

Zwischenprodukt, das sich bei der Hydrolyse von S_2Cl_2 usw. zunächst bildet, wird mit dem aus H_2S und SO_2 entstandenen Stoßkomplex identisch sein.

Das Auffinden der mit den Polythionsäuren genetisch ebenfalls eng verwandten Sulfan-monosulfonsäuren und deren Bildung aus schwefliger Säure und clementarem Schwefel schließlich gab Veranlassung zur Aufstellung einer weiteren Hypothese³⁾, die besonders auf die mögliche Bedeutung früher unbekannter Verbindungen und Reaktionen bei der Umsetzung von H_2S mit SO_2 hindeutet und dabei vor allem die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Schwefeldioxyd zu Schwefel und dessen Reaktion mit überschüssiger schwefliger Säure berücksichtigt.

Beim derzeitigen Stand unserer Kenntnisse läßt sich über die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 folgendes sagen:

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen sind bei Zusammenbringen von H_2S mit überschüssigem SO_2 verschiedene Reaktionen möglich, die einzeln oder nebeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen können. Bei der Umsetzung entstehen aus H_2S und SO_2 zunächst sichere Verbindungen mit Schwefel von mittlerer Oxydationsstufe wie z. B. thioschweflige Säure, deren Anhydrid bzw. Polyschwefeloxyde oder Sulfan-monosulfonsäuren. In organischen bzw. organisch-wäßrigem Medium kann man die Reaktionen dieser Zwischenprodukte im einzelnen gut studieren. Welche dieser Verbindungen bei der Umsetzung in rein wäßriger Phase die entscheidende Rolle spielt, ist möglicherweise von Faktoren wie dem pH der Lösung und der Konzentration der Reaktionspartner abhängig und schwer zu entscheiden.

Die Anwendung eines neuen Analysenverfahrens⁴⁾, durch das die zeitliche Reihenfolge der Entstehung der Polythionsäuren genauer erforschbar wird, kann hier weiterhelfen. Es scheint bisher

so, als ob die schwefelärmsten Polythionsäuren zunächst entstehen. Dies würde für ein Zwischenprodukt mit wenig Schwefel-Atomen im Molekül sprechen.

Eingegangen am 17. November 1959 [Z 854]

¹⁾ Vgl. z. B. Margot Goehring u. H. Stamm, diese Ztschr. 60, 147 [1948]; Margot Goehring, Fortschr. chem. Forsch. 2, 444 [1952]. —

²⁾ H. B. van der Heijde, Dissertation, Amsterdam 1955. — ³⁾ Max Schmidt u. H. Heinrich, diese Ztschr. 70, 572 [1958]. — ⁴⁾ E. Blasius u. W. Burmeister, Z. analyt. Chem. 168, 1 [1959].

N-(Trifluoracetyl)-imidazol

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und cand. chem. G. WALTHER
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Als neues wirksames Trifluoracetylierungsmittel, das unter besonders milden Reaktionsbedingungen angewandt werden kann, wurde N-(Trifluoracetyl)-imidazol (I) in 80-proz. Ausbeute durch äquimolare Umsetzung von Trifluoressigsäure-anhydrid mit Imidazol in Tetrahydrofuran erhalten, wobei das in Tetrahydrofuran unlösliche Imidazolium-Salz der Trifluoressigsäure ausfällt. I entsteht in guter Ausbeute auch unmittelbar aus Trifluoressigsäure mit N,N'-Carbonyl-di-imidazol.

I (K_p 137–138 °C, ν_{CO} 1782 cm^{-1}) wird bei Zimmertemperatur durch Wasser in außerordentlich heftiger, stark exothermer Reaktion hydrolysiert. Es reagiert glatt mit Amino- und Hydroxy-Gruppen bei Zimmertemperatur zu den entspr. Trifluoacetyl-Derivaten, z. B. mit Anilin zu Trifluoressigsäure-anilid (83 %), mit p-Amino-benzoësäure zu p-Trifluo-acetamino-benzoësäure (76 %) und mit Cyclohexanol zu Trifluoressigsäure-cyclohexylester (K_p 148–149 °C, 67 %).

Eingegangen am 27. November 1959 [Z 856]

Versammlungsberichte

XVII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie*

München, 30. August bis 6. September 1959

Der Kongreß brachte neben sechs Plenarvorträgen und mehr als dreißig Sektionshauptvorträgen fast 500 Diskussionsvorträge. (Über den Verlauf des Kongresses, Teilnehmerzahl usw. ist in Nachr. Chem. u. Techn. 7, 322 [1959] berichtet). Mit dem Kongreß verbunden waren Symposien über Biochemie (Naturfarbstoffe und ihre Biogenese – Struktur, Biogenese und Synthese biologisch wichtiger Oligopeptide) und über Angewandte Chemie (Reaktionen bei höchstem Druck – Beseitigung und Verwertung biogener und industrieller Abfallstoffe – Lebensmittel-Zusatzstoffe und Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln; Toxikologie und Analytik). Unsere knappe Auswahl der Referate ist geordnet nach den Gruppen:

- Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen (Seite 35)
- Hydrid-Chemie (Seite 40)
- Cemie der Actiniden und Lanthaniden (Seite 42)
- Fluor-Chemie (Seite 42)
- Darstellung reinster Metalle (Seite 44)
- Wasserähnliche Lösungsmittel (Seite 44)
- Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle (Seite 45)
- Tertiäre Oxyde und Sulfide (Seite 45)
- Verschiedene Mitteilungen (Seite 45), Biochemie (Seite 46)
- Reaktionen bei höchstem Druck (Seite 48)

Aus den Vorträgen:

Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen

G. WILKINSON, London: Aspekte der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung in Metall-carbonylen, -cyaniden und Komplexen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Während die annähernd tetraedrische Anordnung der CO-Gruppen im Eisencarbonyl-hydrid durch Elektronenbeugungsmessungen (Ewens und Lister) gesichert ist, waren über die Lage der Was-

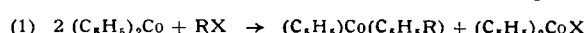
* Die Abstracts sind als Manuskriptdruck erhältlich, und zwar Band I, *Anorganische Chemie*, 220 Seiten, DM 18.—, Band II, *Biochemie und Angewandte Chemie*, 115 Seiten, DM 10.—, beim Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.

Im Gemeinschaftsverlag Butterworths Scientific Publications, London, und Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., werden zwei Bände mit den Plenar- und Sektionshauptvorträgen des Kongresses erscheinen: Band 1, *Anorganische Chemie*, mit sechs Plenarvorträgen und 13 Sektionshauptvorträgen, etwa 320 Seiten, Preis etwa DM 25.—. — Band 2, *Biochemie*, mit dem Eröffnungsvortrag und zehn Sektionshauptvorträgen sowie *Angewandte Chemie* mit dem Eröffnungsvortrag und zehn Sektionshauptvorträgen, etwa 340 Seiten, Preis etwa DM 26.—. Vorbestellungen erbeten an den Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.

serstoff-Atome und über die Art der Fe–H-Bindung bisher keine sicheren Informationen bekannt. Messungen der magnetischen Kernresonanz bei hoher Auflösung liefern nur eine Protonen-Resonanzlinie, d. h. die beiden Protonen müssen gleichartig gebunden sein. Messung der Linienbreite am festen $Fe(CO)_4H_2$ ergab einen Proton-Proton-Abstand von $1,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Ein Modell, das sowohl die Ergebnisse der Elektronenbeugungsmessungen als auch die Gleichwertigkeit der H-Atome berücksichtigt, besitzt zwei Paare von jeweils gleichartigen CO-Gruppen; die H-Atome liegen gegenüber dem einen dieser Paare. Wegen der Verschiedenheit der beiden Paare von CO-Gruppen kann das Molekül etwas von der tetraedrischen Geometrie abweichen. Unter Zugrundelegung dieses Modells errechnet sich aus dem gemessenen H–H-Abstand ein Fe–H-Abstand von 1,1 \AA . Die H-Atome sind demnach mit Sicherheit direkt an das Metall gebunden; der Abstand ist von der gleichen Größenordnung, wenn nicht sogar kleiner, wie der Radius des Fe-Atoms.

Wie erstmals am $(C_6H_5)_2ReH$ gefunden, ist die chemische Verschiebung der Kernresonanzlinie von Protonen, die direkt an ein Übergangsmetall gebunden sind, außerordentlich hoch. Diese Tatsache gestattete die Identifizierung des $[HCo(CN)_5]^{3-}$ -Ions. Es bildet sich beim Lösen von Co^{2+} und CN^- bzw. von $K_3[Co_2(CN)_10]$ unter Sauerstoff-Ausschluß in Wasser, allerdings nur zu etwa 3 %. Das Ion entsteht ferner bei Reduktion der grünen Kobalt(II)-Cyanid-Lösungen mit Natrium-Amalgam in nahezu quantitativer Ausbeute. Bei dieser Reaktion entsteht demnach kein $Co(I)$. Ebenso hat sich das sog. Rhenid-Ion als ein Hydrido-Komplex erwiesen, denn es zeigt in alkalischer Lösung eine stark verschobene Proton-Resonanzlinie und muß demnach als $[HRe(OH)(H_2O)_3]^-$ formuliert werden. Präparativ läßt sich $K_3[HCo(CN)_5]$ durch Hydrierung von $K_3[Co_2(CN)_10]$ darstellen. Ähnliche Cyanohydride ließen sich von Rh, Pd und Pt erhalten; das Ion $[HRh(CN)_5]^{3-}$ erwies sich unter Luftsabschluß als besonders stabil.

Cyclopentadienyl - cyclopentadien - Komplexe des Typs $(C_5H_5)_2Me(C_5H_5)$ (Me = Rh, Co) entstehen durch Reduktion der entsprechenden Di-cyclopentadienyl-Verbindung $(C_5H_5)_2Me$ mit $NaBH_4$. Bei Verwendung von $LiAlD_4$ erhält man die deuterierten Verbindungen. Ring-substituierte Analoga können aus Di-cyclopentadienyl-cobalt und organischen Halogeniden erhalten werden (Gl. 1). Aus den IR-Spektren und den Proton-Resonanzspektren



(R = z. B. CCl_3 , CF_3 ; X = z. B. Cl, J)

lässt sich ableiten, daß die H-Atome am Methylen-C-Atom des Cyclopentadien-Rings im Komplex nicht gleichwertig sind; das bei der Reduktion der Di-cyclopentadienyl-Verbindung addierte Hydrid-Ion geht offenbar in die endo-Position; ebenso wandert der Rest R bei Reaktion (I) in die endo-Stellung.

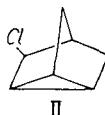
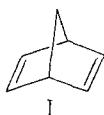
Nach theoretischen Überlegungen sollten perfluorierte Olefine zur Bildung von Übergangsmetall-Komplexen befähigt sein. Tatsächlich gelang die Darstellung eines Bis-tetrafluoräthylen-eisen-tricarbonyls, $(C_2F_4)_2Fe(CO)_3$, und eines analogen Perfluor-hexadien-(1,3)-Komplexes $(C_6F_8)Fe(CO)_3$.

M. F. LAPPERT, London: Neue Methoden zur Synthese von Organobor-Verbindungen.

Metaborate $(R'BO)_3$ ($R' = CH_3$ oder n-Butyl) reagieren mit Grignard-Verbindungen $RMgBr$ ($R = C_6H_5$ oder n-Butyl) bei $-78^{\circ}C$ in Äther zu Trialkyl- oder -arylboranen, R_3B . Nach Entfernung des Lösungsmittels lassen sich diese durch Erhitzen mit der äquimolaren Menge Bortrioxid in Boronsäure-anhydride, $(RBO)_3$, überführen. Behandelt man 1 Mol der R_3B -Verbindungen mit 0,25 Mol B_2O_3 , so erhält man Borinsäure-anhydride, $(R_2B)_2O$.

Die Triaryl-borane lassen sich reinigen, indem man sie als Pyridin-Komplexe fällt und diese mit Salzsäure wieder spaltet. Mit kochender Kalilauge entsteht aus den Pyridin-Komplexen $K[Ar_3BOH]$. Die Wasserlöslichkeit derartiger Verbindungen wird mit abnehmendem Aryl-Gehalt größer: $K[ArB(OH)_3] > K[Ar_2B(OH)_2] > K[Ar_3BOH] > K[Ar_3B]$. Das Verfahren zur Trennung der Aryl-borinsäure-anhydride von den Bor-Verbindungen mit einer oder drei Bor-Kohlenstoff-Bindungen (mit Äthanolamin als $Ar_2BO(CH_3)_2NH_2$) ist nicht brauchbar, da Triaryl-borane mit Äthanolamin unter Bildung des gleichen Produktes reagieren.

Benzol läßt sich in guter Ausbeute in Phenyl-bor-dibromid überführen, wenn man es mit Bortribromid und Aluminiumbromid unter Rückfluß kocht. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß weder Benzol und Bortribromid noch Cyclohexen und Bor-



trichlorid einen π -Komplex bilden. Vielmehr induziert Bortrichlorid die langsame Polymerisation von Cyclohexen, Buta-1,3-dien und Cyclo-octa-1,5-dien. Mit Norbornadien (I) reagiert es

im Verhältnis 1:1. Chemische und spektroskopische (IR, kernmagnetische Resonanz) Untersuchungen zeigten, daß die Reaktionsprodukte cis-(II) und trans-Tricyclene sind.

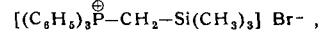
B. BARTOCHA, A. J. BILBO, D. E. BUBLITZ und M. Y. GRAY, Corona, Calif., USA: Vinyl-aluminium-Verbindungen.

Vinyl-aluminium-Verbindungen können aus Aluminium-halogeniden, -Metall oder -hydriden und einer Vinyl-Grignard-Verbindung oder einer anderen vinylierenden Substanz (Divinyl-zink, Divinyl-quecksilber, Tetravinyl-blei, Vinyl-alkalimetall-Verbindungen) gewonnen werden. Das Trivinyl-aluminium-Tetrahydrofuran-Addukt entsteht in bis zu 40-proz. Ausbeute aus $AlCl_3$ und überschüssigem Vinyl-magnesiumbromid in Tetrahydrofuran. Lösungsmittel-freies Trivinyl-aluminium erhält man aus granuliertem Al-Metall und Divinyl-quecksilber in Pentan. Beim Stehen bei Raumtemperatur polymerisiert es allmählich. Mit Äther bildet sich das Ätherat, $(C_2H_5)_3Al(C_2H_5)_2O$, mit Trimethylamin der Komplex $(C_2H_5)_3Al-N(CH_3)_3$, der sich auch aus $AlCl_3 \cdot N(CH_3)_3$ und Vinyl-natrium (aus Divinyl-quecksilber und einer Na-Suspension) in Pentan oder aus $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ mit Divinyl-quecksilber in Äther gewinnen läßt. Die letztere Reaktion wird allgemein von Verbindungen mit Al-H-Bindungen gegeben. So entsteht aus $LiAlH_4$ und einem Überschuß von Divinyl-quecksilber $LiAl(C_2H_5)_4$, das mit Trimethylamin-hydrochlorid in $(C_2H_5)_3Al-N(CH_3)_3$ überführt werden kann.

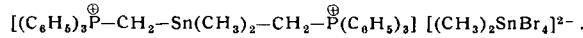
Vinyl-aluminium-halogenide wurden aus Aluminium-halogeniden und einer Vinyl-Metall-Verbindung (Zn, Hg, Pb) in Benzol oder CCl_4 dargestellt. Es sind äußerst empfindliche Substanzen, die rasch polymerisieren. Sie lassen sich auch direkt aus Al-Metall und Vinyl-chlorid oder -bromid gewinnen. Ein Gemisch aus Trivinyl-aluminium und Al-halogenid synproportioniert zu Vinyl-aluminium-halogeniden, deren Reduktion mit Metall-hydriden polymeres Material ergibt. Vinylaluminium-hydride sind jedoch als Additions-Komplexe, z. B. $H_3C_2AlH_2 \cdot N(CH_3)_3$, stabil. Diese Komplexe entstehen aus $(C_2H_5)_3Al-N(CH_3)_3$ und $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ durch Synproportionierung oder können aus Vinyl-natrium oder Divinyl-quecksilber und einem Chloro-aluminium-hydrid-trimethylamin-Komplex dargestellt werden.

D. SEYFERTH, Cambridge, Mass., USA: Die Reaktion von Triphenyl-phosphin-methylen und verwandten Verbindungen mit Metall- und Organometall-halogeniden.

Triphenyl-phosphin-methylen (I) reagiert mit Metall- und Organometall-halogeniden der Gruppen II, IV und V des Periodensystems unter Bildung wasserlöslicher Phosphonium-Salze mit Organometall-Substituenten. So entsteht aus I und Trimethylbrom-silan



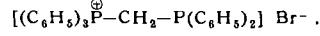
aus Dimethyl-zinn-dibromid und I erhält man



Unter den Verbindungen mit Metallen der II. Gruppe des Periodensystems reagiert $HgBr_2$ mit I zu

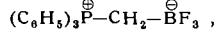


Organophosphor-bromide reagieren ähnlich; $(C_6H_5)_2PBr$ und I ergeben

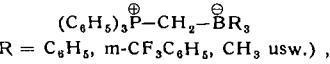


Die komplexen Kationen wurden als Mercuri-bromide, Reinecke oder Tetraphenyl-borate charakterisiert.

