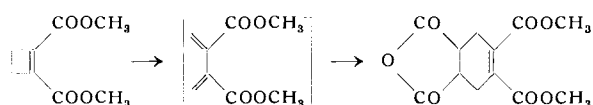


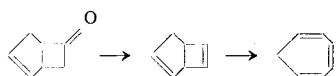
am 16. Dezember 1955

EMANUEL VOGEL, Karlsruhe: Über den Kohlenstoff-Vierring.

Cyclobutan zerfällt bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in zwei Molekeln Äthylen. Im ungesättigten Kohlenstoff-Vierring kommt zur Ringspannung die Aktivierung der 3,4-Bindung durch das π -Elektronensystem der Doppelbindung. Elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung machen den Cyclobuten-Ring besonders labil. So lagert sich Cyclobuten-3,4-dicarbonsäure-dimethylester schon bei 130 °C in cis-trans-Muconsäure-dimethylester um. In 1,2-disubstituierten Cyclobutenen üben die Substituenten nur einen geringen Einfluß auf die Festigkeit der 3,4-Bindung aus, da in diesem Falle das intermediäre Diradikal nicht resonanzstabilisiert ist. Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester isomerisiert erst beim Erhitzen auf 170–180 °C. Der dabei gebildete reaktionsfähige Butadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester konnte mit Maleinsäureanhydrid als Dien-Addukt abgefangen werden.

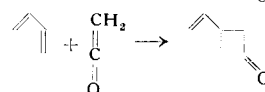


Bicyclo(3,2,0)-hepten-2-on-6 konnte in Cycloheptatrien überführt werden.

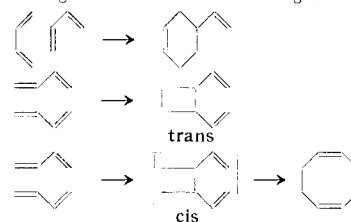


Die allgemeinste Bildungsweise des Kohlenstoff-Vierrings ist die Dimerisation olefinischer Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen. Die Reaktion kann mit der Dien-Synthese konkurrieren.

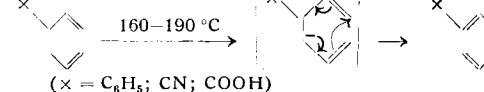
So ergibt die Addition von Keten an Butadien und konjugierte cyclische Diene ausschließlich Vierringbildung.



Bei der thermischen Dimerisation des Butadiens wird Sechs- und Vierring-Bildung gleichzeitig beobachtet. K. Ziegler und Wilms entdeckten die 1,4-1,4-Verknüpfung von zwei Molekeln Butadien zum Cyclooctadien-1,5. Für die Entstehung des Achtrings wird vom Vortr. folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Es wird angenommen, daß zunächst cis-1,2-Divinylcyclobutan gebildet wird, welches sehr wahrscheinlich thermisch instabil ist und durch Cope-Umlagerung in Cyclooctadien-1,5 übergeht. Nach Cope isomerisieren sich Diallyl-Verbindungen beim Erhitzen wie folgt:



Treibende Kraft der Reaktion ist das Konjugationsbestreben der ungesättigten Gruppe X mit der Doppelbindung. Beim cis-1,2-Divinylcyclobutan wäre die Tendenz zur Umlagerung auf die Spannung im Vierring zurückzuführen. Bei dem isolierbaren trans-1,2-Divinylcyclobutan sind dagegen die sterischen Voraussetzungen für eine derartige Umlagerung nicht erfüllt. [VB 760]

Rundschau

Der Nachweis schwerer Primärer der kosmischen Strahlung mittels einer Farbstoffmethode gelang J. Eugster. Triphenyltetrazoliumchlorid wird mit gewöhnlicher Gelatine gemischt, auf Plexiglasplatten aufgegossen, getrocknet und mit einer weiteren Plexiglasplatte überdeckt. Diese Farbstoffplatte wird zwischen zwei Paketen G 5 Ilford-Filmen (Nuclearplatten, 11 × 16 cm) so befestigt, daß die üblichen Röntgenmarken am Rande der Platten genau den Orientierungsmarken der Farbstoffplatten entsprechen. Die Expositionszeiten betragen bis zu 68 h bei 30000 m Höhe. Reduzierende Strahlungen wie Ra, Röntgen, UV- und — wie jetzt bewiesen — auch kosmische Strahlung verursachen starke Rotfärbung des gelösten Triphenyltetrazoliumchlorids an Stellen, die von Teilchen getroffen werden. Bei Auswertung der Platten findet man kleine rote Punkte in der Gelatineplatte, verursacht durch die schweren Primären. Die Spur dieser schweren Teilchen läßt sich an Hand der Orientierungsmarken durch alle Platten hindurch genau verfolgen. (Astronautica Acta 1, 57 [1955]). —Gä. (Rd 33)

