

der wichtigsten Spaltprodukte mit Halbwertszeiten über 5 h leistet die angegebene Methode gute Dienste.

Auch andere Autoren¹³⁾ haben mit einfachen Lösungsmittelgemischen wie z. B. Äthanol, Methanol, Ammoniumrhodanid-Lösung oder Eisessig-, Salzsäure-Mischungen Uran-Spaltprodukte papierchromatographisch getrennt. Die ohne Gruppentrennung hergestellten Chromatogramme zeigen jedoch, daß sich die Flecke der einzelnen Elemente

¹³⁾ N. Matsuura, Japan Analyst 4, 243 [1955]; S. Nakano, Bull. chem. Soc. Japan 29, 219 [1956].

vielfach überschneiden, so daß keine befriedigenden Trennungen erzielt werden.

Die quantitative Auswertung von Chromatogrammen, die nach dem hier beschriebenen Verfahren entwickelt wurden, dürfte für eine Reihe von Spaltprodukten ohne weiteres möglich sein, erfordert indessen jedoch weitere Arbeit.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Ein gegangen am 1. April 1957 [A 810]

Zuschriften

Methylierung von Aminen durch Diazomethan unter Borfluorid-Katalyse

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. W. RUNDEL
und cand. chem. H. HUBER-EMDEN

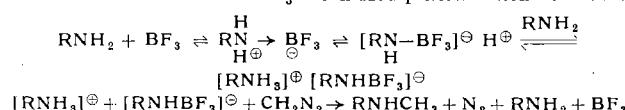
*Institut für Angewandte Chemie und Chemisches Institut
der Universität Tübingen*

Diazomethan wird überraschenderweise in Anwesenheit von Methylamin durch Borfluorid-ätherat nicht unter Polymethylen-Bildung zersetzt¹⁾. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach Verbrauch des Diazomethans lieferte neben unverändertem Methylamin dessen Methylierungsprodukte, Dimethyl- und Trimethylamin.

Weitere Versuche ergaben, daß diese Reaktion nicht auf Methylamin beschränkt ist, sondern sich allgemein zur Methylierung von Aminen der verschiedensten Konstitution anwenden läßt, z. B. Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Cyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, Piperidin, Morphin, Phenyldyrazin usw. Geht man von primären Aminen aus, so erhält man meist Gemische aus methylierten sek. und dimethylierten tert. Aminen neben etwas unverändertem Ausgangsamin. Sekundäre Amine liefern die methylierten tert. Amine neben unverändertem Ausgangsamin. Die Ausbeuten an methylierten Produkten sind gut.

Zweckmäßig arbeitet man in reinen Aminen bzw. mit Amin-Lösungen in wasserfreien inerten Lösungsmitteln (Äther, Chloroform) und leitet zwischen -80°C und Zimmertemperatur Diazomethan gasförmig ein bzw. gibt es gelöst zu. Als BF_3 -Zusatz genügen katalytische Mengen des Ätherats. Auch andere Bor-Verbindungen, z. B. Borsäureester des Trichloräthanols sowie auch aluminiumorganische Verbindungen erwiesen sich als wirksam.

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von *R. Kuhn* und Mitarb.²⁾ über die Einwirkung von Diazomethan auf Aminosäuren und *Th. Wieland* und *H. Peil*³⁾ (Einwirkung auf wäßriges Ammoniak) nehmen wir an, daß auch in unserm Fall die eigentliche Methylierung an der Ammonium-Form — hier über Gleichgewichte mit teilweise dissozierten $\text{BF}_3\text{-Amin-Komplexen}$ — sich vollzieht:



Für das Vorliegen solcher Gleichgewichte spricht, daß stets Amin-Gemische erhalten werden, sowie, daß die Methode beim Diphenylamin, von dem keine stabilen BF_3 -Komplexe bekannt sind, versagt. Damit ist zugleich die Grenze der Anwendbarkeit unserer neuen Methode aufgezeigt.