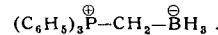
Bor-halogenide reagieren gleichfalls mit I, jedoch ohne daß sich das Halogenid-Ion vom Bor löst. Aus Bortrifluorid und I entsteht monomeres



das durch Grignard-Reaktion in eine Anzahl organischer Derivate,

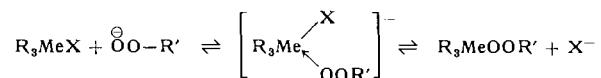


überführt werden kann. Addition von I an $(CH_3)_3NBH_3$ in $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ bei $100^{\circ}C$ führt zu stabilem



A. RIECHE, Berlin und Jena: Über metallorganische Peroxyde von Germanium, Zinn und Blei¹).

Die Organoperoxyde der Metalle der vierten Hauptgruppe des Periodensystems sind echte Peroxyde von nicht salzartigem Charakter, haben also einen charakteristischen Siede- und Schmelzpunkt und sind in organischen Lösungsmitteln löslich. Zu ihrer Herstellung geht man von den Halogeniden R_3MeHal oder in einzelnen Fällen von den entsprechenden Alkoxy- oder Amino-Verbindungen aus. Jedoch verläuft die Reaktion mit $ROOH$ oder H_2O_2 nicht wie beim Kohlenstoff über das Kation R_3Me^+ . Entsprechend dem Verlauf der Solvolyse von R_3MeHal dürfte sich, unter Ausweitung des Elektronen-Oktetts des Metall-Atoms zum Decett, das Hydroperoxyd-Anion zunächst addieren:

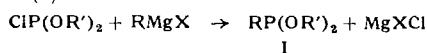


Alkyl-germaniumorganische Peroxyde werden aus R_3GeOR' oder R_3Ge-NH_2 durch Austausch von $-OR'$ bzw. $-NH_2$ gegen $-OOR'$ oder aus dem Halogenid mit $R'OONa$ erhalten. Der Austausch von $-OR'$ gelang bisher bei Triaryl-german-Verbindungen ebenso wenig wie bei den entsprechenden Zinn-Verbindungen. Triaryl-zinn-peroxyde kann man aus dem Halogenid und $R'OOH$, am besten mit trockenem NH_3 -Gas, erhalten. Blei-organische Peroxyde R_3PbOOR' kann man aus R_3PbBr mit dem Alkali-Salzen der Hydroperoxyde gewinnen. $R'OONa$ wird dabei am besten mittels Natriumamid hergestellt.

Die Peroxyde hydrolyseren leicht zu R_3MeOH und $R'OOH$. Sie verhalten sich dabei ganz anders als Alkyl-alkylperoxy-bor-Verbindungen und die kürzlich aufgefundenen Peroxy-phosphorsäure-ester. Bei diesen erleidet die $-OO$ -Gruppe eine Heterolyse, ähnlich der sogenannten „Peroxyd-Umlagerung“ in der Kohlenstoff-Reihe, wobei eine Alkyl-Gruppe an den Sauerstoff wandert².

M. SANDER, Frankfurt/Main: Herstellung von Phosphonig- und Phosphinigsäure-estern mittels metallorganischer Verbindungen.

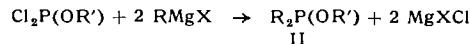
Partielle Substitution von Dialkyl-chlorphosphiten mittels Grignard-Verbindungen führt in guten Ausbeuten zu Phosphonig-säure-estern (I):



¹) Vgl. auch A. Rieche u. T. Bertz, diese Ztschr. 70, 507 [1958]; A. Rieche u. J. Dahlmann, diese Ztschr. 71, 194 [1959].

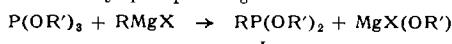
²) A. Rieche, G. Hilgetag u. G. Schramm, diese Ztschr. 71, 285 [1959].

Diese Reaktion wurde inzwischen auch von *Kabatschnik* und *Zwetkow*³⁾ publiziert. Die Synthese von Phosphinigsäure-estern (II) aus Alkyl-dichlorphosphiten und 2 Mol *Grignard*-Verbindung gemäß



gelingt, wenn $\text{X} = \text{Cl}$ ist, während bei $\text{X} = \text{Br}$ die Produkte mit dem Ätherat des Magnesium-Salzes einen unlöslichen Komplex bilden. Bei relativ reaktiven *Grignard*-Verbindungen wie $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ oder Allyl läuft die Reaktion z. T. weiter und gibt als Hauptprodukt die tertiären Phosphine. Diese Reaktion kann durch Verwendung von Phenyldichlorphosphit ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) zurückgedrängt werden.

Phosphonigsäure-ester (I) ließen sich auch durch partielle Substitution von Trialkyl-phosphiten gemäß



herstellen, während die Umsetzung von Trialkyl-phosphiten mit 2 Mol *Grignard*-Verbindung nicht zu den erwarteten Phosphinigsäure-estern (II), sondern zu einem Gemisch von Phosphonigsäure-estern und tertiärem Phosphin führt. Dasselbe Gemisch entsteht bei Umsetzung von Phosphonigsäure-estern mit 1 Mol *Grignard*-Reagens.

Z. ECKSTEIN, W. DAHLIG, B. HETNARSKI und S. PASYNKIEWICZ, Warschau: *Neue Darstellungsmethode organischer Quecksilber-Verbindungen*.

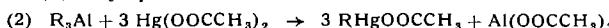
Biologische Untersuchungen⁴⁾ ergaben, daß für die landwirtschaftliche Praxis besonders die Quecksilbermethyl- und -äthyl-Abkömmlinge Bedeutung haben, da sie den Keimprozeß des Getreides nicht negativ beeinflussen.

Quecksilber-alkyl-Salze lassen sich aus Quecksilber-Salzen mit Aluminium-alkyl-Derivaten darstellen. Besonders interessant ist die Anwendung eines Natriumchlorid-Komplexes von Äthyl-aluminium-dichlorid bei der Synthese von Quecksilber-äthyl-chlorid nach Gl. (1).

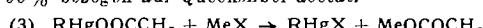


Bei dieser Methode wird also ein Abfallprodukt, das bei einer der Zubereitungsmethoden des Katalysators für die Äthylen-Niederdruck-Polymerisation entsteht, nutzbar gemacht. Die Reaktion verläuft leicht in nichtpolaren Lösungsmitteln und ist mäßig exotherm; die Ausbeuten sind hoch (ca. 75%); der bei der Reaktion verwendete Komplex ist nicht selbsterzündlich. Die Methode ist zur Anwendung im technischen Maßstab geeignet.

Aus Aluminium-trialkyl und Quecksilber-acetat entstehen nach Gl. (2) Alkyl-quecksilber-acetate.



Diese Acetate kann man nach Gl. (3) in beliebige Alkyl-quecksilber-Salze überführen. Die Ausbeuten an Acetaten betragen 85 bis 90 % bezogen auf Quecksilber-acetat.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ usw.; $\text{Me} = \text{Metall, H; X} = \text{Cl, Br, J, HSO}_4$ usw.

H. NOWOTNY, R. KIEFFER und F. BENESOVSKY, Wien und Reutte, Tirol: *Über die Systeme HfC-UC, -TiC, -ZrC, -VC, -NbC, -TaC, -Cr₃C₂, -Mo₂C (MoC) und -WC*.

Mischungen der Ausgangsarbide, die einerseits durch Carburieren der Oxyde (Hf, Ti, Zr, U), andererseits aus Metall bzw. Metallhydrid (Hf, V, Nb, Ta) + Ruß gewonnen wurden, gelangten unter Verwendung von 1 % Co als diffusionsförderndem Zusatz zum Heißpressen. Zur Homogenisierung wurden die Preßlinge in Graphit-Tiegeln unter Wasserstoff bei 1800 bis 2000 °C in einem Kohlerohrofen geglüht. Durch röntgenographische Untersuchungen (Pulveraufnahmen) konnte für die pseudobinären Systeme HfC-TiC, HfC-ZrC, HfC-NbC und HfC-TaC das Vorliegen lückenloser Mischkristall-Reihen nachgewiesen werden. Im Falle HfC-TaC wird damit der Befund von *C. Agte* und *H. Altertum*⁵⁾ bestätigt. Bemerkenswert ist der Wechsel der Eigenfarbe bei diesem System, welche von goldgelb (TaC) über rosa (Hf,Ta)C zu grau (HfC) übergeht. Die Gitterkonstanten in den Paaren HfC-NbC und HfC-TaC zeigen eine geringe Kontraktion gegenüber der Additivität. Im Gegensatz zu ZrC-UC besitzt HfC-UC zumindest bei tiefen Temperaturen eine Mischungslücke. Diese liegt bei ca. 2300 °C zwischen rd. 30 und 50 Mol-% UC und dürfte erst bei etwa 2500 °C verschwinden.

³⁾ *M. I. Kabatschnik u. Je. N. Zwetkow*, Doklady Akad. Nauk SSSR 117, 817 [1957]; vgl. Chem. Zbl. 1959, 1094.

⁴⁾ *E. Czerwińska, Z. Eckstein, B. Hetnarski, R. Kowalik, I. Sadurska u. T. Urbaniński*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., geol. et geogr. 6, 5 [1958]; *E. Czerwińska, Z. Eckstein, B. Hetnarski, R. Kowalik u. T. Urbaniński*, ebenda, im Druck.

⁵⁾ *C. Agte u. H. Altertum*, Z. techn. Physik. 17, 182 [1930].

Im Paar HfC-VC, bei dem die Volum-Bedingung nicht erfüllt ist, tritt eine breite Mischungslücke auf. Die Löslichkeitsgrenzen für 2050 °C sind 2,5 bzw. 97,5 Mol-% VC. Nicht mischbar sind HfC und das nicht isotype Cr₃C₂; dagegen kann HfC erhebliche Mengen (bis gegen 90 %) Mo₂C bzw. MoC aufnehmen. Die Gitterkonstante des Mo-reichsten (Hf,Mo)C-Mischkristalls liegt in der Nähe jener für die fiktive pseudokubische Zelle von γ-MoC der Schichtfolge A-B-C-A-C-B. HfC nimmt bei der gleichen Temperatur (ca. 2000 °C) rund 40 Mol-% WC auf.

F. R. HEIN, HUBERT MÜLLER und RICHARD WEISS, Jena: *Über die Reaktion von Chrom-organo-Verbindungen mit Wasserstoff*.

Chrom-Aromatenkomplexe werden durch katalytisch angeregten Wasserstoff zur entsprechenden Chrom(0)-Verbindung reduziert, z. B. Bis-diphenyl-chrom(1)-hydroxyd zu (C₆H₅C₆H₅)₂Cr. Die Reaktion verläuft in basischem Milieu besonders glatt.

Die echten Organo-chrom-Verbindungen benötigen zur Hydrierung keinen Katalysator und absorbieren molekularen Wasserstoff speziell dann mit beachtlicher Geschwindigkeit, wenn sie als Komplex, z. B. Li₃Cr(C₆H₅)₆, eingesetzt werden. Als Reaktionsprodukte konnten Metall-organohydrid-Komplexe wie z. B. Li₃[CrH(C₆H₅)₅] erhalten werden. Aber auch das Triphenyl-chrom allein reagiert mit molekularem Wasserstoff, wobei neben Benzol bzw. Cyclohexan Chrom-Wasserstoff-Verbindungen noch unbekannter Struktur entstehen.

P. CORRADINI und R. ERCOLI, Mailand: *Einschlüsseverbindungen des Tetrakobalt-dodecacarbonyls*.

Beim Umkristallisieren des Tetrakobalt-dodecacarbonyls erhält man je nach dem Lösungsmittel zwei verschiedene Kristallformen, eine rhombische und eine kubische. Für die kubische Form ergibt sich durch Elementaranalyse eine Formel Co₄(CO)₁₂Solv, wobei Solv ein Lösungsmittel-Molekül (CCl₄ oder Cyclohexen) bedeutet.

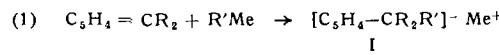
Durch Röntgen-Strukturanalyse der rhombischen Form konnte die Struktur der Co₄(CO)₁₂-Moleköl geklärt werden. Die Kobalt-Atome befinden sich in den Ecken eines Tetraeders mit 2,5 ± 0,1 Å Kantenlänge. Drei CO-Gruppen bilden Brücken, sechs sind paarweise an die drei durch Brückenbindungen verknüpften Kobalt-Atome und drei an das andere Kobalt-Atom gebunden. Die zwölf Sauerstoff-Atome befinden sich folglich in den Ecken eines an nähernd regulären Icosaeders.

Die Elementarzelle der kubischen Form hat folgende Konstanten: $a = 16,8$ Å, Raumgruppe Fm 3c oder F 4 3c. Die Co₄(CO)₁₂-Moleköl befinden sich in (0,0,0), die Solvens-Moleköl in (1/4, 1/4, 1/4). Die kristallographische Symmetrie des Punktes (0,0,0) beträgt mindestens 23; da dies nicht der Symmetrie der Moleköl entspricht, muß sie statistischen Typs sein. Dies wird auch durch die rasche Abnahme der Intensität mit dem Beugungswinkel angezeigt. Nur die Sauerstoff-Atome nehmen annähernd fixe Lagen ein. Sie befinden sich in (0; 0,125; 0,201), was einem Icosaeder mit 4,1 Å Kantenlänge entspricht, während das Tetraeder der Kobalt-Atome in statistischer Weise zahlreiche verschiedene Orientierungen in Bezug auf die a-Achse annehmen kann. In (1/4, 1/4, 1/4) besteht eine Lücke mit 4,77 Å Radius, in die Moleköl von geeignetem Volumen und etwa kugelförmiger Gestalt eingeschlossen werden können.

P. L. PAULSON, G. R. KNOX, J. D. MUNRO und J. M. OSGERBY, Sheffield, England: *Beiträge zur direkten Synthese substituierter Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen*.

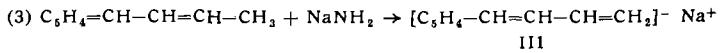
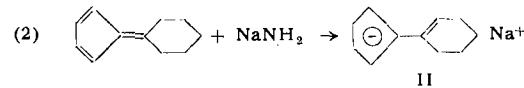
Zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Ferrocens und verwandter Kobalt-, Nickel- und Titan-Verbindungen eignet sich die Umsetzung substituierter Cyclopentadienyl-natrium- oder -lithium-Derivate mit den entsprechenden Metallchloriden. Die benötigten Cyclopentadien-Salze (I-VI) wurden in Lösung dargestellt und ohne Isolierung weiter verwendet. Die folgenden Methoden vermeiden hierbei die Bereitung der gegen Polymerisation instabilen freien Cyclopentadien-Derivate.

Fulvene (einschließlich des Azulens) addieren sowohl Alkyl-lithium wie Lithium-aluminium-hydrid:

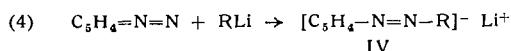


($\text{R}' = \text{Alkyl oder H; Me} = \text{Li oder LiAlH}_3$)

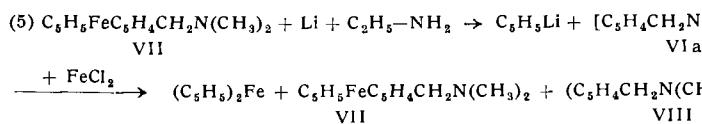
Sie reagieren ferner mit Natriumamid als Säuren, z. B.



Ähnlich wie an Fulvene addiert sich Alkyl- (bzw. Aryl-)lithium an Diazo-cyclopentadien, wodurch Alkyl- und Aryl-azo-cyclopentadienyl-metall-Verbindungen zugänglich werden:

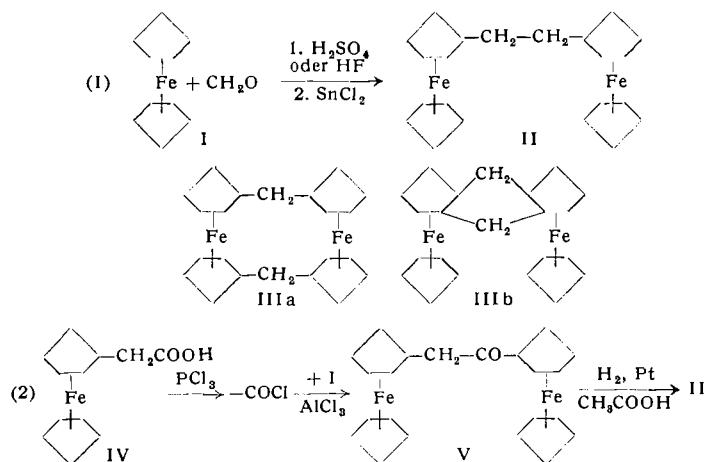


Carbomethoxy-cyclopentadienyl-natrium (V) wurde durch Substitution des Cyclopentadienyl-natriums mittels Chlorameisen-säure-methylester in Gegenwart von überschüssigem Natrium dargestellt. Andere substituierte Cyclopentadienyl-lithium-Derivate (VI) kann man aus Ferrocen-Derivaten durch Zersetzung mit Lithium und Äthylamin erhalten. Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn die Substituenten gegen dieses scharfe Reduktionsmittel stabil sind. So wurde z. B. aus Dimethylaminomethyl-ferrocen (VII) das entsprechende disubstituierte Ferrocen-Derivat (VIII) dargestellt:

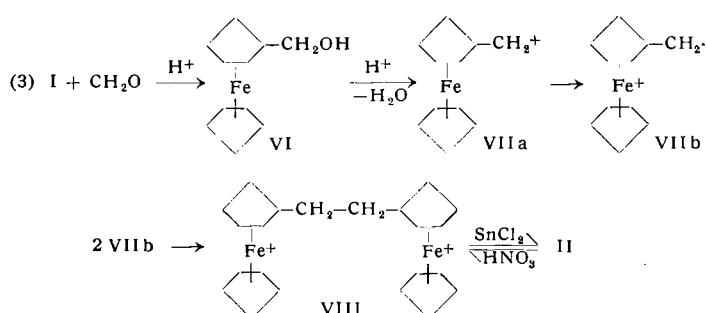


K. L. RINEHART jr., C. J. MICHEJDA und P. A. KITTLE, Urbana, Ill., USA: Diferrocenyl-äthan-Derivate, eine Dimerisierungsreaktion.

Ferrocen (I) geht wie aromatische Verbindungen leicht elektrophile Substitutionsreaktionen ein. Mit Formaldehyd und starken Säuren entsteht ein Kondensationsprodukt, welchem in Analogie zu den Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten zunächst die Konstitution IIIa zugeordnet wurde^{6,7)}. Später wurde eine Entscheidung zugunsten von IIIb getroffen⁸⁾. Es konnte jetzt gezeigt werden, daß weder IIIa noch IIIb zutreffen, sondern daß dem Kondensationsprodukt die Konstitution II zukommt⁹⁾. Dies folgt aus den Analysendaten, dem IR-Absorptionsspektrum und der über IV und V verlaufenden eindeutigen Synthese von II (Gl. (2)).



