

200 mm WS) einer Stahlflasche entnommen wird. Das Gas ist durchgesezt, wenn die vorübergehend leuchtende und vergrößerte Flamme wieder auf ihre ursprüngliche Länge zurückgegangen und farblos geworden ist. Man läßt noch einige Minuten Stickstoff nachströmen und bricht dann die Verbrennung ab. Flüssiggasproben können direkt aus kleinen Probestahlflaschen über ein Reduzierventil angeschlossen werden. Durch Wägen der Flasche vor und nach der Verbrennung erhält man die Einwaage.

Feste Substanzen werden zuvor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Sollte das Lösungsmittel selbst geringe Schwefel- oder Chlor-Mengen enthalten, so bestimmt man diese für sich und setzt sie entsprechend in Rechnung.

Schließlich sollen noch einige Gefahrenquellen für die Apparatur genannt werden. Phosphor-haltige Substanzen sollte man nicht darin verbrennen. Sie ergeben als

Verbrennungsprodukt Phosphorpentoxyd, das sich in unmittelbarer Nähe der Flamme, also auch am Brennerkopf, ablagert. Hier haben wir den einzigen Teil des Gerätes, der beim Betrieb bis auf Rotglut erhitzt wird. Dabei kann sich zwischen SiO_2 und P_2O_5 ein niedrig schmelzendes Eutektikum bilden, wodurch der Brenner zerstört wird. Der heiße Brennerkopf wird ferner auch durch Alkali angegriffen. Die häufig vorhandenen Natrium-Spuren in den Substanzen bewirken bereits einen langsamen Verschleiß. Er ist aber tragbar. Wir rechnen mit rund 2000 Verbrennungen, ehe die Alkali-Korrosion am Brennerkopf merklich wird. Sie äußert sich im Brüchigwerden des Materials. Weniger schwerwiegend sind Ablagerungen von Schwermetalloxyden am Kopf des Brenners. Sie lassen sich durch Eintauchen in Salpetersäure wieder entfernen.

Eingegangen am 30. April 1957 [A 822]

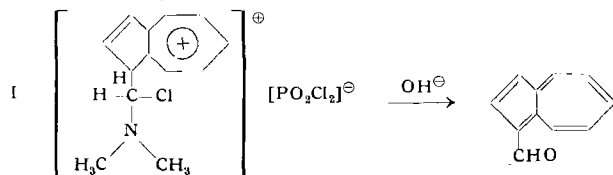
Zuschriften

Synthese von Azulen-aldehyden und -ketonen*)

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. C. BERNHARD
Chemisches Institut der Universität Marburg

Die soeben erschienene kurze Mitteilung von W. Treibs und Mitarbeitern¹⁾ über die Synthese der Aldehyde und Nitrile des Guaj-, Isogua- und Vativ-azulens veranlaßt uns zur vorläufigen Bekanntgabe von Ergebnissen, die wir im Laufe des letzten Jahres erzielen²⁾.

Eine Aldehyd-Gruppe ist in die 1- oder 3-Stellung von Azulenen leicht einzuführen, wenn man zu der Lösung eines Azulens in Dimethylformamid Phosphoroxychlorid gibt (Vilsmeier-Reaktion). In der Kälte entsteht zunächst ein violett bis rotes Azuleniumsalz, welches in einzelnen Fällen isoliert wurde (I). Alkalische Hydrolyse liefert den Azulen-aldehyd-(1 bzw. 3) in 90–95% Ausbeute (ber. auf Azulen).



Verwendet man anstelle von Dimethylformamid z. B. N-Dimethyl-acetamid oder Benzamid, so gelangt man, ebenfalls mit guten Ausbeuten, zu Azulen-ketonen. Phosphoroxychlorid kann durch PCl_5 , Phosgen, Thionylchlorid und andere saure halogenhaltige Kondensationsmittel ersetzt werden.