Über Anwendung und Eigenschaften feuerfester Materialien berichtet O. J. Whittemore jr. Es sind speziell die Oxyde des Al, Be, Ca, Mg, Th, U und Zr, die als feuerfeste Materialien bei Temperaturen > 1700 °C verwendet werden: Al₂O₃, MgO, ZrO₂ zeigen hervorragende Stabilität gegen Redox-Einwirkung, daher werden sie in Schmelzöfen verwendet. Hoher elektrischer Widerstand des Al₂O₃ erlaubt Verwendung in elektrischen Öfen bis 1900 °C. ZrO₂, das bei 1000 °C eine Kristallumwandlung erleidet, wird mit 5 % CaO vermischt und eignet sich in dieser stabilisierten Form ausgezeichnet für Schmelztiegel (Pt, Pd, Ru, Rh, Stahl). Es dient als Trägermaterial, um Ba- und SrTiO₃ zu brennen, die seit kurzer Zeit für elektronische Geräte gebraucht werden (hohe DK). Die Verwendung von BeO (Fp 2520 °C) wird durch die Giftigkeit des Be beschränkt. ThO₂ hat von allen Oxyden den höchsten Fp (3300 °C). Es kann z. B. Ti in ThO₂-Tiegeln geschmolzen werden. Nachteile: Preis, Radioaktivität und Empfindlichkeit gegen große Temperaturdifferenzen. UO₂ hat keine praktische Bedeutung. (Ind. Engng. Chem. 47, 2510 [1955]). —Gä. (Rd 42)

Zwei neue Isotope, ²⁴⁶Pu und ²⁴⁶Am wurden von D. Engelkemeir, P. R. Fields, S. Fried und G. L. Pyle; C. M. Stevens; L. B. Asprey; C. I. Browne, H. Louise Smith und R. W. Spence in der Plutonium-Fraktion der Reaktionsprodukte des thermonuclearen Tests vom November 1952 nachgewiesen. In dieser wurden zu-

nächst zwei β -Aktivitäten festgestellt. Chemisch ließ sich zeigen, daß die energieärmere β -Aktivität (etwa 0,15 MeV) dem Pu, die energiereichere dem Am-Isotop zuzuordnen war. Die Halbwertszeiten betragen $11,2 \pm 0,2$ Tage bzw. $25 \pm 0,2$ min. Daß es sich nicht um die 245-, sondern um die 246-Isotope handelt, wurde massenspektrographisch bewiesen. Mit speziellen Szintillationspektrometern wurden die γ -Spektren hoher und niedriger Energie und das Koinzidenz- β -Spektrum aufgenommen. Daraus ergab sich die totale Zerfallsenergie des ²⁴⁶Am zu 2,29 MeV in guter Übereinstimmung mit dem von Seaborg vorausgesagten Wert von 1,94 MeV. (J. inorgan. nuclear Chem. 1, 345 [1955]). —Pe. (Rd 43)

Komplexsalze der Seltenen Erden mit Äthylendiamin-tetraessigsäure können zur Trennung der Lanthaniden benutzt werden. G. Brunisholz identifizierte sieben Hydrate der Form NH₄[RY]·nH₂O (R = Seltene Erde, Y = Äthylendiamin-tetraessigsäure) und fand, daß die Komplexe von Pr, Nd, Sm und Gd Oktahydrate bilden können, die gut kristallisieren und isomorph mit den entspr. Natriumsalzen, Na[RY]·8 H₂O, sind. Gewöhnlich werden die Komplexe von Pr, Nd und Sm jedoch in Form sehr feiner Nadeln erhalten; wie Kristallisationsversuche unter verschiedenen Bedingungen zeigten, liegen dabei mindestens drei verschiedene Phasen vor. Auch die übrigen untersuchten Hydrate, z. B. NH₄[LaY]·n H₂O, kristallisieren meist in Form feiner Nadeln und neigen zur Bildung übersättigter Lösungen. Auf Grund der unterschiedlichen Struktur der beschriebenen Hydrate entstehen bei der Kristallisation der Salze Mischungslücken in der festen Phase, wodurch die Möglichkeit zur Trennung bestimmter Seltenen Erden gegeben ist. So konnte ein Gemisch, das La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ und Sm₂O₃ ungefähr im selben Verhältnis wie Monazit enthält, in zwei Fraktionen zerlegt werden, von denen die eine mehr als 80 % La₂O₃ und die andere nur etwa 25 % La₂O₃ enthielt. Auch zur Trennung von Yttererden scheinen derartige Komplexe ähnlich vorteilhaft zu sein. (Helv. chim. Acta 38, 1654/57 [1955]). —Schm. (Rd 31)

Eine Trennung von Rhodium und Iridium durch Ionenaustauscher haben E. W. Berg und W. L. Senn ausgearbeitet. Durch 1-stündiges Erhitzen der 0,3 n salzsauen Lösung, die Rh und Ir enthält mit Thioharnstoff werden die genannten Metalle in einen Rh(III)-thioharnstoff-Komplex bzw. in einen Ir(IV)-thioharnstoff-Komplex übergeführt. Der erstere hat kationischen, der zweite anionischen Charakter. Gibt man diese Lösung nun auf einen in