Es wird angenommen, daß bei der Reaktion von Ferrocen mit Formaldehyd und starken Säuren zunächst Hydroxymethyl-ferrocen (VI) entsteht, das durch Solvolyse in das Kation VIIa übergeht, welches, möglicherweise über ein Diradikal VIIb, dimerisiert.



⁶⁾ A. N. Nesmeyanov u. I. I. Kritskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1956, 253.

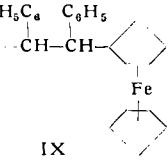
⁷⁾ V. Weinmayr, J. Amer. chem. Soc. 77, 3009 [1955].

⁸⁾ A. N. Nesmeyanov, A. L. Kazitsyna, B. V. Lokshin u. I. I. Kritskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR 117, 433 [1957].

⁹⁾ K. L. Rinehart jr., C. J. Michejda u. P. A. Kittle, J. Amer. chem. Soc. 81, 3163 [1959].

Das resultierende Ferriciniumsalz VIII liefert bei der Behandlung mit Zinn(II)-chlorid die Verbindung II. Für diese Vorstellungen spricht, daß auch die Hydroxymethyl-Verbindung VI unter den gleichen Reaktionsbedingungen in II übergeht, und daß das Di-kation VIII aus verdünnter Lösung als Dipikrat isoliert werden konnte.

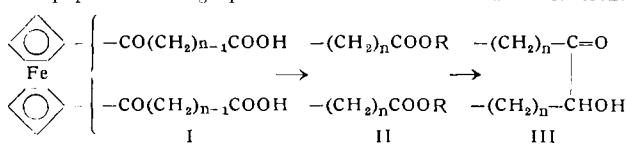
Andere Aldehyde reagieren mit Ferrocen und konz. Säuren gleichartig. So liefert Benzaldehyd das Kondensationsprodukt IX, von dem die zwei zu erwartenden Diastereomeren anfielen.



K. SCHLÖGL und H. SEILER, Wien: Mittlere Ringe auf Ferrocen-Basis: 9-, 11-, 12- und 13-gliedrige Eisen-Kohlenstoff-Ringe.

Bei den bisher beschriebenen Verbindungen des Ferrocens, in denen die beiden Cyclopentadien-Ringe intramolekular (hetero-annular) verknüpft sind¹⁰⁾, handelt es sich durchweg um klassische (heterocyclische) Ringe mit Eisen als Ringglied.

Es gelang nun die Darstellung mittlerer Ringe von der Gliederzahl 9, 11, 12 und 13 (Fe mit einbezogen) durch Acyloin-Ringschluß der Ferrocen-1-propion-, butter- und valeriansäureester (II; n = 2, 3 und 4) und des Ferrocen-1-buttersäure-1'-valeriansäure-dimethylesters in Ausbeuten von 40 bis 70 %. Die Säuren (II, R = H) konnten durch katalytische Reduktion der Ketosäuren (I) erhalten werden, die ihrerseits entweder (bei n = 3 und 4) durch Friedel-Crafts-Acylierung von Ferrocen mit den entsprechenden Halbester-chloriden oder (bei n = 2) durch Claisen-Kondensation von Diacetyl-ferrocen mit Äthylcarbonat dargestellt wurden. Über zweifache Friedel-Crafts-Reaktion war auch die unsymmetrische Ferrocen-1-buttersäure-1'-valeriansäure zugänglich. Die Ferrocen-carbonsäuren ließen sich u. a. papierchromatographisch identifizieren und charakterisieren.



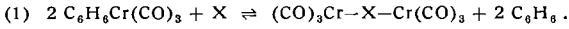
J. H. RICHARDS, E. A. HILL, D. C. GARWOOD und M. LEVENBERG, Pasadena, Calif., USA: Der Einfluß von Metallocenen auf benachbarte carbo-kationische Zentren.

Metallocenyl-Substituenten (Ferrocenyl, Ruthenocenyl usw.) stabilisieren ein benachbartes sekundäres Carbenium-Ion derart, daß es stabiler als das Triphenylmethyl-Kation wird. Dies läßt sich durch die Solvolyse-Geschwindigkeit geeigneter Ester¹¹⁾ und die Dissoziation des entsprechenden Alkohole in wäßriger Lösung zeigen. Ferrocenyl-methanol löst sich in Salzsäure unter vollständiger Dissoziation zum primären Carbenium-Ion. Das kernmagnetische Resonanzspektrum dieses Ions zeigt vier Maxima, deren Flächen sich wie 2:2:5:2 verhalten und die (bezogen auf Benzol) bei 0,18, 0,58, 1,21 und 1,76 ppm liegen. Sie wurden in dieser Reihenfolge den α - und β -Protonen am substituierten Ring, den Protonen am unsubstituierten Ring und den Protonen der Methylen-Gruppe zugeordnet. Aus den am 4-Ferrocenyl-butyltosylat-(1) und am 3-Ferrocenyl-propyl-tosylat-(1) gemessenen Solvolyse-Geschwindigkeiten geht hervor, daß das Metallocen entferntere kationische Zentren jedoch nicht wesentlich stabilisiert.

R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. ALBEROLA, Mailand: Die Reaktion der Chrom-tricarbonyl-arene mit zweikernigen aromatischen Verbindungen.

Durch Reaktion einer zweikernigen aromatischen Verbindung (X) mit einem Überschuß an $C_6H_6Cr(CO)_3$ oder $H_3C-C_6H_5Cr(CO)_3$ bei etwa 160 °C unter Stickstoff wurden einige Bis- π -chromtricarbonyl-Komplexe $[Cr(CO)]_2X$ (X = Diphenyl, Benzidin, 3,3'-Dimethyl-benzidin, Diphenyl-methan, Diphenyl-amin, Diphenyl-äthan, trans-1,2-diphenyl-äthylen) dargestellt.

Die Austauschreaktion der aromatischen Liganden verläuft gemäß

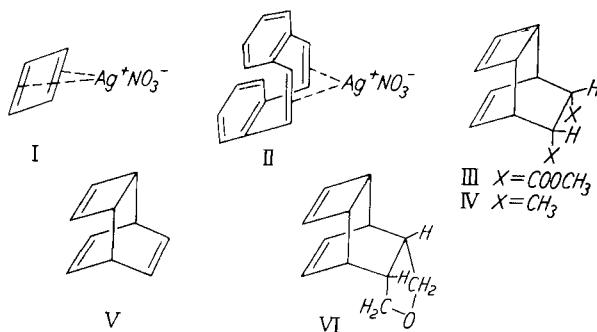


Sie verläuft mit Ausbeuten von 60 bis 70 %, wenn man 10–20 Stunden bei 160 °C mit einem $C_6H_6Cr(CO)_3/X$ -Verhältnis > 4 arbeitet, während bei einem Verhältnis von etwa 2 die Ausbeuten der Gleichgewichtsreaktion nur 25–35 % betragen. Aus den Reaktionsgemischen wurden die Bis-chromtricarbonyl-Komplexe nach

¹⁰⁾ A. N. Nesmeyanov u. Mitarb., Dokl. Akad. Nauk SSSR 111, 362 [1956]; K. L. Rinehart jr. u. R. J. Curby, J. Amer. chem. Soc. 79, 3290 [1957]; A. Lüttringhaus u. W. Kullick, diese Ztschr. 70, 438 [1958].

¹¹⁾ J. H. Richards u. E. Hill, J. Amer. chem. Soc. 81, 3484 [1959].

bindungen mit zwei räumlich benachbarten, parallel gelagerten Doppelbindungen dargestellt. Bei dem AgNO_3 -Komplex des Di-benzocyclooctatetraens (II) wurde das Verhältnis $1 \text{ Ag}^+ : 2 \text{ Doppelbindungen}$ gefunden, ebenso bei dem Addukt des Cyclooctatetraens mit Maleinsäureester (III)¹⁴⁾ und bei dem daraus erhaltenen



Kohlenwasserstoff IV. Dagegen liefern die Verbindungen V und VI Komplexe mit je zwei Mol AgNO_3 , wobei bei V wahrscheinlich die dritte Doppelbindung, bei VI der Äther-Sauerstoff für die Bindung des zweiten AgNO_3 verantwortlich sind. Merkwürdigerweise bindet Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5), trotz anderslautenden Angaben der Literatur, zwei Mol AgNO_3 . Dieses Dien wie auch II und III binden aber nur ein Mol PdCl_2 , was vielleicht auf Unterschiede in der Natur der C-Metall-Bindung hindeutet.

W. HÜBEL und C. HOOGZAND, Brüssel: Trimerisierung von Acetylen-Derivaten.

Durch Erhitzen von mono- bzw. disubstituierten Acetylen-Derivaten in Gegenwart von 2 bis 3 Mol-% eines Metalcarbonyls lassen sich Benzol-Derivate in Ausbeuten bis 95% darstellen. Diese Reaktion wird vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln unter Verwendung von Kobaltcarbonylen ($[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ oder $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'$) ausgeführt und ergibt mit Alkinen vom Typ $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ oder $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ausschließlich unsymmetrisch substituierte Benzole mit gleichen Substituenten in den Stellungen 1,2,4 und 3,5,6. Die Bildung des Benzol-Derivates verläuft wahrscheinlich über die Reaktion des Alkins mit einem instabilen Organo-metalcarbonyl-Komplex, in dem bereits zwei Alkin-Moleküle in stereospezifischer Weise verknüpft sind.

Die katalytische Trimerisierung lässt sich auch auf ein Gemisch von zwei Acetylenen übertragen. In diesem Fall entstehen neben den Trimerisierungsprodukten der einzelnen Acetylenkomponenten auch Benzole, die sich aus beiden Alkinen gebildet haben. Die Möglichkeiten zur präparativen Darstellung von Benzol-Derivaten werden dadurch wesentlich erweitert.

Hydrid-Chemie

J. CHATT und B. L. SHAW, The Frythe, Welwyn, Herts. (England): Hydride und Komplexhydride der Übergangsmetalle (vorgetr. von J. Chatt).

Der Vortr. gab einen Überblick über die Chemie der Übergangsmetall-hydrido-Komplexe der allgemeinen Formel MmHnLp ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$, $\text{L} = \text{Ligand}$). Derartige Komplexe sind in den meisten Fällen einkernig ($m = 1$).

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen mit tertiären Phosphinen bzw. Arsinen als Zweitliganden L . Pt bildet weiße Hydrido-Phosphin-Komplexe der allgemeinen Formel $\text{trans-}[\text{PtHX}(\text{PR}_3)_2]$ (I, X = Halogen). Sie lassen sich aus den entsprechenden Halogeniden (eis- und trans- $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2]$ (II)) und LiAlH_4 oder besonders günstig durch Reduktion von eis-II mit Hydrazin erhalten. Die Proton-Resonanz-Spektren dieser Verbindungen zeigen durch die hohe chemische Verschiebung direkte Pt-H-Bindung an. $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]$ (Ia), $K_{\text{p},0,01} \sim 130^\circ\text{C}$, reagiert mit trockenem HCl zu einer instabilen Verbindung der wahrscheinlichen Formel $[\text{PtH}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) (III), die leicht wieder in die Komponenten zerfällt. Ähnlich verhält sich das Methyl-Derivat dieses Pt(IV)-Komplexes, $[\text{PtJ}_2(\text{CH}_3)_2(\text{PR}_3)_2]$, das in $\text{trans-}[\text{PtJCH}_3(\text{PR}_3)_2]$ und CH_3J zerfällt. Ia reagiert in alkoholischer Lösung mit Äthilen (80 atm, 95°C) zu $\text{trans-}[\text{PtClC}_2\text{H}_5(\text{PR}_3)_2]$. Röntgenstrukturanalyse der Verbindung I b (X = Br, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) ergab ebenen Bau (Owston und Mitarb.); die Pt-Br-Bindung besitzt teilweise ionischen, die Pt-P-Bindung teilweise Doppelbindungs-Charakter.

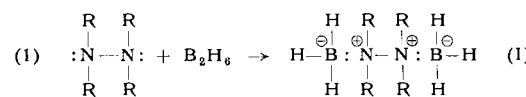
Ähnliche Komplexe mit ditertiären Diphosphinen (z. B. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2$) bzw. Diarsinen als Chelat-Liganden (Chel) konnten von Ruthenium und Osmium erhalten werden, z. B.

¹⁴⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

trans- $[\text{RuHX}(\text{Chel})_2]$. Sie sind weniger stabil als die analogen Pt-Verbindungen. Kürzlich gelang die Darstellung des roten, kristallinen $[\text{FeH}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PR}_2)_2)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), Fp 248 bis 252°C , aus Fe-Pulver und Orthophenyl-bis-diäthylphosphin in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200°C . Die thermisch recht stabile Verbindung konnte auch durch Reduktion von $[\text{FeCl}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PR}_2)_2)_2]\text{FeCl}_4$ mit LiAlH_4 erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1728 cm^{-1} , entsprechend der Fe-H-Valenzschwingung.

H. NÖTH, München: Reaktionen des Hydrazins und seiner Methyl- und Phenyl-Derivate mit Bor-Verbindungen.

Diboran reagiert mit Hydrazin, Methylhydrazinen und Phenylhydrazin in Gegenwart von Äther im Molverhältnis 1:1 zu kristallinen Hydrazin-bis-borinen (I).



Diese Verbindungen sind auch durch Umsetzung der Hydrazinium-dichloride mit Lithium-boranat zugänglich. Sie sind thermisch wenig stabil; die N-N-Bindung wird wegen der gleichsinnigen Ladung der Stickstoffatome leicht unter Hydrid-Verschiebung aufgespalten. Man erhält zunächst ein Gemisch von Borazan und Borazin, welches sekundär unter Wasserstoff-Abspaltung zu Borazol bzw. Borazol weiterreagiert. Daneben entstehen polymere Produkte, die das Borazol-Gerüst enthalten.

Bei der thermischen Zersetzung der Hydrazin-monoborine $\text{H}_3\text{B}-\text{N}_2\text{R}_n\text{H}_{4-n}$ (II), die man aus den entsprechenden Hydrazinium-monochloriden und Alkali-boranat darstellen kann, bleibt die N-N-Bindung im wesentlichen intakt. Die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte enthalten die Strukturelemente $\text{H}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NR}_2$ und $-\text{HB}-\text{NH}-\text{NR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$).

Trimethylbor bildet mit den Methylhydrazinen stabile, hygroskopische 1:1-Addukte. An Hydrazin lagern sich bei $-78,5^\circ\text{C}$ 2 Mol Trimethylbor an.

Durch Hydrazinolyse von Organobor-chloriden sind organobor-substituierte Diazane (III) zugänglich. Auf diese Weise wurden (2) $>\text{B-Cl} + 2 \text{HNR-NR}_2 \rightarrow >\text{B-NR-NR}_2 + \text{HNR-NR}_2\text{HCl}$ III

Verbindungen der Typen $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{BR}_2$ (Isostere der Alkylbutadiene), $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NHR}'$, $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{NR}-\text{BR}_2$, $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NR}_2'$, $\text{RB}(\text{NHNR}_2')_2$, $[\text{RB}-\text{NH}-\text{NR}']_n$ dargestellt.

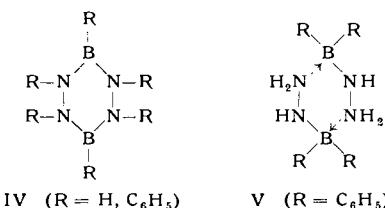
Die Umsetzungen von Dialkylbor-chloriden mit Hydrazin nach Gl. (2) werden durch die Nebenreaktion (3) gestört.



Vom Verbindungstyp $[\text{RB}-\text{NR}-\text{NR}]_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$) ließen sich Dimere isolieren, denen die Struktur IV zugeordnet wurde. Das Diphenyl-bor-diazan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNH}-\text{NH}_2$ (V) ist in Benzol dimer. Wesentlich eleganter lassen sich die Bor-hydrazin-Verbindungen aus geeigneten Boramiden und -imiden mit Hydrazinen nach



Gl. (4) darstellen. Diese Reaktion ist ein spezieller Fall einer Umidierung, die zur Darstellung von Boramiden, Borazolen, bor-substituierten Amiden und ähnlichen Verbindungstypen herangezogen werden kann.



IV ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$)

V ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

H. C. BEACHELL, D. E. HOFFMAN und B. F. DIETRICH, Newark, Delaware, USA: Reaktionen von Decaboran mit Aminen und verwandten Verbindungen.

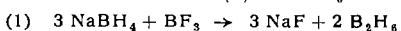
Decaboran reagiert mit Thioharnstoff-Derivaten und aromatischen Aminen in Benzol, wobei 1 Mol H_2/Mol Borhydrid frei wird. So entstehen aus Decaboran und S diäthyl-thioborane oder p-Toluidin nach einer Reaktion zweiter Ordnung feste Körper, die 2 Mol Stieckstoff-Verbindung/Mol Borhydrid enthalten. Die Struktur dieser Produkte gleicht vermutlich der von $\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}^{15)}$. Heterocyclen wie Pyridin und Chinolin reagieren mit Decaboran in n -Pentan unter Bildung intensiv gefärbter, ebenfalls einheitlicher Produkte, die auch bei hohen Temperaturen stabil sind. Dabei handelt es sich je nach dem Verhältnis Heterocyclus: Deca-

¹⁵⁾ J. M. Reddy u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 81, 754 [1959].

boran um Addukte oder Kondensationsprodukte, in beiden Fällen mit 2 Mol Heterocycles/Mol Decaboran. Aliphatische Amine bilden mit Decaboran in n-Pentan Gemische von Addukten ohne H₂-Entwicklung¹⁶).