So wurde erstmals das Lactarviolin (4-Methyl-7-isopropenyl-azulen-aldehyd-(1)) des echten Reizkers (*Lactarius deliciosus* L.)³⁾ aus 4-Methyl-7-isopropenyl-azulen (durch Umsetzung⁴⁾ von Cyclopentadien-Natrium mit N-Methyl-3-isopropenyl-pyridiniumbromid zum 7-Isopropenyl-azulen und Einführung der Methyl-Gruppe in die 4-Stellung⁵⁾ mit Lithium-methyl) synthetisiert. Ferner haben wir dargestellt:

Verbindung	Fp °C	Fp °C Semicarbazon	Absorptions- maxima mμ
Azulen-aldehyd-(1)	violett. Öl	213–214 (Zers.)	647f 586f 540f
1-Methyl-azulen-aldehyd-(1)	72–73	209–210	690m 621m 569f
4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)	106–107	231–233	610s 517f
Guajazulen-aldehyd-(3)	85–86	194–195	680s 568f
Lactarviolin	57–58	Zers. > 155	633m 577f 538f
1-Acetyl-azulen	violett. Öl	229–230	657f 598f 554f

Alle diese Aldehyde sind recht beständig, lösen sich leicht in verd. Mineralsäuren und liefern mit Säuren (unter Feuchtigkeitsabschluß) oder Alkylierungsmitteln (z. B. Triäthylloxoniumfluorborat,

Dimethylsulfat) gut kristallisierte, gelb- bis orangefarbige Salze (II)*):

Die Synthese von Azulen-dialdehyden-(1.3) ist in ähnlicher Weise möglich. Auch wurden die Azulen-aldehyde und -ketone durch verschiedene Reaktionen in eine ganze Reihe weiterer Produkte umgewandelt, worüber demnächst im einzelnen berichtet werden soll.

Eingegangen am 10. Juli 1957 [Z 489]

*) Anm. b. d. Korr.: Vorgetragen auf dem XVI. IUPAC-Kongreß in Paris 1957. ¹⁾ Naturwissenschaften 44, 352 [1957] (vom 4. 7. 1957). – ²⁾ Zum Patent angemeldet. – ³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 333 [1935]. – ⁴⁾ K. Hafner, diese Ztschr. 67, 302 [1955]. – ⁵⁾ K. Hafner u. H. Weides, diese Ztschr. 67, 302 [1955]; Liebigs Ann. Chem. 606, 90 [1957]. – ⁶⁾ Vgl. E. Heilbronner u. R. W. Schmid, Helv. chim. Acta 37, 2018 [1954].

Cyclopentadienyl-thallium

Von Dr. H. MEISTER*)

Wissenschaftliches Laboratorium
der Chemischen Werke Hüls A. G.

Cyclopentadien gibt mit Thalliumhydroxyd oder Thalliumsalzen in Gegenwart von Alkalien in wäßriger Lösung praktisch quantitativ Cyclopentadienylthallium¹⁾, das bei 0 °C in farblosen, in der Wärme bei etwa 60 °C in schwach gelben Nadeln kristallisiert (schwache Thermochromie). In Wasser ist es praktisch unlöslich, in warmem Methanol, Aceton, Pyridin u. a. mäßig löslich. Es ist bei 0 °C mehrere Wochen haltbar; durch Erhitzen kann es nicht zum Schmelzen gebracht werden, sublimiert aber bei 10 Torr und 100–110 °C zu 80% über.

Beim Erwärmen mit verd. Säuren tritt Hydrolyse ein unter Rückbildung von Cyclopentadien. Zum Unterschied von den bekannten Metallverbindungen des Cyclopentadiens²⁾, die durch Umsetzung der Metallhalogenide mit der Alkali- oder der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens erhalten werden, reagiert Thalliumhydroxyd in wäßriger Lösung bei 0 bis 20 °C unmittelbar mit Cyclopentadien. Dadurch kann Thallium als Cyclopentadienylthallium-Verbindung von anderen Metallen abgetrennt und durch Spaltung mit verd. Säuren in das Thalliumsalz übergeführt werden. Bei Anwesenheit von Kupfer, Silber oder Quecksilber, die in wäßrig alkalisch-ammoniakalischer Lösung ebenfalls durch Cyclopentadien gefällt werden³⁾, ist der Zusatz einer entsprechenden Menge eines Alkalicyanids notwendig; dadurch werden diese Metalle komplex gebunden und ihre Fällung verhindert. Es können auf diese Weise Thalliumsalze von hoher Reinheit hergestellt werden.

