 in einem indifferenten organischen Lösungsmittel mit Quecksilber-rhodanid um, so erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum gelbe, hoch viskose und in ihrem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln sulfan-ähnliche Öle. Die Ramanpektren dieser Produkte sind voneinander und von denen der niederen Cyansulfane in wesentlichen Punkten verschieden, frei von den Linien des gelösten Schwefels, jedoch charakteristisch für die Cyansulfane und lassen keine andere Deutung zu als die, daß es sich hier um höhere Cyansulfane $S_6(CN)_2$ und $S_8(CN)_2$ handelt.

Weitere Untersuchungen über die Natur dieser und noch schwefel-reicherer Verbindungen sind im Gange.

Eingeg. am 21. März 1955 [Z 171]

Die thermische Stabilität des Chlorylfluorids ($FClO_2$)

Von Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER
und W. H. BASUALDO

Instituto de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia,
Universidad de Eva Perón, Rep. Argentina

In einer kürzlich erschienenen Notiz²⁾ über die Einwirkung von Fluor auf Chlorate teilen Bode und Klesper mit, daß sie neben dem Perochlorylfluorid, $FClO_3$, etwa im Mengenverhältnis 3 bis 4:1, eine weitere Substanz erhielten. Dampfdichte- und Siedepunktbestimmungen sprechen dafür, daß es sich um das erstmals von Schmitz und Schumacher hergestellte Chlorylfluorid, $FClO_2$, handelt. Bode und Klesper geben weiter an, daß dies Produkt schwer zu reinigen ist und daß bei Destillationsversuchen heftige Explosionen auftraten, die zur Zerstörung der Kolonne führten.

Es liegt nahe anzunehmen, daß Chlorylfluorid thermisch wenig beständig ist und zu explosivem Zerfall neigt. Dies ist jedoch keineswegs der Fall.

Chlorylfluorid kann man sehr einfach bei Einhaltung bestimmter Konzentrations- und Temperaturbedingungen durch direkte Reaktion von Fluor mit Chlordioxyd erhalten³⁾. Sind die Ausgangsstoffe frei von Verunreinigungen und arbeitet man in einer Quarzapparatur, die keine gefetteten Hähne enthält und möglichst

frei von auch den geringsten Wassermengen ist, so erhält man das farblose $FClO_2$ direkt in reiner Form.

Wir haben die Kinetik des thermischen Zerfalls dieser Verbindung sehr eingehend untersucht⁴⁾. Das reine Produkt zerfällt hiernach in Quarzgefäßen erst bei rund 300 °C mit meßbarer Geschwindigkeit. In Glasgefäßen setzt der Zerfall in Folge des katalytischen Einflusses der Gefäßwände etwas früher ein. Bereits kleine Mengen Wasserdampf beschleunigen den Zerfall stark. Einen explosiven Zerfall konnten wir jedoch nicht beobachten.

Es ist jedoch zu beachten, daß das $FClO_2$ mit bestimmten organischen Substanzen unter Bildung von freiem Chlordioxyd mit großer Geschwindigkeit reagiert. Läßt man z. B. gasförmiges $FClO_2$ einen stark gefetteten Hahn passieren, so erhält man ein stark gefärbtes Produkt, das erhebliche Mengen an Chloroxyden, im wesentlichen ClO_2 , enthält. Solche Mischungen können zu heftigen Explosionen Anlaß geben.

Eingeg. am 21. März 1955 [Z 170]

Bei thermischem Abbau von Kobalt(III)-amid entstehende Kobaltnitride

Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT
und Dr. NORBERT KRON

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Bonn

Beim thermischen Abbau von Kobalt(III)-amid kann unter passenden Bedingungen Kobalt(III)-nitrid⁵⁾ erhalten werden:



Beim Erhitzen im Vakuum spaltet dieses weiter Stickstoff ab und geht in Stickstoff-ärmere Reaktionsprodukte über. In unserer 1. Mitteilung über den thermischen Abbau von Kobalt(III)-amid⁶⁾ wurde berichtet, daß sämtliche erhaltene Kobaltnitride röntgenamorph seien. Wir haben den Abbau des Kobalt(III)-amids und die Abbauprodukte erneut eingehend untersucht. Hierbei stellten wir fest, daß die entstandenen Kobaltnitride doch kristallin sind. Der Abbau im Vakuum zwischen 50 und 70 °C ergab eine kubische im NaCl-Gitter kristallisierende Phase von der Idealzusammensetzung CoN (Gitterkonstante $a = 4,27$ kX). Allerdings wurde die genaue stöchiometrische Zusammensetzung nie erreicht, da der Ammoniak-Abspaltung gleichzeitig eine geringe Stickstoff-Abgabe parallel ging. Meist hatten die Abbauprodukte die Zusammensetzung $Co_{0,9}N_{0,8}$ bis $Co_{0,9}N_{0,9}$. Der Stickstoff-Gehalt der Abbauprodukte sank mit steigender Temperatur. Verschiedene Proben Kobalt(III)-amids wurden auf bestimmte Temperatur jeweils 5 h erhitzt. Das Ergebnis der Abbauprodukte zeigt Bild 1. Das Gitter der kubischen CoN -Phase blieb bis zur

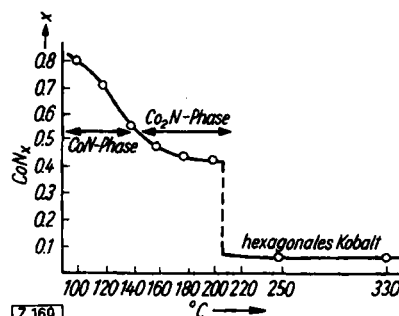


Bild 1

Abbaun von Kobalt(III)-amid im Vakuum (jeweils 5 h erhitzt)

¹⁾ Bezüglich Nomenklatur siehe F. Fehér, W. Laue u. J. Kraemer, Z. Naturforsch. 7b, 574 [1952], sowie F. Fehér, Vortrag auf dem IUPAC-Kongreß Münster „Schwefel und Schwefelverbindungen“, erscheint demnächst in dieser Ztschr.

²⁾ H. Bode u. E. Klesper, diese Ztschr. 66, 605 [1954].

³⁾ H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allgem. Chemie 249, 238 [1942].

⁴⁾ Erscheint an anderer Stelle.

⁵⁾ O. Schmitz-Dumont u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 253, 118 [1947].