WEITERE BORHYDRID-DERIVATE

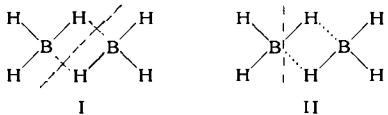
Während Diboran aus Lithiumboranat und Borfluorid-ätherat in Äther leicht zugänglich ist, erhält man nach *H. C. Brown*, Lafayette, Ind., USA, aus Natriumboranat oder Kaliumboranat nur wenig Diboran. Die Reaktion (1) verläuft jedoch quantitativ,



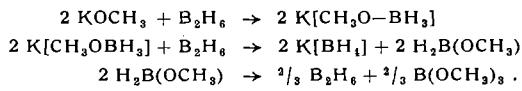
wenn man Dimethyldiglykoläther („Diglym“) als Lösungsmittel verwendet. Das Ausgangsmaterial, NaBH₄, ist aus NaH und B(OCH₃)₃ in Gegenwart von Tetrahydrofuran zugänglich, wobei man die Reaktion aber auch so führen kann, daß sich der Borester nur an das Natriumhydrid zu Na[H·B(OCH₃)₃] addiert.

Auch aus KBH₄ und Borfluorid-ätherat läßt sich in Äthern Diboran mit Ausbeuten bis zu 80% darstellen, wenn man in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid arbeitet (*N. Joseph*, Paris). Andererseits kann man Lithiumboranat aus Kaliumboranat und einem Lithium-Salz darstellen und in bekannter Weise zur Gewinnung von Diboran einsetzen. Somit sind alle Alkaliboranate zur Diboran-Darstellung geeignet, die Reaktion ist aber sowohl vom Reaktionsmedium als auch von geeigneten Promotoren abhängig.

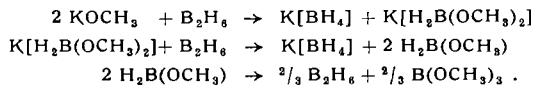
Die Umsetzung von Diboran und Tetraboran mit basischen Reagentien kann sowohl durch eine symmetrische (Schema I) als auch durch eine unsymmetrische (Schema II) Spaltung der Wasserstoff-Resonanzbrückenbindung erklärt werden (*G. Kodama* und *R. W. Parry*, Ann Arbor, Mich., USA).



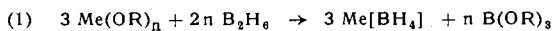
Die Reaktion mit Alkali-methylat unter symmetrischer Spaltung verläuft etwa nach



Zum gleichen Ergebnis führt die Interpretation durch eine unsymmetrische Spaltung des Diborans:

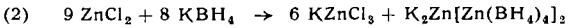


Nach der allgemeinen Gleichung (1) entsteht also Boranat und Borsäure-ester. Diese Reaktion wurde zur Darstellung der Boranate des Mg, Zn, Cd, Ti(III), Pr, Nd, Ce, La, V(II), Cr(II),

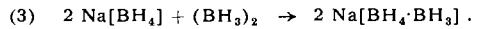


Mn(II), Fe(II) und Fe(III) verwendet (*O. Klejnot*, Pasadena, Calif., USA). Da in Tetrahydrofuran gearbeitet wurde, fielen die Metallboranate als Tetrahydrofuran-Additionsverbindungen an. Nach der gleichen Methode erhielten *E. Zange* und *F. Weigel*, München, die Boranate des Sm, Eu, Ho, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb und Lu im Mikromol-Maßstab nach einer speziellen Arbeitsmethode.

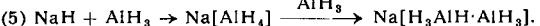
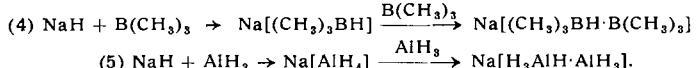
Bei Versuchen, Zinkboranat aus KBH₄ und ZnCl₂ darzustellen, wurde nach Gl. (2) die ätherlösliche, schon bei 35 °C zersetzbare Verbindung K₂Zn[Zn(BH₄)₄] erhalten (*P. Hagenmuller* und *M. Rault*, Rennes, Frankreich).



Die Reaktion des Natriumhydrids mit Diboran bleibt in Diglym nicht auf der Stufe des Natriumboranats Na[BH₄] stehen. Das Boranat vermag vielmehr noch ein weiteres Mol BH₃ zu addieren (*H. C. Brown*):



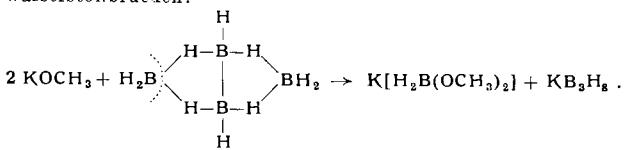
Analog reagiert Natriumhydrid mit Bortrimethyl und Aluminiumwasserstoff:



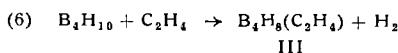
Kalium-triboranat K[B₃H₈] kann man bei der Einwirkung von Tetraboran auf Kaliummethylat, Kaliumhydroxyd und Kalium-

¹⁶) Vgl. auch *S. J. Fitch* u. *A. W. Laubengayer*, J. Amer. chem. Soc. 80, 5911 [1958].

amid bei -78,5 °C darstellen (*G. Kodama* und *R. W. Parry*). Diese Reaktionen verlaufen unter unsymmetrischer Spaltung der Borwasserstoffbrücken:

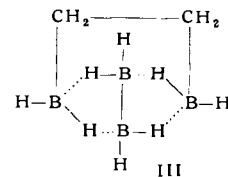


Wenngleich die Reaktionen des Diborans und Tetraborans mit Basen vielfach gleichartig verlaufen, so verhalten sich diese Borwasserstoffe gegenüber Äthylen völlig verschieden (*M. J. Klein*,

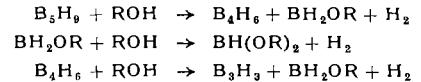


III

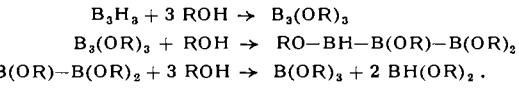
Chicago). So entsteht Bor-triäthyl aus Diboran und Äthylen, während Tetraboran und Äthylen in einem heiß-kalten Reaktionsrohr (100 °C/0 °C) nach Gl. (6) reagieren. Bei der Oxydation der Verbindung III mit H₂O₂ konnte Glykol, bei der Methanolysen der Ester (CH₃O)₂B-CH₂-CH₂-B(OCH₃)₂ isoliert werden, was im Verein mit dem IR-Spektrum für die angegebene Struktur der Verbindung III spricht.



Die Methanolysen des Pentaborans B₅H₉ verläuft nach *I. Shapiro*, Los Angeles, wesentlich komplizierter, als *Zigatsch* annahm. IR- und massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, daß zunächst eine, dann eine zweite BH₃-Gruppe von B₅H₉ abgelöst wird:

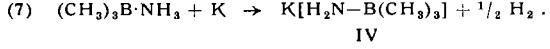


Das B₃H₃-Fragment reagiert mit ROH zu B₃(OR)₃, welches mit ROH weiterreagiert, letztlich unter Spaltung der B-B-Bindungen:



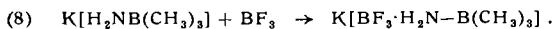
Die entstehenden Alkoxy-borine setzen sich ihrerseits mit Alkohol unter Bildung von Borsäure-ester unter Wasserstoffentwicklung um, so daß das Pentaboran durch Methanol völlig zu Trimethylborat abgebaut wird.

Kalium reagiert mit (CH₃)₃B-NH₃ in fl. NH₃ nach Gl. (7).

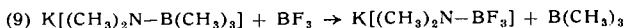


IV

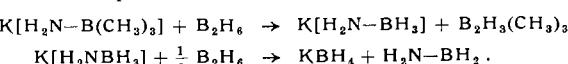
Dieses Salz spaltet beim Erhitzen (ab 80 °C) Methan ab (*A. K. Holliday*, *N. R. Thompson* und *E. J. Woodward*, Liverpool, England). Es entsteht das polymere Salz K[HN-B(CH₃)₂], welches bei 140 °C in langsamer Reaktion ein weiteres Mol CH₄ abspaltet. Infolge des freien Elektronenpaares am Stickstoff sollte IV als Lewis-Base wirken; es reagiert jedoch nicht mit Trimethyl-bor. An IV lagern sich bei -78,5 °C 1,5 Mol BF₃ zu einer Additionsverbindung an, aus der sich bei 20 °C 0,5 Mol BF₃ abspalten lassen (Gl. (8)).



Mit K[(CH₃)₂N-B(CH₃)₃] reagiert BF₃ unter Verdrängung des Bortrimethyls. Insgesamt reagieren 2 Mol BF₃ je Mol Salz. Den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf geben Gl. (9) und (10) wieder.



Im Prinzip ähnlich verläuft die Umsetzung von Diboran mit K[H₂N-B(CH₃)₃] in Äther. Zunächst wird das B(CH₃)₃ in Form von Methyl-diboranen verdrängt, anschließend reagiert der entstehende Komplex mit Diboran weiter:



Das Anion [H₃B-NH-BH₃]⁻, wie es früher als Strukturbestandteil des Diammoniakates des Diborans angenommen wurde, ließ sich nicht darstellen.

O. KLEJNOT, Pasadena, Calif., USA: *Diäthoxy-silan und verwandte Verbindungen*.

Diäthoxy-silan (Fp -123,0 °C, Kp +80,7 °C) wurde aus Diäthoxy-chlorsilan und Lithiumboranat dargestellt:



Die endotherme Reaktion verläuft bei Raumtemperatur, ein Solvens ist nicht nötig. Die Ausbeute an Diäthoxysilan liegt bei 25%;

daneben entstehen schwerflüchtige Silane. Analog wurden Dimethoxysilan und aus $\text{SiHCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ Äthoxysilan $\text{H}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ ($K_p \sim 0^\circ\text{C}$) gewonnen. Reines Diäthoxy-silan disproportioniert im Gegensatz zu Dimethoxy-silan und Äthoxysilan nicht.

Die Disproportionierung der Silane mit mehreren SiH-Funktionen beruht auf dem Austausch von H und OC_2H_5 . Die Äthoxy-chlorsilane mit einer SiH-Funktion tauschen Cl und OC_2H_5 aus; der Austausch unterbleibt in Abwesenheit von Spuren HCl. Alkoxo-chlorsilane wurden aus Trichlorsilan und Alkylnitriten mit quantitativer Ausbeute erhalten. Eine direkte Darstellung von Diäthoxysilan aus Dichlorsilan gelingt nicht, weil $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ intermedier völlig disproportioniert.

W. BRENNER, E. BIERIG, D. LUM, F. POLLARA und C. MARSEL, New York: *Die Darstellung reinen Zinns durch thermische Zersetzung von Stannan*.

Stannan wurde aus SnCl_2 und NaBH_4 in saurer, wässriger Lösung oder aus SnCl_4 und LiAlH_4 in Diäthyläther dargestellt. Leitet man das Produkt durch ein auf 500°C erhitztes Quarz-Rohr, so zerstetzt es sich zu spektrographisch reinem Zinn. Während der Aufbewahrung soll das Stannan etwas Sauerstoff enthalten, um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden. Vor der Pyrolyse muß der Sauerstoff außerst sorgfältig entfernt werden.

Chemie der Actiniden und Lanthaniden

WERNER FISCHER, Hannover: *Trennung der Seltenen Erden durch Verteilung*.

Zur präparativen Trennung der seltenen Erden sind u. a. folgende Systeme brauchbar und näher untersucht worden: 1. Verteilung der Nitrate zwischen gesättigter wässriger LiNO_3 -Lösung und Pentanon. Die Zerlegung eines Nd-Pr-Gemisches (Atomverhältnis 82:18) durch kontinuierliche Gegenstromextraktion mit 31 Mischabsetzern liefert Fraktionen mit Nd:Pr = 99,5:0,5 bzw. 6:94. Dabei findet eine neue Art der Gegenstromextraktion Anwendung¹⁷⁾, die für eine geforderte Treunwirkung nur halb so viel Stufen benötigt wie bisher bekannte Extraktionsprinzipien. 2. Bei Verteilung der Thiocyanate¹⁸⁾ zwischen Wasser und Tributylphosphat bei hoher Erd- und geringer SCN-Konzentration begleitet das Yttrium die Elemente La bis Pr, während die schweren Lanthaniden Gd bis Lu yttrium-frei gewonnen werden können. 3. Die Verteilung der Thiocyanate zwischen gesättigter wässriger NH_4SCN -Lösung und Hexanon liefert bei überraschender Konstanz der Trennfaktoren rasch und bequem Lösungen einzelner Erden von 99,99 % Reinheit. Diese Verfahren haben sich z. T. auch im technischen Betrieb bewährt (Th. Goldschmidt AG., Essen).

G. KRAFFT, Frankfurt a. M.: *Ein neues photometrisches Verfahren für die Bestimmung kleiner Cer-Mengen*.

Bei der Umsetzung von Ce^{4+} mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung entsteht eine gelbbraune, lösliche Verbindung, die sich gut für die photometrische Bestimmung kleiner Ce-Mengen eignet (Extinktionsmessung bei 380 μm). Für die Oxydation des Cers zur vierwertigen Stufe ist PbO_2 am geeignetsten. Die Messung wird durch Ionen gestört, die ein ähnlich hohes Oxydationspotential wie Ce^{4+} besitzen (z. B. MnO_4^-), oder die mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung ähnlich gefärbte Komplexe bilden (z. B. Fe). Durch Mitfällung des Cers an Th-Oxalat lassen sich diese störenden Begleiter in einfacher Weise abtrennen. In Gußeisen können nach Abtrennung der Hauptmenge des Eisens an einer Hg-Kathode auf diesem Wege noch Gehalte von 5 ppm Ce sicher bestimmt werden.

R. K. STEUNENBERG, Lemont, Ill., USA: *Die thermische Zersetzung und einige andere Reaktionen von Plutoniumhexafluorid*.

Plutonium-hexafluorid wurde durch Überleiten von Fluor über Plutonium-tetrafluorid bei 200 bis 500°C gewonnen. Das Reaktionsprodukt läßt sich aus dem Fluor-Strom in einer Kältefalle kondensieren. Oberhalb 250°C verläuft die thermische Zersetzung des PuF_6 rasch. Es entstehen PuF_4 und Fluor. Für das intermediane Auftreten von Plutonium-pentafluorid ergaben sich keine Anzeichen. PuF_3 und UF_6 unterscheiden sich beträchtlich in ihrem chemischen Verhalten. Die Flüchtigkeit des PuF_6 läßt diese Verbindung zur Plutonium-Gewinnung aus Kernreaktor-Brennstoffen geeignet erscheinen.

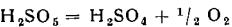
L. J. CSÁNYI, Szeged, Ungarn: *Über die katalytischen Eigenschaften der Cer(IV)- und Cer(III)-Ionen in der Zersetzungsreaktion der Caroschen Säure*.

Carosche Säure zersetzt sich in Anwesenheit von Ce^{4+} -Ionen mit bedeutender Geschwindigkeit. Die Menge des entbundenen Sauerstoffs ist etwas höher, als nach Gl. (1) berechnet, während die

¹⁷⁾ W. Fischer, DBP. 1050731.

¹⁸⁾ W. Fischer u. K.-J. Bramekamp, DBP. 1052968.

Ce^{4+} -Ionen kaum reduziert werden. Auf Grund der kinetischen Auswertung der Reaktion wurde festgestellt, daß die Peroxy-schwefelsäure mit den Ce^{4+} -Ionen einen Peroxysulfato-Komplex bildet, dessen Zersetzung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird durch Zugabe von Ce^{3+} -Ionen stark beeinflußt, da diese mit den Ce^{4+} -Ionen einen



zweikernigen Komplex mit symmetrischer Elektronenverteilung bilden. Dadurch nimmt die spezifische Elektronendichte von Ce^{4+} aus gesehen, ab, von Ce^{3+} aus gesehen, zu. Die auf den Peroxysulfato-Liganden ausgeübte elektronenanziehende Wirkung — die Auflösung der $-\text{O}-\text{O}$ -Bindung — verändert sich somit wesentlich und deshalb verändert sich auch die Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Existenz des $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{4+}$ -Wechselwirkungs-Komplexes wurde außer durch kinetische Daten auch spektrophotometrisch bestätigt.

Fluor-Chemie

G. CADY, Seattle, Wash., USA: *Hypofluorite*.

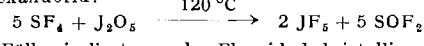
Während Sauerstoff-Säuren des Fluors bzw. deren Salze unbekannt sind, existiert eine Reihe kovalenter Verbindungen mit einer O-F-Bindung. Ältere Beispiele derartiger Substanzen sind die Sauerstoff-fluoride sowie Fluor-nitrat und -perchlorat. Das 1938 von japanischen Forschern entdeckte Trisauerstoff-difluorid O_3F_2 konnte kürzlich von A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse durch elektrische Entladung in einem O_2-F_2 -Gemisch ($p = 10$ bis 20 mm Hg; Kühlung mit flüss. Sauerstoff) als rote, oberhalb -158°C instabile Substanz erneut dargestellt werden.

Pentafluor-schwefelhypofluorit, $\text{F}_5\text{S}-\text{OF}$ (I), läßt sich aus Thionylfluorid und überschüssigem Fluor bei etwa 200°C darstellen. SO_3 reagiert bei 220°C mit F_2 zu Fluor-fluorsulfonat, $\text{F}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ (II). Trifluormethyl-hypofluorit, $\text{F}_3\text{C}-\text{O}-\text{F}$ (III), kann aus COF_2 und F_2 bei 350°C erhalten werden; auch bei der Fluorierung von Methanol oder Kohlenmonoxid entsteht diese Verbindung. Trifluor-acetyl-hypofluorit, $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{OF}$ (IV), erhält man bei der Reaktion von Trifluoressigsäure-Dampf mit Fluor in Gegenwart von Wasser; nach dem gleichen Verfahren läßt sich Pentafluor-propionsäure-hypofluorit (V) darstellen. Die Verbindungen I bis V sind farblose Gase. IV und V sind explosiv, II zerfällt oberhalb 200°C , III oberhalb 275°C . Sie sind durchweg sehr starke Oxydationsmittel; z. B. wird J^- zu J_2 , OH^- zu O_2 oxydiert. Mit vielen Sauerstoff-Verbindungen werden Peroxyde gebildet. Z. B. liefert III mit COF_2 Bis-trifluormethyl-peroxyd, $\text{F}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CF}_3$ (VI), mit SO_3 Trifluormethyl-peroxyfluorsulfonat, $\text{F}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ (VII). II liefert mit SO_3 Peroxydisulfur-difluorid, $\text{FSO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ (VIII). VI oxydiert Jodid nur langsam. VII wirkt stärker oxydierend, entwickelt z. B. mit wäßrigem Alkali O_2 . VIII ist ein starkes Oxydationsmittel, das z. B. J_2 zu Jod(III)-fluorsulfonat, $\text{J}(\text{SO}_3\text{F})_3$, oxydiert; mit SO_2 entsteht Trisulfuryldifluorid, $\text{S}_3\text{O}_2\text{F}_2$.