Infolge der sehr geringen Löslichkeit von Cyclopentadienylthallium in Wasser kann Thalliumhydroxyd noch in einer Verdünnung von 1:30000 mit Cyclopentadien gefällt werden. In dieser Verdünnung ist zur vollständigen Ausfällung ein Überschuß von Kaliumhydroxyd, etwa 10 mg KOH auf 1 mg Thalliumhydroxyd, erforderlich.

Die Umsetzung von Cyclopentadien mit Thalliumhydroxyd ist eine spezifische Reaktion, die sowohl zum Nachweis von Cyclopentadien als auch von Thallium sehr gut geeignet ist.

In eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 25 g Thallium(I)-sulfat (Überschuß) und 10 g Kaliumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gibt man bei Zimmertemperatur 5 g Cyclopentadien und schüttelt

oder rührt einige Minuten gut durch; den entstandenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Wasser und wenig eiskaltem Methanol aus und trocknet. Man erhält 19,5 g Cyclopentadienyl-thallium (95 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte Cyclopentadien).

C_5H_5Tl (269.5) ber.: C 22,28 H 1,87 Tl 75,85
gef.: 22,11 1,90 77,0

In einen Rührkolben mit Destillationsaufsatz gibt man 33 g Cyclopentadienyl-thallium und 130 g 6proz. wäßrige Schwefelsäure und destilliert unter Erwärmen und Rühren das freigemachte Cyclopentadien über. Man erhält 7,3 g Cyclopentadien vom Kp 40–41 °C (Ausbeute 90,4 % d. Th.). Im Destillationskolben bleibt das Thallium als Sulfat zurück.

Eingegangen am 4. Juli 1957 [Z 490]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ DBP. 942989 vom 25. Juni 1954. — ²⁾ E. O. Fischer, diese Ztschr. 67, 475 [1955]. — ³⁾ J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 71 [1901].

Darstellung und Eigenschaften von $S_3N_2F_2$

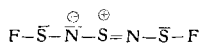
Von Prof. Dr. O. GLEMSEK
und cand. chem. E. WYSZOMIRSKI

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man ein Gemenge der gasförmigen Verbindungen SN_2F_2 und SNF längere Zeit in einem Rundkolben bei erniedrigtem Druck stehen, dann scheiden sich an der Glaswand grüngelbe Kristalle ab²⁾.

Zur Darstellung des Gemisches von SN_2F_2 und SNF koachten wir nun 15 g S_4N_4 mit 45g AgF_2 12 h in Tetrachlorkohlenstoff und brachten das vom Lösungsmittel befreite Gasgemenge bei 600 Torr in einen 6 l-Rundkolben bei 20 °C. Schon nach 1 h zeigen sich kleine, gelbgrüne Blättchen an der Wandung des Kolbens. Nach einer Woche hat die Glaswand eine tiefgelbe Farbe angenommen; die Blättchen, die senkrecht dazu wachsen sind zentimeterlang geworden. Mit einer von außen magnetisch geführten Nadel wurden die Kristalle von der Wand abgekratzt und in ein Sublimationsrohr gebracht. Durch Sublimation im Hochvakuum wurden die Kriställchen von mitabgeschiedenen Wandbelag getrennt, der aus S_3N_4 und einer weiteren Substanz besteht, die wir noch nicht untersucht haben.

