

4. KSB enthält ebenso wie LiAs und NaSb (Don T. Cromer<sup>3</sup>) kettenförmige Anionen.

5. Diese neuen Strukturen bestätigen die Regel, daß in dieser Gruppe Polyanionen auftreten, deren Struktur der jener Elemente entspricht, deren Atome die gleiche Anzahl Elektronen besitzen wie die in Frage kommenden Anionen. Die Kationen sind dann in passender Weise zwischen den Anionen eingelagert.

<sup>3)</sup> Don T. Cromer, Acta Crystallogr. 12, 36, 41 [1959].

6. Von den von H. Krebs und Mitarbeitern<sup>4</sup> entdeckten Polyphosphiden der Alkalimetalle konnten von D. Korte die Formeln eingegrenzt und z. T. die Elementarzellen festgelegt werden:  $\text{NaP}_{\sim 14}$ ;  $\text{KP}_{\sim 10}$ , tetragonal  $a = 20,02 \text{ kX}$ ,  $c = 22,86 \text{ kX}$ ,  $\text{RbP}_{\sim 11}$  rhombisch  $a = 9,22 \text{ kX}$ ,  $b = 9,12 \text{ kX}$ ,  $c = 9,66 \text{ kX}$  und  $\text{CsP}_{\sim 19}$   $a = 9,42 \text{ kX}$ ,  $b = 9,15 \text{ kX}$ ,  $c = 9,68 \text{ kX}$ . Offensichtlich handelt es sich um negativ geladene P-Ketten, zwischen die Alkalimetall-Ionen eingelagert sind. [VB 286]

<sup>4)</sup> H. Krebs u. Mitarb., Angew. Chem. 67, 524 [1955].

## Rundschau

**Zur automatischen Registrierung von Drehwinkeländerungen** bei Reaktionen zwischen optisch aktiven Substanzen hat M. Wilk einen Apparat konstruiert. Der Aufbau des Geräts entspricht dem eines üblichen Polarisators, jedoch ist das zweite Nikolsche Prisma, der Analysator, starr mit der Registriertrommel verbunden und wird durch photoelektrische Steuerung von einem Servomotor immer in die Stellung gedreht, in der die Felder des Halbschattenprismas gleiche Helligkeit zeigen. Über der Registriertrommel läuft mit linearer Geschwindigkeit (1,5 min bzw. 1,5 h pro Diagrammbreite) ein Schreiber senkrecht zur Bewegungsrichtung der Trommel hin und her. Durch Überlagerung der Trommel- und Schreiberbewegung erhält man ein Zeit-Drehwinkel-Diagramm, das allerdings keine reine Exponentialkurve darstellt; vielmehr ist die Kurve jeweils an den Enden des Diagramms um 180° in ihrer Richtung umgeklappt. Die Ablesegenauigkeit auf dem Diagramm beträgt 0,04°. (Chem.-Ing.-Techn. 37, 805 [1959]). —Mgl. (Rd 36)

**Ein neues Verfahren zur Korrektur für die Selbstabsorption von <sup>14</sup>C-Präparaten** entwickelte R. W. Handler. Er fand, daß die gemessene spezifische Aktivität eines radioaktiven Materials dem Gewicht seiner Probe umgekehrt proportional ist. Um also die spezifischen Radioaktivitäten verschiedener schwerer Präparate vergleichen zu können, braucht man die gemessenen Werte ( $S_{\text{gef}}$ ) nur durch Multiplikation mit einem Faktor  $F$  auf ein Standardgewicht zu korrigieren:

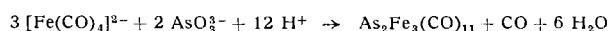
$$S_{\text{korr.}} = F \cdot S_{\text{gef.}}$$

$F$  ist dem Gewicht  $g$  der Proben linear proportional, worin der Vorteil des neuen Verfahrens besteht. Die Funktion  $F(g)$  muß zu Beginn einer Meßreihe unter genormten Bedingungen experimentell ermittelt werden. Dies geschieht, indem man die spezifischen Aktivitäten von etwa 10 verschiedenen schweren Proben desselben radioaktiven Materials mißt, das Gewicht einer diesen Proben als Standard-Gewicht festsetzt und dann für jedes der restlichen 9 Probengewichte  $F$  nach obiger Gleichung berechnet, wobei für  $S_{\text{korr.}}$  die gemessene spezifische Aktivität des Standardpräparates einzusetzen ist. Will man ein Standardgewicht  $g_s$  verwenden, dem kein Probengewicht entspricht, so kann man die spezifische Aktivität  $S_s$  des angenommenen Standardpräparates aus zwei Probengewichten ( $g_1$ ,  $g_2$ ) und den dazugehörigen gemessenen spezifischen Aktivitäten ( $S_1$ ,  $S_2$ ) berechnen nach:

$$S_s = \frac{[1 - (g_1 - g_s):(g_2 - g_s)] \cdot S_1 \cdot S_2}{S_s - S_1(g_1 - g_s):(g_2 - g_s)}$$

(Science [Washington] 130, 772 [1959]). —Hg. (Rd 20)