Mit Metallen reagiert III unter Bildung von Metallfluoriden, z. B. mit Quecksilber bei 25°C zu Hg_2F_2 und COF_2 , mit Nickel oberhalb 470°C zu NiF_2 und COF_2 . Mit Schwefel entsteht über instabile Zwischenstufen SF_4 . Methan reagiert mit III bei UV-Bestrahlung zu Methylfluorid, HF und COF_2 . Olefine addieren III, z. B. entsteht aus Äthylen und III bei UV-Bestrahlung 1-Fluor-2-trifluormethoxy-äthan, $\text{F}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$, aus Perfluor-cyclopenten und III bei 80°C Trifluormethoxy-nonafluor-cyclopentan. Perfluoräthylen reagiert dagegen explosionsartig zu CF_4 und CO ; bei Verdünnung mit N_2 entsteht ein komplexes Reaktionsgemisch. Bei der Umsetzung von SO_2 mit III erhält man ebenfalls ein Gemisch aus mehreren Produkten, aus dem neben einer Reihe von bekannten Substanzen die folgenden neuen Verbindungen gewonnen werden konnten: $\text{F}_3\text{CO}-\text{SO}_2\text{F}$, $(\text{F}_3\text{CO})_2\text{SO}_2$, $\text{F}_3\text{CO}-\text{S}_2\text{O}_5\text{F}$ und $(\text{F}_3\text{CO})_2\text{S}_2\text{O}_5\text{F}$.

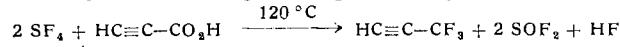
E. L. MUETTERTIES, Wilmington, Del., USA: *Chemie des Schwefeltetrafluorids*.

Schwefeltetrafluorid, SF_4 , läßt sich in hoher Ausbeute aus NaF und SCl_2 in Acetonitril bei 70 bis 80°C gewinnen. Es ist ein vielseitig verwendbares Fluorierungsmittel. Anorganische Oxyde lassen sich mit SF_4 in die entsprechenden Fluoride überführen. Z. B. entsteht aus Jodperoxyd Jodpentafluorid, aus Wolframtrioxyd Wolframhexafluorid:

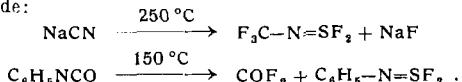


In einigen Fällen isoliert man das Fluorid als kristallinen Komplex mit dem Fluorierungsmittel, z. B. $\text{SF}_4\text{-BF}_3$ oder $2 \text{SF}_4\text{-GeF}_4$. Organometall-oxyde werden durch SF_4 glatt in die neuartigen Organometall-fluoride überführt. So bildet sich aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$ mit SF_4 bei 70°C $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsF}_4$.

SF_4 reagiert mit Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen in organischen Verbindungen. Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren liefern die entsprechenden $=\text{CF}_2$, $-\text{CHF}_2$ und $-\text{CF}_3$ -Derivate:



Mit Cyaniden und Isocyanaten bilden sich Organo-imino-schweifluoride:



A. ENGELBRECHT und F. CLEMENTI, Innsbruck:
Über die Produkte der Reaktion von Selen-dioxy-difluorid mit Ammoniak.

SeO_2F_2 und NH_3 reagieren zu Ammoniumfluorid und einem weißen Pulver der Bruttozusammensetzung $\text{SeO}_2\text{N}_2\text{H}_4$. Das letztere ist ein komplexes Gemisch, dessen Hauptprodukte das Ammoniumsalz eines polymeren, cyclischen Selensäure-imides, $(\text{NH}_4[\text{SeO}_2\text{N}])_x$ (I), und das Ammoniumsalz der Imido-diamido-diselensäure, $\text{NH}_4[\text{N}(\text{SeO}_2\text{NH}_2)_2]$ (II), sind. I ist sehr wahrscheinlich analog dem Trisulfimid gebaut, während II das erste Glied einer homologen Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{H}_2\text{N}-\text{(SeO}_2\text{N}-\text{NH}_2)_x-\text{SeO}_2-\text{NH}_2$, (III), darstellt, deren mengenmäßiger Anteil mit zunehmender Kettenlänge gleichmäßig abnimmt, und welche bis $x=10$ im Papierchromatogramm als einzelne Flecke auftreten. Die dem Sulfamid analoge Verbindung $\text{O}_2\text{Se}(\text{NH}_2)_2$ wird bei dieser Reaktion nicht gebildet; Anzeichen für höhere cyclische Produkte $(\text{NH}_4[\text{SeO}_2\text{N}])_y$ sind nicht vorhanden.

Das Anion von I ist in alkalischer Lösung ziemlich stabil und bildet mit verschiedenen Kationen (Ag^+ , Tl^+ , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) in Wasser wenig lösliche Salze; in saurer Lösung hydrolysiert es sehr schnell zu Selenat. Eine der Amido-Gruppen in II und III wird in alkalischer Lösung sehr schnell abhydrolysiert, wobei die Verbindungen der homologen Reihe $[\text{H}_2\text{N}-\text{(SeO}_2\text{N})_x-\text{SeO}_3]^{(x+1)-}$ (IV) entstehen, während die Hydrolyse der zweiten Amido-Gruppe sehr langsam verläuft und schließlich Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{O}_3\text{Se}-\text{(N-}\text{SeO}_2\text{)}_x-\text{N-}\text{SeO}_3]^{(x+3)-}$ (V) ergibt. Unter extremen Bedingungen führt die alkalische Hydrolyse allmählich zu einem Kettenabbau, wobei letztlich nur folgende Anionen stabil sind: SeO_4^{2-} , $(\text{O}_3\text{Se}-\text{N-}\text{SeO}_3)^{3-}$, $(\text{O}_3\text{Se}-\text{N-}\text{SeO}_2-\text{N-}\text{SeO}_3)^{4-}$. Die Anionen der Reihe V bilden in Wasser schwerlösliche Bariumsalze. Durch Säuren werden sämtliche Verbindungen rasch zu Selenat hydrolysiert.

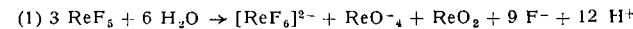
Trockenes Erhitzen der Silber-, Kalium-, Thallium-, Quecksilber- und anderer Salze verursacht explosive Zersetzung bei Temperaturen zwischen 120 und 180 °C. Viele der wasserfreien Salze, besonders wenn gut kristallin, sind äußerst schlagempfindlich und explodieren manchmal sogar unter Wasser bei bloßer Berührung mit einem Glasstab.

WEITERE FLUOR-VERBINDUNGEN

Die anorganische Fluorchemie hat sich seit etwa 10 Jahren unerwartet kräftig entwickelt. Viele bislang unbekannte Verbindungen wurden nach neuen präparativen Methoden dargestellt und andere erneut eingehend untersucht. Bei den zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet kann man mehrere Hauptrichtungen unterscheiden. Die in München gehaltenen Vorträge zur Fluorchemie gründeten z. T. auf Referaten des Internat. Symposium über Fluorchemie, welches vom 14. bis 17. Juli 1959 in Birmingham kurz vorher stattgefunden hatte. Es scheint daher an dieser Stelle zweckmäßig, die Birminghamer Vorträge soweit mit einzubeziehen, als sie für das Verständnis der in München mitgeteilten Ergebnisse notwendig sind.

Binäre und ternäre Metallfluoride

Binäre Fluoride des Re, Os und Ir untersuchte R. D. Peacock, Birmingham. ReF_5 (grünlich-gelb, K_p 48 °C, T_{krit} 240 °C) disproportioniert bei 200 °C in ReF_6 und das blaßblaue ReF_4 , reagiert mit H_2O nach Gl. (1) und ist paramagnetisch ($\mu = 1,4 \mu_B$; $\Theta = 580^\circ\text{C}$).



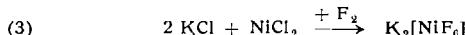
Aus ReOF_4 (fest und flüss. blau, gasf. farblos) wurde schwarzes, kristallines ReO_3 erhalten. Auch das magnetische Moment des ReOF_4 ($\mu = 1,33 \mu_B$; $\Theta = 34^\circ\text{C}$) ist kleiner als erwartet ($1,73 \mu_B$, nur Spinnmoment!).

Das gelbe OsF_6 (identisch mit „ OsF_8 “ von O. Ruff) zerstetzt sich im UV-Licht unter F_2 -Abspaltung zu OsF_5 (fest graugrün, flüss. grün (am K_p) bis blau (bei T_{krit}), gasf. farb.; $\mu = 2,1 \mu_B$; $\Theta = 80^\circ\text{C}$). MoF_6 , ReF_6 , OsF_6 und IrF_6 reagieren mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ unter Bildung von Verbindungen wie MoF_5 , ReF_5 , ReOF_4 , ReF_4 , ReOF_3 , OsF_5 , OsF_4 , IrF_4 u. a.

Eine Reihe offener Probleme dieses Gebietes hat A. G. Sharpe, Cambridge, zusammenfassend diskutiert. So liegt in salzsaurer Lö-

(2) $[\text{MeF}_2]^{n-} + \text{z Cl}^- \rightleftharpoons [\text{MeCl}_2]^{n-} + \text{z F}^-$
sung das Gleichgewicht (2), wenn Me ein Edelmetall (Au^{3+} , Pd^{4+} u. a.) ist, meist ganz rechts, im Gegensatz zu theoretischen

Überlegungen. Wahrscheinlich werden die Chloro-Komplexe durch stärkere kovalente Bindungen (σ - und π -Bindungen)



stabilisiert. Bei der Bildung von Fluoro-Komplexen auf trockenem Wege, z. B. von $[\text{NiF}_6]^{2-}$ nach Gl. (3), ist noch nicht geklärt, welche Zusammensetzung das intermedial entstehende Fluorierungsprodukt des Alkalichlorids besitzt (z. B. CsF_3 ? CsClF_4 ?). Der analytische Nachweis einer bestimmten Oxydationsstufe des Zentralions ist zuweilen schwierig, da sowohl Mindergehalte an F (F-Verluste bei der Aufbereitung der meist sehr reaktionsfähigen Verbindungen zur Analyse) wie auch Mehrgehalte (nicht umgesetztes CsF_x , anhaftendes BrF_3 ; beide können oft ohne Zersetzung der Präparate nicht entfernt werden) vorgetäuscht werden. Bei Verbindungen schwerer Elemente (BaPaF_6 – BaPaOF_5 , beide vermutlich isotyp) sind die F-Gehalte zudem nur wenig verschieden. Viele komplexe Fluoride treten in mehreren Modifikationen auf; hierdurch wird der röntgenographische Nachweis eines bestimmten Verbindungstyps erschwert. Auch magnetisch können Schwierigkeiten auftreten, da manche Verbindungen ($\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$, $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ u. a.) ein magnetisches Moment besitzen, das keinem der für die verschiedenen Grenzfälle der chemischen Bindung (Anlagerungskomplex – Durchdringungskomplex) berechneten Werte entspricht. Das gilt besonders für Verbindungen der höheren Übergangselemente. Zuweilen kann daher nur aus der Summe verschiedenster Meßergebnisse auf die Zusammensetzung geschlossen werden.

W. Klemm und R. Hoppe, Münster (Westf.), geben weitere Beispiele dafür, dass auch bei den ersten Übergangselementen noch neue Fluoro-Komplexe dargestellt werden können. Neben den kristallchemisch interessanten Verbindungen $\text{Mg}[\text{ZrF}_6]$, $\text{Ca}[\text{ZrF}_6]$, $\text{Ca}[\text{SnF}_6]$ und $\text{Sr}[\text{SnF}_6]$ (alle ReO_3 -Typ mit geordneter Verteilung der Kationen) haben sie die Verbindungen $\text{Me}[\text{MnF}_6]$ (Me = K, Rb, Cs) und $\text{Me}[\text{MnF}_4]$ (Me = K, Rb) dargestellt und untersucht; die ersten seien ziegelrot, die zweiten braunviolett aus. Magnetisch wurden die für Mn^{4+} bzw. Mn^{3+} zu erwartenden Momente gefunden.

Dargestellt wurden ferner das braune $\text{Cs}_3[\text{CuF}_6]$ ($\mu = 2,8 \mu_B$) und $\text{Cs}[\text{CuF}_5]_s$, das Cu^{2+} ($\mu = 2,1$ bis $2,2 \mu_B$) und Cu^{3+} ($\mu = 0$) enthält und strukturell dem K_2PtCl_6 -Typ nahesteht.

Schließlich wurden, gleichzeitig auch von L. B. Asprey, Los Alamos, New Mexico, USA, – die ersten Fluor-Verbindungen des vierwertigen Praseodyms, $\text{Me}_2[\text{PrF}_6]$ und $\text{Me}_3[\text{PrF}_7]$ (Me = Na, K, Rb, Cs) bzw. $\text{Na}[\text{PrF}_5]$ (Asprey) dargestellt. Diese Verbindungen sind farblos; das magnetische Verhalten ($\mu = 2,2 \mu_B$) und das Spektrum im Sichtbaren wie im IR spricht für das Vorliegen von Pr^{4+} . Die Verbindungen $\text{M}_3[\text{PrF}_7]$ und $\text{M}_2[\text{CeF}_7]$ sind isotyp. Auch beim Nd und Dy fanden die drei Autoren Präparate, die analytisch den Formeln Cs_3NdF_7 bzw. Cs_3DyF_7 nahekommen, gelb aussehen, aus angesäuerten KJ -Lösung J_2 freimachen und das gleiche Pulverdiagramm wie $\text{Cs}_3[\text{PrF}_7]$ bzw. $\text{Cs}_3[\text{CeF}_7]$ ergeben; auch die IR-Spektren sprechen für vierwertiges Zentralion.

Sollten diese noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen die Existenz von $\text{Cs}_3[\text{NdF}_7]$ und $\text{Cs}_3[\text{DyF}_7]$ erweisen, so lägen unerwartet hohe Oxydationsstufen vor, die möglicherweise auch bei anderen selteneren Erdmetallen stabilisiert werden können.

Fluor-Verbindungen der Halb- und Nichtmetalle

C. B. Colburn, Alabama, USA, hat N_2F_4 durch Reaktion von NF_3 mit Metallen (Cu, Bi, Sb u. a.) dargestellt und die thermischen Daten bestimmt. N_2F_2 wurde als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von NH_4HF_2 erhalten. N_2F_2 lässt sich in Cis- und Trans-Form trennen.

D. Payne, Glasgow, erhielt bei der Pyrolyse von PCl_3F_3 neben PCl_4F und $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ die Verbindung $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_5\text{F}]^-$. N. L. Paddock, Oldenburg, England, stellte die höheren Glieder der Reihe $(\text{PNF}_2)_x$ mit $x = 5$ –17 dar, die niederen (bis $x = 7$) aus dem entsprechenden $(\text{PNCl}_2)_x$, die höheren durch Einwirkung von KF und SO_2 auf eine Mischung höher polymerer Chloride der ungefähreren Zusammensetzung $(\text{PNCl}_2)_{12}$.

Für viele Reaktionen sind die Tetrafluoride der Elemente der Schwefel-Gruppe interessant. F. Seel, Stuttgart, berichtet über Fluoro-onium-Verbindungen, die SF_4 , SOF_4 , ClF_3 und JF_7 enthalten, nämlich SF_4X bzw. SOF_4X ($\text{X} = \text{BF}_3$, AsF_5 , SbF_5) und ClF_3X ($\text{X} = \text{BF}_3$, AsF_5) bzw. JF_7AsF_5 und JF_7SbF_5 . Es handelt sich um Verbindungen des Typs $[\text{SF}_4]^+[\text{BF}_3]^-$, $[\text{SOF}_4]^+[\text{AsF}_5]^-$, $[\text{ClF}_3]^+[\text{SbF}_5]^-$, wie aus dem IR-Spektrum im festen Zustand und der elektrischen Leitfähigkeit in geeigneten Lösungsmitteln hervorgeht. Die thermische Stabilität der in der Gasphase vollständig dissozierten Stoffe nimmt von BF_3 über AsF_5 zu SbF_5 als anionische Komponente stets stark zu. Chemisch verhalten sich diese Salze wie Gemische der Komponenten. Das „gespeicherte“ SF_4 , SOF_4 , ClF_3 , JF_7 kann mit Alkalifluorid wieder entbunden werden.

G. A. Olah, Sarnia, Ontario, Canada, gab eine neue Darstellungs-methode für wasser-freies AgBF_4 an (Umsetzung von AgF mit BF_3 in einem Lösungsmittel, z. B. Nitromethan). Durch Reaktion mit Chloriden bzw. Bromiden in Lösung konnten daraus unter Ab-scheidung von AgCl bzw. AgBr eine Reihe interessanter Verbin-dungen wie z. B. NO^+BF_4^- , $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ sowie Acylium- bzw. Al-kylcarbonium-tetrafluoroborate dargestellt werden. Solche Kom-plexverbindungen sind, wie erwartet, starke elektrophile Sub-stitutionsreagentien und kationische Polymerisations-Katalysa-toren. In wasserfreiem Medium reagieren äquimolare Mischungen von AgBF_4 und HCl , HBr , DCl , DBr wie HBF_4 bzw. DBF_4 ; Al-kylbenzole werden z. B. in die entsprechenden Alkylbenzol-tetra-fluoroborat- σ -Komplexe überführt.