Bei den gereinigten Kristallen³⁾ liegt die Verbindung $S_3N_2F_2$ vor. (Fp 85 °C; Zersetzp. 97 °C; Sublp. 40 °C). Da der Stickstoff bei der Hydrolyse mit Natronlauge quantitativ als NH_3 entbunden wird, kann keine N-N-Bindung und können keine N-F-Bindungen vorhanden sein. Damit und mit der ermittelten Oxydationszahl von 2,6 sowie der Analyse und dem Molekulargewicht ist folgende Strukturformel zu vereinbaren:



Eingegangen am 17. Juli 1957 [Z 491]

¹⁾ IV. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen; III. Mitteilung, O. Glemser u. H. Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 287, 54 [1956]. — ²⁾ O. Glemser, H. Schröder u. H. Haeseler, ebenda 279, 28 [1955]. — ³⁾ Bei 65 °C sublimiert eine zweite Fraktion, bei der es sich vermutlich um eine polymorphe Modifikation des $S_3N_2F_2$ handelt. Hierüber wird noch berichtet.

Über ϵ - MnO_2 , eine neue, polymorphe Modifikation des Mangandioxyds¹⁾

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dipl. chem. H. MEISIEK
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Erhitzt man eine Lösung von 20–60 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 30 ml doppelt dest. Wassers in einem Einschmelzrohr aus Jenaer Glas (Füllgrad 40–70 %) 2 bis 6 h auf 150 °C, dann setzen sich nach dem Abkühlen etwa 20–50 mg eines grauschwarzen, feinteiligen Niederschlags ab. Nach dem Waschen bis zur Nitrat-Freiheit des Fällprodukts wird über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Frankfurt

am 9. Mai 1957

O. SCHMITZ-DU MONT, Bonn: Über das Problem Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe.

Um die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe aufzufinden, wurden Co^{2+} und Ni^{2+} als farbgebende Kationen in oxydische Wirtsgitter isomorph eingebaut. Für die experimentelle Bearbeitung des Problems diente die Theorie des innerkristallinen Stark-Effektes¹⁾ als heuristisches Prinzip. Danach ist das Kristallfeld (Symmetrie und Stärke) für den Charakter der Lichtabsorption maßgebend. Da das wirksame Feld in erster Näherung von der Art der Koordination bedingt wird, wurde der Einfluß 1. der Koordinationszahl, 2. des Abstandes

¹⁾ Vgl. H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 66, 768 [1954].

Analyse: $MnO_{1.83}$; $MnO_{1.95}$ · Wassergehalt 1–2 %. Spektralanalytisch wurden an Fremdbestandteilen ermittelt: Fe < 0,1 %; Mg < 0,01 %; Ca < 0,001 %; Si < 0,01 %.

Nach der Extraktion des Eisens aus dem Ausgangsmaterial als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III)²⁾ war der Fe-Gehalt 0,0005 % und kleiner. Der Eisengehalt ist danach für das Auftreten der neuen Modifikation nicht verantwortlich zu machen. Das gleiche Produkt bildet sich auch, wenn die Lösung in einem Platintiegel im Einschmelzrohr erhitzt wird.

Nach den Röntgenaufnahmen liegt eine neue, gut kristallisierte Modifikation des Mangandioxyds vor, für die wir die Bezeichnung ϵ - MnO_2 vorschlagen. Beim Erhitzen im Platintiegel an der Luft beginnt die Umwandlung von ϵ - MnO_2 in β - MnO_2 (Pyrolusit) bei 225 °C; sie ist bei 450 °C beendet. Ab 525 °C tritt, unter Abgabe von Sauerstoff, der Abbau des β - MnO_2 zu α - Mn_2O_3 ein.

