

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 $S_3N_2F_2$

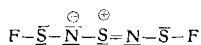
Von Prof. Dr. O. GLEMSENER
und cand. chem. E. WYSZOMIRSKI

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 mitabgeschiedenem 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. GLEMSENER 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.

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]

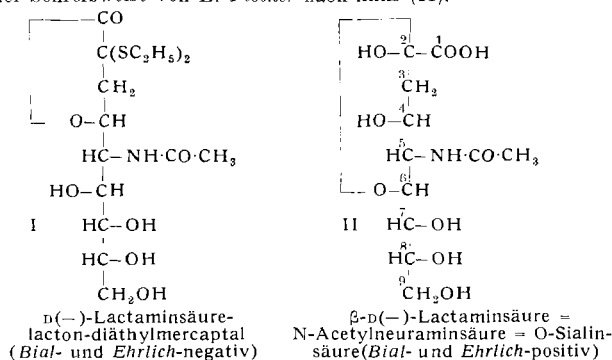
¹⁾ III. Mitteilung über Manganoxyside; II. Mitt., O. Glemser u. H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 271, 293 [1953]. — ²⁾ Max Ziegler, O. Glemser u. N. Petri, diese Ztschr. 69, 174 [1957].

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.

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].

$M^{2+}-O^{2-}$ ($M^{2+} = Co^{2+}$ 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]