L. Kolditz, Berlin, erhielt durch Umsetzen von Arsensäure-estern mit HF-Gas die entsprechenden Fluorarsensäure-ester. Diese ($\text{R} = \text{Äthyl, Propyl, Butyl, Phenyl}$) hydrolysierten bei Gegenwart von Wasser schnell. Sie kondensieren beim Erwärmen unter Bil-dung polymerer Fluoroarsensäure-ester und stabilisieren sich un-ter Aufnahme eines Moleküls Alkohol, wobei As die Koordinationszahl 6 erreicht. So kristallisiert z. B. der Difluorarsensäure-äthyl-ester stets mit einem Mol Alkohol aus, der Monofluorarsensäure-äthylester destilliert mit einem Mol Alkohol (58°C , Ölumpen-vacuum) über.

Physikalische Eigenschaften binärer und ternärer Fluoride

Die Bildungsenthalpien vieler anorganischer Fluoride sind noch nicht oder nur ungenau bekannt; direkte kalorimetrische Be-stimmungen fehlen fast ganz. G. T. Armstrong, Washington, be-schreibt ein Kalorimeter, in dem H-haltige Verbindungen (z. B. CH_4 , NH_3) direkt mit F_2 bzw. F_2/O_2 -Mischungen (unter konst. Druck) verbrannt werden. Die Reaktionswärmen sind auf $\pm 0,3\%$ bestimmt. Für die Bildungsenthalpie ΔH_{298} von HF, COF_2 und NF_3 ergaben sich die Werte $-64,4 \pm 0,25$; $-154,8$; $-29,7 \pm 1,8$ kcal/Mol. P. Gross und Mitarbeiter, Stobe Poges, England, bestim-mten die Bildungsenthalpie von TiF_4 ($-393,4 \pm 0,1$ kcal/Mol) und SF_6 ($-288,9 \pm 0,7$ kcal; bisherige Literaturwerte 27 kcal höher) nach einer Methode, bei der Ti (mit S-Zusatz) bzw. S in einer Glas-apparatur direkt mit F_2 reagierten. Nicht ganz sicher bewiesen er-scheint, ob quantitativ SF_6 entsteht.

Wichtig zu werden verspricht die Untersuchung des IR-Spek-trums komplexer Fluoride. D. W. A. Sharp und R. D. Peacock, London, haben eine Reihe komplexer Fluoride im Bereich zwischen 700 und 400 cm^{-1} untersucht und finden selbst bei Vertretern des Perowskit-Typs beträchtliche Anteile kovalenter Bindung. Bei Komplexen $[\text{Me}^{3+}\text{F}_6]^{(6-n)-}$ sind die den Absorptionsmaxima ent-sprechenden Frequenzen (ν_3 , ν_4) zwar nicht direkt mit der der symmetrischen Streck-Schwingung (ν_1) zu vergleichen, für Zen-tralionen annähernd gleicher Masse sollte aber ν_3 ungefähr ν_1 pro-potional sein. Besonders diskutiert werden die Verhältnisse bei den Fluorokomplexen der ersten Übergangselemente. Der Autor findet, daß nach der Kristallfeld-Theorie besonders kurze Abstände $\text{Me}-\text{F}$ für die Elektronenkonfiguration d^8 bzw. d^9 des Zentralions Me zu erwarten sind, vom Standpunkte der kovalenten Bindung dagegen maximale Bindungsstärken $\text{Me}-\text{F}$ bei d^4 und d^9 ; die zweite Theorie entspricht den beobachteten Werten besser.

Allgemein gilt, daß die Lage der Absorptionsmaxima von der Ladung des Zentralions und seiner Stellung im Periodensystem ab-hängt. In Fällen, wo magnetochemisch keine Entscheidung zwis-schen zwei möglichen Oxydationsstufen (z. B. Nd^{3+} , Nd^{4+}) mög-lich ist, kann nach den bisherigen Untersuchungen zwischen beiden entschieden werden (s. o.).

Magnetochemisch interessant sind die Verbindungen $\text{K}[\text{CuF}_3]$ und $\text{Rb}[\text{CuF}_3]$ (W. Klemm und R. Hoppe, Münster/Westf.). Ob-gleich sie magnetochemisch „verdünnter“ sind als CuF_2 , zeigen sie noch stärkeren Antiferromagnetismus. Hierfür gibt die Kristall-struktur eine Erklärung; beide kristallisieren nach Pulver-Aufnahmen im tetragonal gestauchten Perowskit-Typ; parallel zur c -Achse sind relativ kurze $\text{Cu}-\text{F}$ -Abstände vorhanden, die wohl den

\uparrow \downarrow
Superaustausch (nach $\text{Cu}-\text{F}-\text{Cu}$) bedingen. Nach unveröffentlichen Versuchen von K. Knox liegt beim $\text{K}[\text{CuF}_3]$ jedoch nicht der einfache Perowskit-Typ vor.

Darstellung reinster Metalle

G. IWANTSCHEFF, Erlangen: Reindarstellung des Antimo-nijs.

Mit Hilfe spektrographischer Untersuchungen wurde die Reini-gung von Antimon-Metall durch fraktionierte Kristallisation nach dem Zonenschmelz-Verfahren verfolgt. Das Metall wurde nach dem Groschuff-Verfahren¹⁹⁾ vorgereinigt, das in einigen Punkten modifiziert wurde. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens wurde an-

hand der Radionuklide ^{35}S , ^{75}Se , ^{65}Zn , ^{64}Cu , ^{59}Fe , ^{76}As und ^{210}Bi für die folgenden Operationsstufen überprüft: Reduktion des SbCl_5 zu SbCl_3 , zweimalige fraktionierte Destillation des SbCl_3 , Kristallisation des $\text{HSbCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Hydrolyse zu $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{aq}$, Teil-reduktion zu Sb_2O_4 und Reduktion mit Wasserstoff zu Antimon-Metall. Die Abreicherungsfaktoren der einzelnen Reinigungsstufen zeigten zum Teil recht unterschiedliche Werte; besonders wirksam erwies sich die fraktionierte Destillation des SbCl_3 ²⁰⁾.

TH. CAMPBELL, Albany, Oregon, USA: Die Gewinnung hochreinen Yttriums.

Hochreines Yttrium-Metall wurde aus Yttriumchlorid durch Reduktion mit hochgereinigtem Natrium oder Lithium unter Argon-Atmosphäre erhalten. Das als Nebenprodukt entstehende Al-ki-chlorid ließ sich durch Vakuum-Destillation abtrennen. Bis zu 9 kg schwammiges Yttrium-Metall können in einem Ansatz gewonnen werden. Die Qualität des Metalles hängt weitgehend von der Reinheit des Yttriumchlorids ab, das durch Umsetzung von Yttriumoxyd mit Ammoniumchlorid hergestellt wurde.

Kleine, im Lichtbogen geschmolzene Yttrium-Barren ließen sich kalt auf 5 % ihrer ursprünglichen Dicke auswalzen, ohne daß zwischendurch erwärmt werden mußte. Die Härte des Metalles nimmt dabei rasch zu, doch läßt sich die Duktilität durch Aulassen auf 650°C wiederherstellen.

W. A. FISCHER, Düsseldorf: Die Seigerung von Kohlen-stoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff und ihre Bedeutung für das Zonenschmelzen von Eisen (vorget. v. A. Hoffmann).

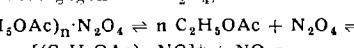
Der Seigerungskoeffizient k in einer binären Legierung A-B für kleine Gehalte an B ist definiert als das Verhältnis des Gehaltes an B im gerade erstarrten Kristall zu seinem Gehalt in der Schmelze, aus der dieser Kristall auskristallisiert. Große Löslichkeitsunter-schiede zwischen der festen und flüssigen Phase ergeben mithin kleine Seigerungskoeffizienten. Diese können aus den binären Zu-standsschaubildern entnommen werden. Für Eisen-Schmelzen er-geben sich Seigerungskoeffizienten von 0,2 für Kohlenstoff, 0,13 für Phosphor, 0,02 bis 0,05 für Schwefel und 0,03 für Sauerstoff.

In der vorliegenden Untersuchung wurde versucht, diese Ver-teilungskoeffizienten unmittelbar mit Hilfe des Zonenschmelzver-fahrens zu bestimmen. Hierfür wurde die horizontale Anordnung benutzt. Als Tiegelmaterialien dienten hochschmelzende Oxyde wie Al_2O_3 , ZrO_2 und CaO . Der Einfluß des Vorschubs und der Frequenz des hochfrequenten Heizstromes (6000 Hz bis 220 MHz) auf den Verteilungskoeffizienten wurde untersucht. Für alle vier Begleitelemente ergab sich unterhalb eines Vorschubes von 0,17 mm/min ein konstanter Verteilungskoeffizient, der weitgehend un-abhängig von der Größe der Frequenz des Heizstromes war.

Wasserähnliche Lösungsmittel

C. C. ADDISON, Nottingham (England): Nichtwäßrige Lö-sungsmittel in der präparativen anorganischen Chemie.

Flüssiges N_2O_4 eignet sich zur Darstellung wasserfreier Metall-nitrate und Nitroato-Komplexe. Es hat eine sehr geringe spezifische Leitfähigkeit ($10^{-13}\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und eine niedrige Dielektrizitäts-Konstante (2,42). Infolgedessen löst es keine anorganischen Salze, doch kann man durch Verdünnen mit organischen Lösungsmitteln die Löslichkeit erhöhen, ohne daß die Dissoziation $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ verschwindet. Ein solches „inertes“ Verdünnungsmittel ist z. B. Nitromethan; Cu reagiert mit $\text{N}_2\text{O}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Mischungen, aber nicht mit N_2O_4 allein. Ebenso wirkt Äthyl-acetat, das bereits in kleiner Menge die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Es ist ein Elektronen-Donator gegenüber N_2O_4 , so daß sich die Gleichge-wichte



ausbilden. Andere Ester, Carbonsäuren, Ketone, Alkyl- und Aryl-cyanide sowie Nitrosamine verhalten sich ähnlich. Die Wahl des nicht-wäßrigen Lösungsmittel-Gemisches bestimmt die Reak-tionsprodukte. So bildet Cu in N_2O_4 -reichen Mischungen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, in essigsäure-reichen Mischungen dagegen $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{AcOH}$. Uran reagiert mit einer verd. Lösung von NOCl in N_2O_4 zu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, während bei hoher NOCl -Konzentration $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{NOCl}$ entsteht. Häufig kristallisieren die Metall-nitrate aus den N_2O_4 -haltigen Lösungsmittel-Gemischen als Solvate, die un-erwartete Eigenschaften und eine unterschiedliche Stabilität be-sitzen: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ sind unbeständig und geben beim Erhitzen die lösungsmittel-freien Nitrate. Kupfer-nitrat ist flüchtig (Dampf-druck = 3 mm Hg bei 214°C). $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ sind sehr stabil, die Eisen-Verbindung verdampft beim Er-hitzen i. Vak. ohne Zersetzung.

¹⁹⁾ E. Groschuff, Z. anorg. allgem. Chem. 103, 164 [1918].

²⁰⁾ W. Gebauer u. A. Spang, unveröffentlicht.

L. F. AUDRIETH, Urbana, Ill., USA: *Neuere Erfahrungen in der Chemie der Phosphornitril-Verbindungen*.

Die Ammonolyse der Phosphornitrilchloride ergibt partiell solvolysierte Derivate oder Phosphornitrilamide. Letztere können durch Ammoniak-Abspaltung in kondensierte Produkte übergeführt werden. Zur Halogen-Bestimmung in Phosphornitril-Verbindungen kann das Halogen mittels Natrium in fl. Ammoniak quantitativ abgespalten werden. Zur Herstellung der Phosphornitril-isorhodanide, $(\text{PN}(\text{NCS})_2)_3$, aus Phosphornitrilchloriden und Alkalirhodaniden braucht man nicht-wäßrige Lösungsmittel wie z. B. Ketone, tertiäre Amine und Nitrile, in welchen die Reaktionspartner löslich, die Alkali-chloride unlöslich sind. Die Anlagerungsverbindungen vom Typ $[\text{PN}(\text{NH}-\text{CS}-\text{X})_2]_{3,4}$, wo $\text{X} = \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2, \text{OR}$ ist, die man bei der Reaktion der Phosphornitril-isorhodanide mit Ammoniak, Aminen, Alkoholen u.s.w. erhält, können als Produkte von Solvationsreaktionen angesehen werden.

S. F. A. KETTLE, Cambridge (England): *Natrium-Derivate von Stannanen*.

Die Reaktionen zweier Zinnhydride mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurden durch Messung der Leitfähigkeit und der Wasserstoff-Entwicklung untersucht. Aus SnH_4 und Na bilden sich SnH_3Na und SnH_2Na_2 , von denen letzteres mit überschüssigem SnH_4 in SnH_3Na überführt werden kann. Die Umsetzung von $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ mit Na in flüssigem Ammoniak ist sehr komplex. Zunächst entstehen $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Na}_2$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{NaNH}_2$, mit mehr Dimethyl-staunen bilden sich $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{HNa}$ und $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Na}]_2$.

N. N. GREENWOOD, Nottingham (England): *Elektrische Leitfähigkeit in wasserfreier Phosphorsäure und Trideutero-phosphorsäure*.

Wasserfreie H_3PO_4 und D_3PO_4 zeigen hohe elektrische Leitfähigkeit, die auf der anomal großen Beweglichkeit der H_2PO_4^- - und D_2PO_4^- -Ionen beruht. Diese leiten den Strom durch einen Protonen- bzw. Deuteronen-Sprung-Mechanismus ähnlich dem des Wassers oder wasserfreier Schwefelsäure. Die Ionen bilden sich durch Autoprotolyse:



Die symmetrischen $\text{P}(\text{OH})_4^{+/-}$ -Ionen sollten ähnlich dem NH_4^+ -Ion in flüssigem Ammoniak keine anomal große Leitfähigkeit besitzen, was durch die Form der Leitfähigkeits-Konzentrations-Isotherme im Gebiet der wasserfreien H_3PO_4 bestätigt wird. Die große Beweglichkeit der H_2PO_4^- -Ionen wird durch Elektrolyse von KH_2PO_4 in H_3PO_4 bewiesen: die K^+ -Ionen-Konzentration bleibt im Anoden- und Kathodenraum unverändert, d.h. K^+ hat in diesem System die Überführungszahl 0, H_2PO_4^- die Überführungszahl 1.

Durch reversible ionische Dehydatisierung ($2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$) sinkt die Leitfähigkeit frisch geschmolzener Phosphorsäure zunächst auf einen Gleichgewichtswert, der um 15 % unterhalb der anfänglichen Leitfähigkeit liegt. Daß dabei neue Ionen-Arten entstehen, läßt sich kryoskopisch bestätigen. Die aus Messungen der Leitfähigkeit und des Schmelzpunktes ermittelte Pyrophosphat-Ionen-Konzentration stimmt mit den auf chemischem und chromatographischem Wege erhaltenen Werten überein.

Durch Zusatz von BF_3 zu H_3PO_4 und D_3PO_4 werden Wasserstoffbrücken-Bindungen gelöst, was zu einer Verminderung der Viscosität und der Leitfähigkeit führt. Die sich bildenden 1:1-Komplexe leiten den Strom durch normale Ionenwanderung und zeigen keine anomal hohe Leitfähigkeit mehr. Fügt man dagegen Wasser zu H_3PO_4 oder D_3PO_4 , so steigt die Leitfähigkeit an, da die Konzentration der H_2PO_4^- -Ionen wächst. Elektrolytische Untersuchungen des Halbhydrates $2 \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen, daß diese Verbindung wie wasserfreie H_3PO_4 durch einen Protonen-Sprung-Mechanismus leitet.

Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle

N. M. JOHNSON und *F. DANIELS*, Madison, Wisc., USA: *Thermolumineszenz in Kristallen, hervorgerufen durch physikalische und chemische Veränderungen*.

Verschiedene Kristalle emittieren beim Erhitzen Licht, wenn sie vorher einer Röntgen- oder energiereichen Strahlung ausgesetzt waren. Offenbar werden bei der Bestrahlung freie Elektronen gebildet und zum Teil an Fehlstellen im Kristall eingefangen. Beim Erhitzen werden sie wieder frei und gehen unter Emission von Licht in energieärmere Zustände über. — Thermolumineszenz kann aber auch nach Übergang aus einer Kristallform in eine andere, nach Einwirkung hohen Druckes, nach Zerbrechen, Mahlen oder Wachsen von Kristallen und nach chemischer Zersetzung unter Entwicklung von Gasen oder Wasser auftreten. Da die geringe Energie dieser physikalischen und chemischen Vorgänge kaum

ausreicht, um Elektronen freizusetzen, muß man wohl annehmen, daß diese Vorgänge Verschiebungen im Kristall hervorrufen, die sich beim Erwärmen wieder ausgleichen. Dabei reiben sich submikroskopische Teile des Kristalls und erzeugen so in eng umgrenzten Bereichen Energien, die zur Freisetzung von Elektronen genügen. Daß solche Verschiebungen beim Mahlen von Kristallen tatsächlich auftreten, zeigen Röntgenbeugungsbilder. So kann nach *Burns* und *Bredig* z. B. Calcit bei längerem Mahlen in Aragonit übergehen.

Tertiäre Oxyde und Sulfide

I. KASAROWSKY, Moskau: *Polyoxyde und Polysulfide*.

Untersuchungen der letzten Jahre führen zu einer neuen Systematik der Verbindungen der Alkalimetalle mit Sauerstoff. Diese gliedern sich in vier Klassen (Tab. 1): Oxyde (Derivate von H_2O), Peroxyde (Derivate von H_2O_2), Superoxyde (Derivate von HO_2), Ozonide (Derivate des hypothetischen HO_3).

Oxyde	Peroxyde	Superoxyde	Ozonide
Li_2O	Li_2O_2	—	—
Na_2O	Na_2O_2	NaO_2	NaO_3
K_2O	K_2O_2	KO_2	KO_3
Rb_2O	Rb_2O_2	RbO_2	RbO_3
Cs_2O	Cs_2O_2	CsO_2	CsO_3

Tabelle 1. Verbindungen der Alkalimetalle mit Sauerstoff

Die Superoxyde und Ozonide sind paramagnetisch (magnetisches Moment 1,7 bis 2,0 Bohrsche Magnetonen) und haben den Charakter von freien Radikalen mit einem einwertigen Sauerstoff-Atom. Im Gegensatz dazu sind sämtliche Polysulfide der Alkalimetalle diamagnetisch und stellen valenzgesättigte Verbindungen dar, in denen der Schwefel sich im zweiwertigen Zustand befindet. Der charakteristische Unterschied zwischen Polyoxiden und Polysulfiden läßt sich auf Grund der Atomkonstanten des Sauerstoffs und Schwefels theoretisch deuten.