Die ausführlichen Ergebnisse werden in den Chemischen Be-
richten veröffentlicht. Eingegangen am 20. August 1957. [Z 5041]

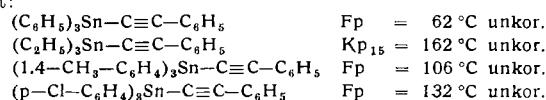
¹⁾ Eine Reaktion, die ohne Amin nahezu quantitativ, unter Umständen mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, s. H. Meerwein, diese Ztschr. 60, 78 [1948]; S. W. Cantor u. R. C. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. 75, 931 [1953]. — ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1333 [1937]; Chem. Ber. 83, 420 [1950]; 85, 38 [1952]. — ³⁾ Chem. Ber. 89, 2408 [1956].

moniak dargestellt werden. Es sind gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Substanzen. Schmelzpunkte aus Petroläther:

$(1.2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Sn}(1.2\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$	143 °C	unkor.
$(1.4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Sn}(1.4\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$	149 °C	unkor.
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3)_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3)_3$	94 °C	unkor.
$(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Sn}(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$	191 °C	unkor.

Starkes Alkali spaltet die Verbindungen unter Acetylen-Verlust zu den Hydroxyden $(R)_3SnOH$. Die unsymmetrischen aliphatischen und aromatischen sowie substituierten aromatischen Zinn-acetylen-Verbindungen der Formel $(R)_3Sn-C\equiv C-R'$ konnten durch Umsatz von Triphenyl-zinnchlorid, Triäthyl-zinnchlorid, Tri-p-tolylzinnchlorid und Tri-p-chlorphenyl-zinnbromid mit Phenylacetylen-magnesiumbromid in Chloroform erhalten werden.

Bei den aromatischen Verbindungen handelt es sich um gut kristallisierende Verbindungen, die aus Äthanol umkristallisiert wurden. Die aliphatische Verbindung ist eine wasserklare Flüssigkeit.



Alle vier Verbindungen lassen sich wie die symmetrischen durch Alkali spalten. Eingegangen am 12. August 1957 [Z 502]

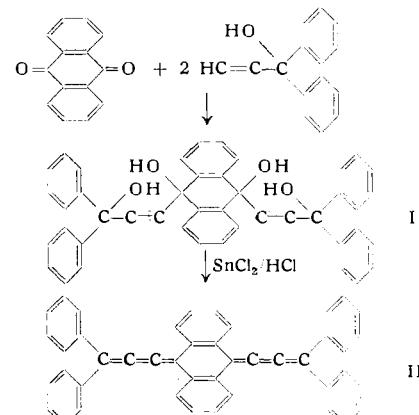
Synthese von Bis-Kumulenen Über das 9,10-Bis-(3,3-diphenyl-propadienyliidene)- 9,10-dihydro-anthracen

Äthinierungsreaktionen. IV. Mitteil.¹⁾

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. G. DANKERT

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Ähnlich wie mit Acetylen und dessen monosubstituierten Derivaten²⁾ setzen sich Chinone mit Alkinolen um. So erhält man aus Äthynyl-benzhydrol und Antrachinon in Gegenwart von Li-amid in flüssigem Ammoniak 9.10-Dihydroxy-9.10-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-1-propinyl]-9.10-dihydro-anthracen (I), das mit $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ in ein Bis-Kumulen reduziert wird, dessen Kumulen-Kette



über ein Chinon-System miteinander in Konjugation und Resonanz stehen. Das 9,10-Bis-[3,3-diphenyl-propadienyliden]-9,10-dihydroanthracen (II) bildet prachtvolle blauschwarze Kristalle mit grünem metallischem Oberflächenanzug vom $F_n > 360^\circ\text{C}$, die in

sämtlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Schon Spuren der Substanz färben organische Lösungsmittel, wie Dioxan oder Dimethylformamid, intensiv rotviolett.

Das UV-Spektrum von II in Dioxan besitzt bei 257,5 $\mu\mu$ und im sichtbaren Bereich bei 583 $\mu\mu$ ein Maximum. Zu I gelangt man auch, wenn man 9,10-Dihydroxy-9,10-diäthinal-9,10-dihydro-

anthracen direkt in flüssigem Ammoniak mit Alkaliamid oder als Grignard-Verbindung in Äther mit Benzophenon umsetzt.

Eingegangen am 20. August 1957 [Z 505]

1) III. Mitteil. W. Ried u. H. J. Schmidt, Liebigs Ann. Chem., im Druck. — 2) W. Ried u. H. J. Schmidt, diese Ztschr. 69, 205 [1957].