**Über Eisencarbonyl-Verbindungen mit Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe** berichten W. Hieber, J. Gruber und F. Lux. Die nicht-ionogenen, in polareu Lösungsmitteln gut löslichen, gegen Oxydationsmittel empfindlichen Verbindungen entstehen durch Reaktion des Tetracarbonyl-ferrat-Ions,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ , mit Verbindungen des As, Sb, Bi, Sn, Pb und Tl. Arsenit z. B. gibt I;

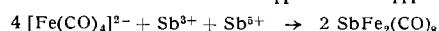


I

dieses ist paramagnetisch infolge ungepaarter Elektronen am As und besitzt die Struktur  $(\text{OC})_4\text{Fe}-\text{As}-\text{Fe}(\text{CO})_3-\text{As}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ .  $\text{Sb}^{3+}$  bildet unter Disproportionierung in „ $\text{Sb}^{2+}$ “ und „ $\text{Sb}^{4+}$ “ zwei Carbonyl-ferrate (II und III); mit einer äquimolekularen Mischung von  $\text{Sb}^{2+}$  und  $\text{Sb}^{4+}$  erhält man ausschließlich das formal vom  $\text{Sb}^{4+}$  abzulitende II. II. II. wahrscheinliche Struktur



II III



II

$(\text{OC})_4\text{Fe}-\text{Sb}-\text{Fe}(\text{CO})_4$  ist paramagnetisch. Ebenso lassen sich aus  $\text{Bi}^{3+}$  ein  $\text{Bi}_2\text{Fe}_5(\text{CO})_{20}$  (IV), aus  $\text{Sn}^{4+}$  ein  $\text{Sn}_2\text{Fe}_5(\text{CO})_{20}$  (V), aus  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Pb}^{4+}$  ein  $\text{PbFe}_5(\text{CO})_{12}$  (VI) und aus  $\text{Tl}^{+}$  oder  $\text{Tl}^{3+}$  ein  $\text{Tl}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (VII) darstellen. Diese Verbindungen sind diamagnetisch. (Z. anorg. allg. Chem. 300, 275 [1959]). —Ko. (Rd 43)

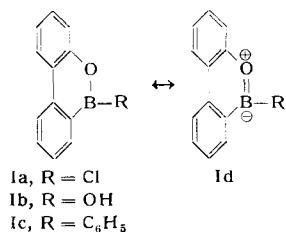
**Mehrere neue Typen von komplexen Rhodium-Verbindungen** synthetisierten, ausgehend von Re-Tetrajodid, R. Colton und G. Wilkinson. Reaktion von  $\text{ReJ}_4$  mit Pyridin in Aceton bei Raumtemperatur gibt  $\text{ReJ}_4(\text{py})_2$ , eine braune, kristalline Verbindung, mit einem 3 unpaaren Elektronen entsprechenden magnetischen Moment; analog:  $\text{ReJ}_4(\text{o-phen})$ ,  $\text{ReJ}_4(\text{PPPh}_3)_2$ . Mit Anilin und Thiophen entstanden Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ReJC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  und  $\text{ReJC}_4\text{H}_4\text{S}$ , wahrscheinlich  $\pi$ -Komplexe, analog denen, wie sie für andere Metalle bekannt sind. Entsprechende Verbindungen konnten auch aus  $\text{ReBr}_4$  hergestellt werden.  $\text{ReCl}_3$  gibt mit N- und P-Liganden ebenfalls Komplexe, z. B. mit Triphenyl-phosphin die violette Verbindung  $\text{ReCl}_3\text{PPh}_3$ . Reaktion von  $\text{ReBr}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei 100 bis 120 °C gab Perrhenyl-bromid,  $\text{Re}_3\text{Br}$ , als farblose, flüchtige, thermisch unbeständige Flüssigkeit, ähnlich Perrhenyl-chlorid. (Chem. and Ind. 1959, 1314). —Ma. (Rd 996)

**Cyclo-octatetraen-eisentricarbonyl** gewannen A. Nakamura und N. Hagikara durch 8-stündige UV-Bestrahlung eines äquimolaren Gemisches aus Cyclo-octatetraen und Eisen-pentacarbonyl in 10-proz. Ausbeute oder durch 18-stündiges Erhitzen der beiden Komponenten unter  $\text{N}_2$  auf 120 °C. Die tiefroten Kristalle ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ , I) wurden durch Sublimation gereinigt (5 mm Hg, 80 °C),  $F_p = 94$  °C. I ist gegen Luft stabil, löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und ohne Zersetzung auch in kalter konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Verwendet man bei der photosynthetischen Darstellung einen Überschuß von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , so entstehen zu 3% gelbe Kristalle von  $(\text{CO})_3\text{FeC}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  (II) (Zers. 185 °C). In II soll sich je eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe oberhalb und unterhalb des Cyclo-octatetraen-Ringes befinden. (Bull. chem. Soc. Japan 32, 880 [1959]). —Hg. (Rd 13)