Eingegangen am 17. Juli 1957 [Z 492]

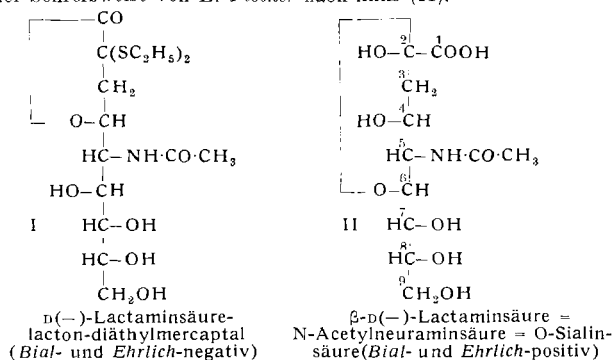
¹⁾ III. Mitteilung über Manganoxysäure; II. Mitt., O. Glemser u. H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 271, 293 [1953]. — ²⁾ Max Ziegler, O. Glemser u. N. Petri, diese Ztschr. 69, 174 [1957].

Die Konfiguration der Lactaminsäure

Von Prof. Dr. R. KUHN und Dr. R. BROSSMER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Durch Abbau zu N-Acetyl-D-glucosamin haben wir¹⁾ die Konfiguration der Lactaminsäure (N-Acetyl-neuraminsäure) an den C-Atomen 5, 6, 7 und 8 geklärt. Die sterische Anordnung am C-Atom 4 blieb ungewiß²⁾. Jetzt fanden wir, daß Lactaminsäure mit $C_2H_5SH + HCl$ glatt ein Mercapto-lacton $C_{15}H_{27}O_7NS_2$ (Fp 124–125 °C, Ber.: C 45,32, H 6,85, N 3,53, S 16,15 Gef.: C 45,48, H 6,63, N 3,58, S 16,61) gibt, bei dem es sich nur um ein γ -Lacton handeln kann. Die starke Linksdrehung ($[\alpha]_D^{25} = -83^\circ$ in CH_3OH , $c = 1\%$) zeigt nach C. S. Hudsons Lacton-Regel, daß der Lacton-Ring nach links zu schreiben ist (I). Demgemäß steht auch das Hydroxyl am C-Atom 4 der natürlichen D(-)-Lactaminsäure in der Schreibweise von E. Fischer nach links (II).



In Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel zeigt Lactaminsäure Mutarotation: $[\alpha]_D^{25} = -115^\circ$ (7 min.) $\rightarrow -37^\circ$ (23 min.) $\rightarrow -24^\circ$ (Endwert). Die kristallisierte Verbindung stellt somit die aufwärts mutarotierende β -Form dar, womit auch die Konfiguration am C-Atom 2 geklärt ist. Eingegangen am 26. Juli 1957 [Z 494]

¹⁾ R. Kuhn u. R. Brossmer, Chem. Ber. 89, 2471 [1956]; R. Kuhn, diese Ztschr. 69, 23 [1957]. — ²⁾ Auch die inzwischen von J. W. Cornforth, M. E. Daines und A. Gottschalk, Proc. chem. Soc. 1957, 25 nachgewiesene Bildung geringer Mengen von Lactaminsäure aus N-Acetyl-D-glucosamin und Oxalessigsäure bei pH 10–11 vermochte nicht zu entscheiden, ob OH am C 4 nach rechts oder links zu schreiben ist.

$M^{2+}-O^{2-}$ ($M^{2+} = Co^{2+}$ bzw. Ni^{2+}), 3. der Symmetrie des Koordinationspolyeders auf die Lichtabsorption untersucht.

Eine Herabsetzung der Koordinationszahl von 6 auf 4 hat eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden zur Folge. Den gleichen Effekt kann eine Gitteraufweitung bewirken, sofern sich hierbei tatsächlich die Abstände $M^{2+}-O^{2-}$ vergrößern, was nicht immer der Fall ist. Eine Erniedrigung der Punktsymmetrie des Koordinationspolyeders ohne gleichzeitige Verzerrung desselben hat keine wesentliche Schwerpunktsverschiebung des Absorptionsbereiches zur Folge, wohl aber das Auftreten neuer Banden oder ein stärkeres Hervortreten der Feinstruktur der Banden. Eine Verzerrung des Koordinationspolyeders (unterschiedliche Abstände innerhalb desselben) bewirkt eine Rotverschiebung und Erhöhung der Absorptionsintensität sowie die Ausbildung scharfer Absorptionsminima. [VB 940]