Versammlungsberichte

Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 28. Juni 1957

HAROLD C. UREY, Oxford: *Meteorite und der Ursprung des Sonnensystems*.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ wurde eine im wesentlichen neue Theorie für die Entstehung des Sonnensystems vorgeschlagen, die sich auf die Struktur und chemische Zusammensetzung von Meteoriten stützt. Demnach lassen sich die folgenden Stufen unterscheiden:

1. Körper von etwa Mondgröße häuften sich an unter abwechselnder Erwärmung und Abkühlung und erreichten schließlich eine gleichmäßige Temperatur von etwa 500 °C. In diesen Körpern bildeten sich während einiger 10⁷ Jahre die α - und γ -Phasen von Nickeleisen und die Diamanten der Eisen- und Steinmeteoriten.

2. Die Körper zerfielen, vermutlich durch Zusammenstöße, in Teilchen von meist weniger als 1 mm Größe, wahrscheinlich sind aber auch die größten Meteorite als „Überlebende“ dieser Zusammenstöße anzusehen.

3. Die entstandenen kleinen Teilchen vereinigten sich zu Körpern von der Größe von Asteroiden, und diese waren die unmittelbaren „Eltern“ der Meteoriten.

Das Ganze geschah vor etwa 4,5 $\times 10^9$ Jahren.

Kürzlich haben Gerling und Leskii ursprüngliches Helium, Neon und Argon in einem Steinmeteoriten gefunden und daraus geschlossen, daß der Meteorit in Gegenwart von Helium von etwa 3 atm Druck geschmolzen wurde. Das würde bedeuten, daß die Anhäufung der Körper von Mondgröße in Gegenwart eines kosmischen Gasgemisches geschah. Es wird angenommen, daß dies in einem Sonnenscheiben Nebel eintrat, ähnlich dem von v. Weizsäcker vorgeschlagenen. Dieser Nebel soll sich jedoch gebildet haben bevor die Sonne ihre gegenwärtige Leuchtkraft erhielt, und zwar bei sehr geringer Temperatur, etwa der eines schwarzen Körpers im freien Raum. Unter diesen Bedingungen würde Wasserstoff zu einer festen Masse kondensieren und als solche Turbulenzen des unkondensierten Helium-Gases verhindern. Dies würde den Nebel stabilisieren und seinen Zerfall durch Gravitationskräfte ermöglichen unter Bildung von Massen, aus denen dann die Körper von Mondgröße hervorgingen. Als die Sonne zu leuchten begann wurde der Nebel instabil und zerstreute sich rasch. Die in der 2. Stufe erforderlichen Zusammenstöße müssen dabei erfolgt sein, und es ist möglich, daß Jupiter zunächst näher an der Sonne entstanden ist und sich später durch Gezeitenreibung in der großen Ursonne von ihr fortbewegt hat. Indem er sich durch die Körper von Mondgröße hindurchbewegte, rief er Zusammenstöße unter ihnen hervor. Es wird vermutet, daß die terrestrischen Planeten sich bildeten, nachdem die kosmischen Gase verschwunden waren. Wasser wirkte vermutlich dämpfend auf die relativen Bewegungen der bei den Zusammenstößen entstandenen Trümmer.

Dieses Schema ist kompliziert, aber die zu erklärenden Erscheinungen sind ebenfalls sehr verwickelt. Wahrscheinlich ist die gegebene Deutung nicht die einzige mögliche, aber einfache Erklärungsversuche sind lediglich oberflächlich und können daher nicht richtig sein.

[VB 960]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 15. Juli 1957

T. F. YOUNG, Chicago: *Raman Spectral Studies of Chemical Equilibria in Solutions of Electrolytes*.

Raman-spektroskopisch können einzelne Ionensorten qualitativ und auch quantitativ bestimmt werden. Für die Bestimmung der Konzentration einer Ionensorte wird die integrierte Intensität einer starken, charakteristischen Raman-Linie herangezogen, die der Konzentration direkt proportional ist. Unter günstigen Bedingungen kann der Fehler auf 0,2% reduziert werden.

Aus Messungen an wäßrigen Schwefelsäure-Lösungen bei 25 °C folgt, daß die Sulfationen-Konzentration zu einem Maximum von 1,8 mol/l ansteigt, wenn die stöchiometrische Molarität auf 6,5 mol/l erhöht wird. Danach nimmt die Sulfat-Konzentration ab und wird bei einer stöchiometrischen Konzentration von 15,3 mol/l

¹⁾ Astrophys. J. 124, 625 [1956].

praktisch Null. Bei weiterer Erhöhung der stöchiometrischen Konzentration entsteht undissozierte Schwefelsäure, deren Konzentration ein Maximum in reiner Schwefelsäure annimmt. Die Bisulfationen-Konzentration steigt bei Erhöhung der Molarität bis zu einem Maximum in 14-molarer Schwefelsäure, nimmt dann rasch ab und wird fast Null in reiner Schwefelsäure.