Verschiedene Mitteilungen

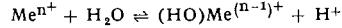
F. E. LITTMAN, *F. M. CHURCH* und *E. M. KINERMAN*, Menlo Park, Calif., USA: *Die Selbstentzündung von Titan*.

Kompaktes Titan entzündet sich von selbst, wenn man es bei Raumtemperatur einer unter Druck stehenden sauerstoff-haltigen Atmosphäre aussetzt, sofern eine saubere, oxyd-freie Oberfläche vorhanden ist, wie man sie durch Zerbrechen oder mechanische Reinigung der Titan-Probe erhält. Durch Zerbrechen von Titan-Stäben (0,6 bis 2,5 cm Durchm.) im geschlossenen Gefäß wurden blanke Titan-Flächen von 0,3 cm Durchm. erzeugt. Selbstentzündung trat ein ab 23 atm in 100-proz. Sauerstoff, ab 68 atm in 70-proz. Sauerstoff und ab 136 atm in 50-proz. Sauerstoff. In strömendem Gas ist der zur Selbstentzündung nötige Minimaldruck sehr viel niedriger (3,4 atm in 100-proz. Sauerstoff). Ähnliche Drucke erhält man als untere Grenzwerte für das Fortschreiten der Titan-Verbrennung und für die Entzündung von Titan, das mit einem sehr dünnen Oxyd-Film bedeckt ist.

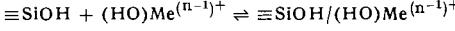
H. W. KOHLSCHÜTTER, *H. GETROS T*, *GOTTFRIED HOFMANN* und *H. MIEDTANK*, Darmstadt: *Chemische Vorgänge in der Silicagel-Trennsäule*.

Viele Trennwirkungen, die Silicagel-Säulen auf Elektrolytlösungen ausüben, können auf das folgende (stark vereinfachte) Reaktionsschema zurückgeführt werden:

(1) Hydrolyse in Lösung



(2) Oberflächenreaktion mit SiOH -Gruppen



($n = 2, 3, 4$; Folgereaktionen in der Lösung und an der Oberfläche möglich)

Die Anwendung von (1) und (2) ermöglicht quantitative Trennungen von Kationen (Hydroxokomplexe gegen Aquokomplexe)²¹⁾. Umgekehrt geben die Adsorptionseffekte in der Silicagel-säule (2) qualitative Aufschlüsse über komplizierte Hydrolysevorgänge in der Lösung (1). Beispiele:

Bei Aluminiumchlorid-Lösungen unterliegt der Adsorptionseffekt zwei Vorgängen: primär führt Hydrolyse zu adsorbierbaren Hydroxokomplexen (schematisch: $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} \dots$); sekundär führt Kondensation an den löslichen Hydroxokomplexen (schematisch: $2 \text{Al}(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{AlOAl}^{4+} \dots$) zu einer Abnahme der Konzentration adsorbierbarer Hydroxokomplexe. Bei Uranyl-nitrat-Lösungen liegen entgegengesetzte Verhältnisse vor; hier entstehen primär durch Stoffdissoziation nichtadsorbierbare Uranyl-Ionen (Oxokomplexe), sekundär durch Hydrolyse adsor-

²¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 71, 247 [1959].

bierbare Hydroxokomplexe. Auch die Verschiedenartigkeit der Hydrolyseprodukte von Zirkon- und Zirkonylchlorid wird durch den Adsorptionseffekt angezeigt (W. Katenmayer).

In Eisen(III)-Nitrat-Lösungen können durch Hydrolyse niedermolekulare (a) und höhermolekulare (b) Komplexe entstehen. Reaktionsprodukte von Silicagel mit a sind farblos, mit b braun. Möglicherweise binden SiOH -Gruppen ein- und mehrkernige Komplexe.

MAX ZIEGLER, Göttingen: *Die Extraktion der Übergangsmetalle unter Verwendung von substituierten Ammoniumsalzen.*

Die Flüssig-flüssig-Extraktion wässriger Lösungen von Übergangsmetall-Salzen lässt sich unter Zuhilfenahme substituierter Ammoniumsalze nach verschiedenen Prinzipien vornehmen:

1. Extraktion der substituierten Ammoniumsalze von komplexen Säuren der Übergangsmetalle $[\text{NR}_4][\text{Me X}_n]$.

2. Extraktion der substituierten Ammoniumsalze von Metall-chelat-Sulfonsäuren oder Carbonsäuren $[\text{NR}_4][\text{MeChel-SO}_3]$.

Diese Übergangsmetall-Verbindungen sind in Wasser schwerlöslich und mit polaren organischen Solventien, wie Alkoholen, Äthern, Estern, Nitrilen, teil-halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie mit Benzol und seinen Derivaten extrahierbar.

Als Komplexbildner für Acidokomplexe der Übergangsmetalle eignen sich NO_3^- , Cl^- , Br^- , J^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , OCN^- , Na^+ , Citrat, Tartrat, Lactat, Thioglykolat, organische Imide u.a.m., als Chelat-Komplexbildner alle die, welche HO_3S^- oder HOOC-Gruppen enthalten.

Größere oder auch sehr geringe Mengen an Übergangsmetallen lassen sich photometrisch in nichtwässriger Phase bestimmen, z.B. $5 \cdot 10^{-4}\%$ Kobalt als $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, $2 \cdot 10^{-4}\%$ Titan – als Tri-n-butyl-ammonium-titan-sulfosalicylat – in Stählen, $5 \cdot 10^{-5}\%$ Eisen im Reinst-Aluminium oder Alkalimetallphosphaten als $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$.

Die Verfahren sind für die verschiedensten analytischen Trennungen von Übergangsmetallen durch Flüssig-flüssig-Extraktion anwendbar (Beispiele in Tab. 1).

Trennung	Extrahierte Komponente	Grenzverhältnis
Co/Ni	$(\text{HNR}_3)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$	Co:Ni = 1:40
Th/Al	(HNR_3) -Thorium-nitrat	Th:Al = 1:20
Th/Fe	(HNR_3) -Thorium-nitrat	Th:Fe = 1:15
Bi/Pb	(HNR_3) -Wismut-rhodanid	Bi:Pb = 1:30
Pb/Ba	(HNR_3) -Blei-jodid	Pb:Ba = 1:40
Mo/V	(HNR_3) -Molybdän-thioglykolat	Mo:V = 1:10
Mo/Fe	(HNR_3) -Molybdän-thioglykolat	Mo:Fe = 1:15
Ag/Pb	(HNR_3) -Silber-rhodanid	Ag:Pb = 1:8000
Ag/Pb	(HNR_3) -Silber-saccharinat	Ag:Pb = 1:10 ⁶
u. a.m.		

Tabelle 1. Trennung zweier Metalle durch Extraktion als Tri-n-butyl-ammonium-Salz ($\text{R}=\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9$)

Die Extraktionen sind z.T. sehr spezifisch. Feinstverteilte und schwer filtrierbare Niederschläge, wie z.B. Silberchlorid, können durch Flüssig-flüssig-Extraktion aus der wässrigen Phase entfernt werden.

Durch Hexa- bzw. Dekamethonium-Salze sind die meisten Übergangsmetalle als Acidokomplexe quantitativ fällbar.

Die Anwendung organischer Oxonium-Verbindungen zu Extraktionen an Stelle der substituierten Ammoniumsalze eröffnet neue Wege der Trennung von Übergangsmetallen durch Flüssig-flüssig-Extraktionen. Als Oxoniumsalze sind u.a. die Polyglykole anwendbar.

Biochemie

H.-J. BIELIG, Heidelberg: *Hämovanadin.*

Die als pseudo-eosinophile Leukocyten erkannten Vanadocyten der marinen Seescheide *Phallusia mamillata* enthalten in der Hülle ein grünes Protein-Salz der Disulfato-vanadin(III)-säure. Aus Extraktten der Vanadocyten mit methanolischer Salzsäure lässt sich durch Pyridin ein blauer, protein-freier Neutralkomplex des vierwertigen Vanadins fällen und durch Umfällen reinigen. Aus dessen konzentrierter grüner Lösung in absoluter methanolischer HCl ($\lambda_{\text{max}} 300, 730 \text{ m}\mu$) schlägt Eisessig eine gelbe, polymere, vanadin-freie Substanz nieder, die den stickstoff-haltigen Komplexbildner ($\lambda_{\text{max}} 275, 410 \text{ m}\mu$; $\log E_{1\text{cm}}^{1\%} - 2 = 3,63, 3,01$ in 0,02 n methanol. HCl) enthält. Die Verschiebung des UV-Maximums von 300 nach 275 m μ ähnelt der von J. Harley-Mason²²⁾

²²⁾ J. Harley-Mason u. J. D. Bu'Lock, Nature [London] 166, 1036 [1950]. J. D. Bu'Lock u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. [London] 1951, 2248.

studierten zink-katalysierten Umlagerung von 5,6-Dioxo-indolinen in 5,6-Dihydroxy-indole. Die gelbe wasserlösliche Gruppe lässt sich mit Luftsauerstoff reversibel zu einer roten Substanz oxydieren, deren Absorptionsspektrum dem Hallachrom aus der Periviserale-Flüssigkeit des marinen Polychaeten *Halla parthenopeia* ähnelt. Dieser violette Redoxfarbstoff kann aus Eisessig-Extrakten der Würmer durch Verteilungschromatographie an Cellulose angereichert und durch Hochspannungs-Elektrophorese von einem schwächer anodisch wandernden orangegebelnen Pigment getrennt werden. Elektrophoretisch einheitliches Hallachrom ($\lambda_{\text{max}} 260, 309, 540 \text{ m}\mu$; $\log E_{1\text{cm}}^{1\%} 2,59, 2,44, 1,81$ in Methanol) ist wasserlöslich, enthält Stickstoff und Schwefel im Verhältnis 1:1 und bildet in Na_2CO_3 -Lösung ein grünes Natrium-Salz. – Radioaktives Vanadat-⁴⁸V wird sowohl von lebenden Phallusien als auch nach Zusatz zu deren isoliertem Blut in die Vanadocyten aufgenommen und innerhalb 2 h bis zu einem Grenzwert von etwa $1/3$ der zugegebenen Gesamtaktivität ins Hämovanadin eingebaut. Natriumsulfat-³⁵S gelangt aus dem Seewasser bis zu einem Gleichgewichtszustand mit einem Konzentrationsgradienten (etwa 50 % der Gesamtaktivität) ins Blutplasma, wird aber nicht in die Blutzellen aufgenommen. Die Aktivität von dem Blut zugesetzten Cystin-³⁵S findet sich nach 4 h zu 0,3 % im Zellhämolsat, zu 1,1 % in den Stroma, ohne nennenswerte Umwandlung in Sulfat. Die im Plasma verbliebene Aktivität wird nach der gleichen Zeit, und zwar nur bei Anwesenheit von Vanadocyten, zu 12 % in freiem Sulfat und zu mehr als 70 % als Cysteinsäure-³⁶S gefunden. Das deutet auf oxydative Fähigkeit des Hämovanadin-Systems an der Grenzfläche zwischen (sauren) Vanadocyten und (neutralem) Plasma hin.

A. WINTERSTEIN, R. RÜEGG und A. STUDER, Basel: *Über das Vorkommen des β -Apo- δ' -carotinals (C_{30}) in der Natur.*

$\text{Apo-}\delta'\text{-carotinal}$ (C_{30}), das sich dank guter Farbkraft und Vitamin A-Wirkung zur Färbung von Lebensmitteln und Getränken eignet, konnte in verschiedenen Citrusfrüchten mittels der Tracermethodik (¹⁴C-markiertes Semicarbazone) nachgewiesen werden. Außerdem wurde 8 weitere, in der Natur bisher noch nicht beobachtete Carotinoide aufgefunden, darunter $\text{Apo-2}'\text{-carotinal}$ (C_{27}) sowie $\text{Apo-6}'\text{-lycopinal}$ (C_{32}) und $\text{Apo-8}'\text{-lycopinal}$ (C_{30}). Die zwei letzteren finden sich in verhältnismäßig großen Mengen in Tomaten, die ferner Lycoxanthin-monoepoxid sowie Lycopin-monoepoxid enthalten. Dehydrolycopin konnte in Spuren in spanischen Orangen nachgewiesen werden. Dieser Befund ist von Interesse im Hinblick auf die Biogenese von Carotinoiden: neben dem oxydativen Abbau des C_{40} -Skelettes werden Begleitcarotinoide offenbar auch durch Dehydrierungsreaktionen gebildet, z.B. Celaxanthin aus Rubixanthin, Torulin aus γ -Carotin und Dehydro-lycopin aus Lycopin. Für die Bildung des Vitamin A aus β -Carotin wird neben dem bisher angenommenen Hauptweg ein Seitenweg postuliert, der über $\text{Apo-8}'\text{-carotinal}$ (C_{30}) führt.

H. REMBOLD, München: *Zum Stoffwechsel des Biopterins in der Homöobiene.*

Durch Verfüttern von Weiselfuttersaft dreitägiger Königinnen-Larven, der mehrere Wochen im Kühlschrank gelagert worden war, können aus eintägigen Arbeiterinnen-Larven im Thermostaten in über 50 % Ausbeute vollwertige Bienenköniginnen erzeugt werden (G. Hanser). Der Weiselfuttersaft enthält als charakteristischen Bestandteil 2-Amino-4-hydroxy-6-[(l -erythro)-1',2'-di-hydroxypropyl]-pteridin (Biopterin)²³⁾ in einer Konzentration von etwa 300 $\mu\text{g}/\text{g}$ Frischsubstanz. Das Pteridin wird mit dem Futtersaft aus der Pharyngealdrüse der Ammenbiene abgegeben, bei der diese Drüse besonders stark entwickelt ist. An Ammenbienen verfüttertes Biopterin-($2\text{-}^{14}\text{C}$) wird gereicht in diese Drüse eingebaut. Nach Verfütterung von Biopterin-¹⁴C an zweitägige Königinnen- und Arbeiterinnenlarven (letztere erhalten normalerweise kein Biopterin) verbleibt etwa $1/4$ der Aktivität im Tier und lässt sich auch in der Puppe und Imago in der gleichen Konzentration nachweisen, der Rest wird vor der Verpuppung mit dem Kot ausgeschieden. Das resorbierte Biopterin lässt sich in allen Entwicklungsstadien unverändert nachweisen; es geht nicht in merklichem Maße in andere fluoreszierende Verbindungen über, nur im Kot sind Stoffwechselprodukte vorhanden. Nach papier-chromatographischer Auftrennung der Extrakte von Königinnen- und Arbeiterinnen-Larven lassen sich mit *Crithidia fasciculata* neben Biopterin noch andere, in geringer Menge vorhandene Wuchsstoffe nachweisen. Der Futtersaft junger Arbeiterinnen-Larven enthält ab Ende Juni ebenfalls Biopterin in merklicher Menge; sein Gehalt steigt bis Ende Juli auf etwa 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ Frischsubstanz an, während der Lipoid-Gehalt²⁴⁾ konstant bleibt.

²³⁾ A. Butenandt u. H. Rembold, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 311, 79 [1958].

²⁴⁾ A. Butenandt u. H. Rembold, ebenda 308, 284 [1957].

H. W. GOEDDE und H. HOLZER, Freiburg (Breisgau):
Alkylierung von Nicotinsäure-amid durch carcinostatisch wirksame
Äthyleniminverbindungen.

Carcinostatisch wirksame Äthylenimin-Verbindungen erniedrigen die DPN-Konzentration in Tumoren und hemmen dadurch die Glykolyse. Als Wirkungsmechanismus wurde ein Eingriff der Äthylenimin-Verbindungen in den DPN-Stoffwechsel vermutet. Bei der Prüfung dieser Arbeitshypothese zeigte sich, daß das als Carcinostaticum bekannte 1-Äthylenimino-2-hydroxybuten-(3) (Tetramin BASF) Nicotinsäure und Nicotinsäureamid am Stickstoff unter Öffnung des Äthyleniminringes im neutralen und schwach sauren wäßrigen Milieu alkaliert. Die Alkylierungsprodukte wurden kristallisiert und durch Nachweis der für Pyridinium-Verbindungen charakteristischen Reaktionen sowie durch Gruppenanalyse und quantitative C-, H- und N-Bestimmung identifiziert. Ferner wurde mit einem manometrischen Test die Alkylierung einiger anderer biologisch wichtiger heterocyclischer N-Verbindungen durch Äthylenimin-Körper demonstriert. Alle bisher untersuchten carcinostatisch wirksamen Äthylenimin-Verbindungen zeigen die Alkylierungsreaktion. Eventuell werden im Tumor Nicotinsäureamid und Nicotinsäure durch Alkylierung der enzymatischen DPN-Synthese entzogen, so daß die DPN-Konzentration im Tumor absinkt. Vielleicht hängen diese Reaktionen mit dem Mechanismus der Heilung von Tumoren zusammen.