Das Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure und Bisulfat bzw. zwischen Bisulfat und Sulfat ist stark temperaturabhängig. So steigt die Sulfat-Konzentration in 6,0 molarer Lösung von 1,3 mol/l bei 50 °C auf 2,2 mol/l bei 0 °C.

Untersuchungen an 10-molaren Salpetersäure-Lösungen bei 25 °C zeigen, daß die Säure nur zu 50% dissoziert ist. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit Abschätzungen des Dissoziationsgrades aus Messungen der magnetischen Kernresonanz.

[VB 959]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 4. Juli 1957

H. STAMM, Essen: *Technische Entwicklungen auf dem Gebiet der Seltenen Erden*

Neben dem Monazitsand hat als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Ceriterden-Produkten neuerdings der Bastnäsit Bedeutung erlangt, der u. a. in Belgisch-Kongo sowie in Kalifornien und New Mexico gefunden wird. Bastnäsit ist ein thorium-freies Fluorid-Carbonat der Seltenen Erden, das gewöhnlich durch Erdalkalien sowie durch Fe_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 verunreinigt ist. Nach W. Brugger und H. Stamm¹⁾ läßt sich aus einem briekettierten Gemenge von feingemahlenem, geglühtem Bastnäsit und Kohlepulver durch Überleiten von Chlor bei 1000 bis 1200 °C ein geschmolzenes, wasser- und oxychlorid-freies Ceritchlorid gewinnen, das direkt für die Schmelzelektrolyse eingesetzt werden kann; von den Nebenbestandteilen des Ausgangsmaterials gehen bei der Chlorierung die Erdalkalien und ein Teil des Fluors in die Chloridschmelze (sie stören die Elektrolyse nicht), während alle übrigen Elemente die Reaktionszone mit den Abgasen als flüchtige Chloride verlassen. Um das Verfahren in technischem Maßstab kontinuierlich anwenden zu können, bedient man sich eines von W. Brugger²⁾ konstruierten elektrisch beheizten Schachtofens, bei dem sämtliche Bauteile, die bei der hohen Reaktionstemperatur mit Chlor in Berührung kommen, aus Graphit bestehen. Dieser Ofen eignet sich auch für andere Chlorierungen bei extrem hoher Temperatur, z. B. zum Aufschluß von Monazit oder von Manganerzen³⁾.

Aus dem Ceritchlorid, wie es hier auffällt, läßt sich durch Elektrolyse in Graphitzellen ein bemerkenswert reines Cer-Mischmetall gewinnen. Dessen Hauptanwendungsbereich liegt vorläufig noch in der Herstellung von Zündlegierungen. Bis vor kurzem ließen sich Zündsteine für Feuerzeuge usw. aus Ceritmetall-Eisen-Legierungen nur mit Hilfe von Gießverfahren herstellen. W. Bungardt hat Bedingungen aufgefunden, unter denen sich solche Legierungen auch durch Strangpressen verformen lassen, ohne ihre Zündwilligkeit zu verlieren⁴⁾.

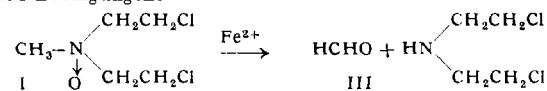
Die Verbilligung, die die Seltenen Erden während der letzten Jahre infolge Vergrößerung der Produktionskapazität und Verbesserung der Aufbereitungs- und Trennmethoden erfahren haben, bietet einen starken Anreiz, diesen keineswegs mehr seltenen Materialien neue Anwendungsbereiche zu erschließen.

[VB 956]

am 18. Juli 1957

H. ARNOLD, Brackwede i. W.: *Über die Chemie cytotatisch wirksamer Verbindungen*

Die N-oxidierten Stickstofflost-Derivate I und II zerfallen durch Schwermetall-Katalyse schon unter physiologischen Bedingungen:



1) DBP. 891251 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 30. Aug. 1950.

2) DBP. 956993 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 6. März 1954.

3) Vgl. H. Stamm u. W. Brugger, DBP. 847886 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 24. Aug. 1950.

4) DBP. 891824 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 2. Okt. 1948.