A. SCHÖBERL, Hannover: Oligo- und Polypeptide aus Haarkeratinen.

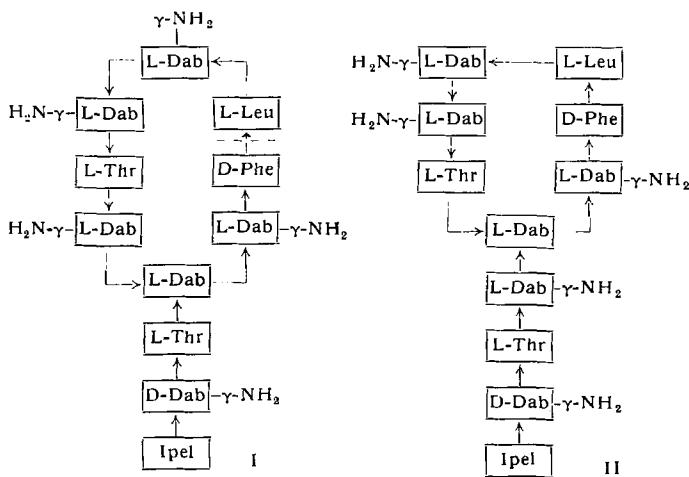
Aus Wolle-Fasern wurden durch schonende Säurevorbehandlung Ortho- und Paracortex-Zellen, die die bilaterale Struktur gekräuselter Wolle ausmachen, abgetrennt. Diese Fasersegmente sollten als gut definiertes Keratin-Material für Bausteinanalysen und Fraktionierungsversuche dienen. Auch die schonende Säurevorbehandlung der Haare führt zu einer hydrolytischen Abspaltung einer Reihe von Aminosäuren; jedoch reichert sich dabei Cystin in Ortho- und Paracortex an. Die Orthocortex-Zellen werden von Alkalien besonders leicht und rasch angegriffen. Die Aminosäure-Zusammensetzung der Segmentzellen, nach der Dinitrophenyl-Methode papierchromatographisch ermittelt, zeigten gegenüber nativer Wolle keine auffälligen Unterschiede. Vermutlich enthält aber Orthocortex etwas mehr Glycin. Deutlich höher liegt der Prolin-Gehalt der Paracortex-Segmente, was für die räumliche Struktur seines Baustoffes von Bedeutung sein dürfte. Die Bestimmung der N-terminalen Aminosäuren in Ortho- und Paracortex-Zellen ergab größere Unterschiede untereinander und auch gegenüber nativer Wolle. Zusätzlich wurden noch Leucin, Phenylalanin und Lysin als endständig gefunden. Insgesamt ließen sich in den Segmentzellen 10 N-terminale Bausteine, und zwar in wesentlich höherer Konzentration als bei Wolle nachweisen. Besonders hoch ist ihre Menge in den Orthocortex-Zellen. Auch fiel der hohe Gehalt an endständigen Serin- und Threonin-Resten auf.

Ortho- und Paracortex-Zellen können durch Behandlung mit Natrium in flüss. Ammoniak in Lösung gebracht werden. Dabei verläuft neben der Reduktion von Disulfidbrücken eine Salzbildung an COOH-, OH- und NH-Gruppen, und es entsteht ein wasserlösliches Natriumkerateinat. Aus diesem Proteinsalz lassen sich durch Säurenachbehandlung wasserlösliche und wasserunlösliche Keratin-Abbauprodukte herstellen. Die reaktionsfähigen SH-Gruppen wurden durch Benzylierung festgelegt, wobei u. U. auch OH-Gruppen teilweise mit reagieren können. Das schwerlösliche benzilierte Abbau-Protein enthielt zwar die erwarteten N-terminalen Bausteine, aber in wesentlich geringerer Menge als bei den nicht reduzierten Ortho- und Paracortex-Zellen. Das spricht für eine Fraktionierung.

Aus Wolle lassen sich auch durch Behandlung mit heißem Dimethylformamid Keratin-Abbauprodukte isolieren. Dabei kommt es allerdings unter Abspaltung von H_2S , CO_2 und NH_3 zu einem deutbaren, spezifischen Angriff auf die S-S-Bindungen. Etwa 40 % der Wolle-Substanz gehen in Lösung. In solchen Lösungen sind Oligo- und Polypeptide vorhanden, in denen mit Ausnahme von Cystin sämtliche in nativer Wolle anwesenden Aminosäuren nachweisbar waren. Lösungen solcher Produkte in Pyridin/Eisessig wurden papierelektrophoretisch in über 40 Unterfraktionen aufgeteilt. Die Dimethylformamid-Behandlung ist also ebenfalls nicht zur Abtrennung bestimmter Bausteingruppen aus den Woll-Keratinen geeignet. Der Angriff ist vielmehr ursächlich mit der Zerstörung der S-S-Bindungen und den sich anschließenden Folgereaktionen verbunden.

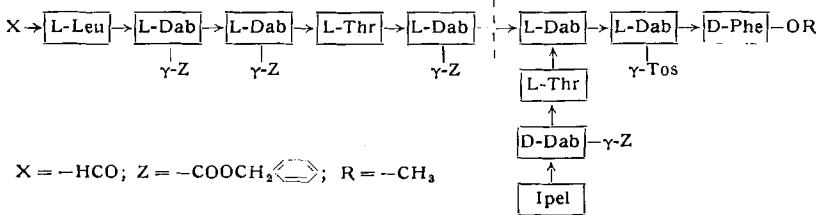
K. VOGLER, Basel: Synthese eines Dekapeptids aus der Polymyxin-Reihe.

Von W. Hausmann²⁵⁾ sowie G. Biserte und M. Dautrevaux²⁶⁾ sind für Polymyxin B₁ die Strukturen I und II vorgeschlagen worden.



Ipel = iso-Pelargonsäure; Dab = α,γ -Diamino-buttersäure

Zur Entscheidung zwischen I und II wurde I synthetisiert. Die Synthese gelang über das offene Dekapeptid nach folgendem Schema:



Das Decapeptid wurde aus 2 Pentapeptiden mit Hilfe von Di-cyclohexyl-carbodiimid aufgebaut, die an der Stelle der gestrichelten Linie (s. Schema) zusammengesetzt wurden²⁷⁾. Abspaltung der endständigen Schutzgruppen der Hauptkette, Cyclisierung und Abspaltung der restlichen Schutzgruppen dieses Dekapeptides nach bekannten Methoden führte zu I. Der Vergleich des Synthese-Endproduktes mit natürlichem Polymyxin B₁ ist in Bearbeitung.

H. ZAHN und N. H. LA FRANCE, Aachen: Synthese von Oligopeptiden aus dem Insulinmolekül.

Die in der Phenylalanin-Kette des Insulins vorkommenden Peptide Gly-L-Phe-L-Phe-L-Tyr und L-Ala-L-Leu-L-Tyr-L-Leu-L-Val wurden mittels der Azid- und der Anhydridmethode erstmalig synthetisiert. Außerdem wurden zwei in den oben genannten Peptiden enthaltene Tri- und vier Dipeptide gewonnen.

Bei den Peptiden wurde der säurehydrolytische Abbau und die Chymotrypsin-Spaltung untersucht, wobei Sangers Befunde²⁸⁾ weitgehend bestätigt werden konnten. Der vollständige Abbau durch Leucinaminopeptidase und Carboxypeptidase bewies die optische Reinheit der dargestellten Verbindungen. Interessant ist die hohe Toxicität der Substanzen.

S. T. GUTTMANN, Basel: Synthetische Peptid-Analoga von α -MSH und ACTH.

Mehrere Peptide der Struktur R-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-Val-NH₂ wurden synthetisiert. Bei R = Acetyl-Ser-Tyr liegt ein endständiges N-acetyliertes Tridecapeptid-amid vor, das die gleichen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften besitzt wie das natürliche α -MSH (Melanocyte-Stimulating Hormone). Bei R = H-Ser-Tyr entspricht das Tridecapeptid-amid der Sequenz der 13 ersten N-endständigen Aminosäuren der verschiedenen ACTH (adrenocorticotropes Hormon). Dieses Peptid besitzt nur $1/10$ der melanotropischen Wirksamkeit des α -MSH, aber nach Saffranschen Bestimmung weist es 16 IE/mg corticotropische Aktivität auf. Das Peptid mit R = H besitzt

²⁵⁾ W. Hausmann, J. Amer. chem. Soc. 78, 3663 [1956].

²⁶⁾ G. Biserte u. M. Dautrevaux, Bull. Soc. Chim. biol. 39, 795 [1957].

²⁷⁾ K. Vogler, P. Lanz u. W. Lergier, Experientia [Basel] 15, 334 [1959].

²⁸⁾ F. Sanger u. H. Tuppy, Biochem. J. 49, 463, 481 [1951].

weder melanotropische noch corticotropische Aktivität. Bei $R = \text{Acetyl-}$ zeigt das Undecapeptid-amid eine melanotropische Wirksamkeit, die $\frac{1}{3}$ der Aktivität des natürlichen α -MSH beträgt. Bei dem Aufbau dieser Peptide wurden die Dicyclohexylcarbodiimid- und die Azid-Methoden zur Herstellung der Peptid-Bindungen verwendet. Die erhaltenen Sequenzen werden von den proteolytischen Enzymen (Trypsin und Chymotrypsin) an den erwarteten Stellen angegriffen und vollständig gespalten. Die Peptide mit $R = \text{H}$ und $R = \text{H-Ser-Tyr-}$ werden durch Leucaino-peptidase vollständig abgebaut. Das beweist, daß bei der Synthese dieser Peptide keine Racemisierung eingetreten ist.

Reaktionen bei höchstem Druck

J. C. JAMIESON und A. W. LAWSON, Chicago, Ill., USA: *Untersuchungen von Kristallstrukturen bei hohen Drucken*.

Verschiedene Techniken ermöglichen es, bei Drucken bis 25000 bar Röntgenbeugungsbilder von Pulvern aufzunehmen. Stoffe, deren Absorptions-Koeffizient für die $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gering ist (z. B. Ce, KNO_3 , KJ, CaCO_3), können in einem zylindrischen Miniatur-Druckgefäß aus Beryllium oder Diamant untersucht werden. Dieses Verfahren ist jedoch auf Stoffe hoher Dichte und hoher Ordnungszahl wegen der starken Absorption der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch das Material nicht anwendbar. Hier wurde eine neue Methode entwickelt, bei der die Probe als dünne Scheibe mit einem Diamantstempel gegen eine Stahlplatte gepreßt wird. Der einfallende Strahl wird an der Oberfläche der Probe gebrochen, die mit dem Diamantstempel in Berührung ist. Die Intensitäten des gebrochenen Röntgenlichtes lassen sich mit einem Röntgen-Spektrometer messen. Gute Pulverdiagramme konnten so von Bi und HgSe erhalten werden.

G. T. KOHMAN, New Jersey (USA): *Hydrothermale Erzeugung von Quarz-Kristallen*.

Am Boden eines Hochdruck-Gefäßes wird Roh-Quarz in wäßriger alkalischer Lösung unter hydrothermalen Bedingungen (hoher Druck, Temperatur in der Nähe der kritischen Temperatur des Wassers) gelöst. Unter dem Einfluß eines kontrollierten Temperatur-Gradienten diffundiert die Lösung zu der Kristallisationszone im oberen Teil des Autoklaven. Die dort befindlichen Impfkristalle wachsen, da die Lösung in der Kristallisationszone (infolge des Temperaturabfalls von rund 100 °C) stark übersättigt ist, rasch und gleichmäßig. Auf diesem Wege können gegenwärtig Kristalle bis zu etwa 1,5 kg Gewicht gezüchtet werden. Bezuglich der optischen Eigenschaften ist dieser synthetische Quarz dem natürlichen überlegen.

E. U. FRANCK, Göttingen: *Reaktionen gelöster Stoffe in überkritischem, hochkomprimiertem Wasserdampf*.

Hochkomprimierter Wasserdampf bei überkritischen Temperaturen ist ein elektrolytisches Lösungsmittel mit mäßig hoher Dielektrizitätskonstante und einer im Vergleich zum flüssigen Wasser geringen Viscosität. Die elektrolytische Dissoziation von KCl , KOH und HCl wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht²⁹⁾. Die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen der Alkalichloride und von Fluorwasserstoff in Wasserdampf bis zu 750 °C und 2500

²⁹⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 8, 92, 107, 192 [1956].

atm. zeigt eine Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von Temperatur und Gesamtdichte bzw. Druck, die für alle fünf Chloride sehr ähnlich ist. Bemerkenswert ist, daß die Beweglichkeit der Li-Ionen bei hohen Temperaturen denen der schweren Kationen viel ähnlicher ist als bei Raumtemperatur. Das läßt sich durch den teilweisen Abbau der Ionenhydratation in den überkritischen Lösungen erklären. Fluorwasserstoff ist im Dampf deutlich, aber weniger stark als NaF oder HCl dissoziiert. Für eine Dampfdichte von 0,5 g/cm³ ergaben sich z. B. bei 450 °C und 650 °C für HF folgende Dissoziationskonstanten in [mol/l] (eingeklammert die entsprechenden Werte für HCl ²⁹⁾):

$$2,3 \cdot 10^{-7} (8,7 \cdot 10^{-6}); 2,1 \cdot 10^{-8} (2,1 \cdot 10^{-5})$$

Aus den bisher vorliegenden Messungen wurde eine Gleichung für das Ionenprodukt K_w des reinen Wassers bei Temperaturen über 300 °C und Dichten über 0,3 g/cm³ abgeleitet²⁹⁾. Danach nimmt K_w im überkritischen Bereich sowohl mit steigender Temperatur wie auch mit steigender Dichte monoton zu und sollte z. B. bei 700 °C und 0,7 g/cm³ etwa den Wert 10^{-9} erreichen. Diese Gleichung wird offenbar durch neue Messungen von S. D. Hamann³⁰⁾ in Stoßwellen gestützt. Danach ist sie auch noch bei wesentlich höheren Dichten verwendbar.

L. MÉSZÁROS, Szeged (Ungarn): *Ein Verfahren zur Herstellung von Furan aus Furfurol in der Dampfphase im Rohröfen mit Katalysator-Schmelzen*.

Zur Herstellung von Furan bläst man ein Furfurol-Luft-Gemisch durch eine Blei-Schmelze. Das Furfurol wird dabei zu Furan-carbonsäure oxydiert und diese sofort zu Furan decarboxyliert. Da man eine derartige oxydierende Decarboxylierung des Furfurols auch mit Bleioxyd erreicht, hat man sich den katalytischen Prozeß so vorzustellen, daß zunächst das Blei an der Phasengrenzfläche (Blasenoberfläche) durch den Luftsauerstoff zu Bleioxyd oxydiert wird, das dann seinerseits die Oxydation des Furfurols bewirkt. Der flüssige Katalysator gestattet auf einfache Weise die Abführung der Reaktionswärme und damit das Arbeiten unter nahezu isothermen Bedingungen. Arbeitet man mit einem Unterschluß an Sauerstoff, so muß das nicht umgesetzte Furfurol aus dem Endgas entfernt und im Kreislauf dem Prozeß wieder zugeführt werden. Mit überschüssigem Sauerstoff scheidet sich an der Oberfläche der Metall-Schmelze eine Bleioxyd-Schicht aus, die nach Erreichen einer bestimmten Dicke mit Furfurol reduziert werden muß, um ein Verstopfen des Reaktors zu vermeiden. Unter optimalen Bedingungen muß der Katalysator nur selten regeneriert werden.

Die höchsten Ausbeuten an Furan (bis zu 97 %) wurden erzielt, wenn bei 380 bis 450 °C in Abwesenheit von Wasser gearbeitet und das Gasgemisch 50 cm unter der Blei-Oberfläche eingeblasen wurde.

Die verwendete Apparatur kann im Prinzip auch für andere, sowohl exotherme als auch endotherme, Reaktionen mit Katalysator-Schmelzen dienen. Als Katalysatoren können z. B. andere niedrig-schmelzende Metalle, Legierungen oder nichtmetallische Schmelzen Verwendung finden. Der Reaktor-Querschnitt kann ohne Schwierigkeiten vergrößert werden: allerdings muß man bei größeren Querschnitten die Katalysator-Schmelze rühren oder zirkulieren lassen, um einen guten Wärmeaustausch zu erzielen.

[VB 257]

³⁰⁾ S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc. 55, 72 [1959].

Colloquium Spectroscopicum Internationale vom 14. bis 18. September 1959 in Luzern

Das achte dieser 1950 von den französischen Spektrochemikern ins Leben gerufenen Kolloquien wurde von der „Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse“ organisiert. Zu 70 Vorträgen waren 400 Wissenschaftler gekommen. Mit dem Kolloquium war eine Ausstellung verbunden, auf der 18 Firmen Geräte zeigten. Da die europäischen Molekülspektroskopiker in der Woche vorher in Bologna getagt hatten, fehlte in Luzern die analytische Molekülspektroskopie; das Programm umfaßte Spektrochemische Emissionsanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, Massenspektrometrie und Instrumente.

Aus den Vorträgen:

In den Kurzvorträgen über Probleme der quantitativeu spektrochemischen Emissionsanalyse spiegelte sich die technisch-wissenschaftliche Lage dieses Gebietes wieder. Die großen praktischen und wirtschaftlichen Erfolge der spektrochemischen Analyse, die entwickelte Meßtechnik und die leistungsfähigen Geräte dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, daß brauchbare Arbeitsvorschriften für die große Fülle der analytischen Aufgaben meist das Ergebnis erfolgreichen Probierens, geleitet durch einige all-

gemeine theoretische Vorstellungen sind. Hinsichtlich der sehr verwickelten Vorgänge bei der Verdampfung der Proben und der Anregung der Strahlung in den verdampften Gemischen herrscht trotz aller Mühen der vergangenen Jahre noch ein Zustand der überwiegenden Empirie, der vorläufig nicht zu ändern ist, da die analytische Praxis nicht auf den nur langsamem Fortschritt der Grundlagenforschung warten kann. Dies zeigte sich in einer deutlichen Zweiteilung der Vorträge und der Interessen der Teilnehmer.

S. Marinković (Belgrad) teilte mit, daß flüchtige Verunreinigungen aus einer Mischung mit UO_2 viel leichter verdampfen als aus einer solchen mit U_3O_8 , wahrscheinlich weil bei einer thermischen Umwandlung von U_3O_8 in den Elektroden gleichzeitig die Verunreinigungen in das Gitter eingebaut werden. V. Mathien und Mitarbeiter (Lüttich) haben bei Stahlanalysen mit großem Erfolg Wolfram-Gegenelektroden an Stelle der früher gebrauchten Silber-Elektroden verwendet und dabei eine höhere Analysengenauigkeit, kürzere Analysendauer und geringere Kosten erreicht. M. Humbert (Lüttich) entwickelte ein Umschmelzverfahren für Feinblechanalysen. Die Proben werden unter Argon zu Blöckchen umgeschmolzen. Sauerstoff und Stickstoff werden durch einen „Getter“ aus Titan gebunden. V. A. Fassel (Ames, Iowa USA) legte neue Arbeiten zur Bestimmung von O und H in verschiedenen Metallen vor. Die Gase werden durch eine Bogenentladung in Argon in