**Das aromatische Verhalten von Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen** verglichen M. D. Rausch, E. O. Fischer und H. Grubert. Osmocen, Dieyclopentadienyl-Os(II), das aus  $\text{OsCl}_4$  und Cyclopentadienyl-Na in Tetrahydrofuran oder Äthylenglykol-dimethyläther synthetisiert wurde, und Ruthenocen zeigen wie Ferrocen die für aromatische Systeme charakteristischen Substitutionsreaktionen. Friedel-Crafts-Reaktionen geben Mono- und Diacetyl-ruthenocen, Mono- und Dibenzoyl-ruthenocen und Monoacetyl- und Monobenzoyl-osmocen. Die elektrophile Reaktionsfähigkeit der Metalloene nimmt in der Reihenfolge Ferrocen > Ruthenocen > Osmocen ab. Ruthenocen reagiert mit Phenylisocyanat und  $\text{AlCl}_3$  zu N-Phenyl-ruthenocen-carboxamid. Ruthenocen und Osmocen werden durch n-Butyl-Li metallisiert. Den dissubstituierten Ruthenocen-Derivaten kommt eine symmetrische 1,1'-Struktur zu. Die chemische Stabilität von Ruthenocen und Osmocen ist außerordentlich groß. Osmocen weist in organischen Lösungsmitteln verminderte Löslichkeit auf und zeigt, verglichen mit Ruthenocen und Ferrocen, erhöhte Oxydationsbeständigkeit. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). —Ma. (Rd 23)

**Die radiationschemische Umsetzung von Propylen mit Isobutan** wurde von P. Lucchesi und C. E. Heath untersucht. Als Strahlenquelle diente eine 3200-C-<sup>60</sup>-Co- $\gamma$ -Quelle; die Reaktionsbedingungen (350–400 °C, 55 atm) waren so gewählt, daß dabei noch keine thermische Reaktion eintreten konnte. Die Bildung von höheren als  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen verläuft eindeutig als Kettenreaktion mit einem G-Wert von 100–600. Die Ausbeute an diesen Produkten nimmt zu mit steigender Olefin-Konzentration und mit dem Druck; sie ist dem Kehrwert aus der Wurzel der Dosis proportional. Die Kettenlänge wächst mit steigender Temperatur. U. a. sind in einem Reaktionsgemisch bei 80% Umsatz enthalten: Methan 10, Propan 20, Buten 14, Isopentan 10, Dimethylpentan 20 und  $\text{C}_7 + \text{C}_8 + \text{C}_9$ -KW 10 Molprozent. Aus der Art und Verteilung der Produkte wird angenommen, daß diese Reaktion den gleichen Verlauf wie die thermische Paraffin-Olefin-Addition nimmt mit dem Unterschied, daß hier die Startradikale durch die Bestrahlung erzeugt werden. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4770 [1959]). —Wo. (Rd 994)

**Aromatische Bor-Sauerstoff-Heterocyclen** der Struktur I stellen *M. J. S. Dewar* und *R. Dietz* dar. Ia entsteht, wenn man 2-Hydroxy-diphenyl bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{BCl}_3$  umsetzt und anschließend bei  $60^{\circ}\text{C}$  in Benzol mit  $\text{AlCl}_3$  behandelt. Hydrolyse führt zu Ib, das bereits beim Umkristallisieren mit Methanol den Methyl-ester ergibt. Ic (Fp 82–83 °C) entstand durch Reaktion von Ia mit Phenyl-magnesium-bromid. Ib ist stabil gegen Oxydation, wäßrige



Säure und Alkali, die sein UV-Spektrum nicht verändern. Diese Stabilität wird dem Vorwiegen der Struktur Id zugeschrieben. (Tetrahedron Letters 1959, Nr. 14, 21). —Hg. (Rd 14)

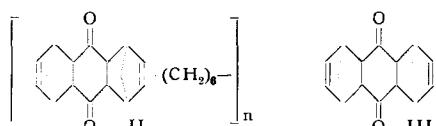
**Den Mechanismus der durch Uranyl-Ionen initiierten Photopolymerisation** konnten *S. Okamura* und *T. Motoyama* als eine Radikalreaktion aufklären, bei der das Lösungsmittel durch das Uranyl-Ion photodehydriert wird. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wurde mit Uranylacetat in Eisessig/Wasser oder Äthanol gearbeitet und unter Zusatz eines Emulgators, der das Polymere in Lösung hält. Die Reaktion gelingt in Eisessig nur in Gegenwart von Wasser, wobei das Uranyl-Ion zu vierwertigem Uran reduziert wird. Die Reaktion besitzt eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit (Aktivierungsenergie 1,5 kcal/M), so daß eine Wasserersetzung



als polymerisationsauslösende Reaktion anzunehmen ist. Dafür spricht auch die Beschleunigung der Photolyse von DPPH (1,1-Diphenyl-2-[2,4,6-trinitrophenyl]-hydrazyl; Diphenylpikrylhydrazyl) durch Uranyl-Ionen in diesem Lösungsmittel. Während die Photolyse von DPPH in Äthanol durch  $\text{UO}_2^{2+}$  viel stärker als in Eisessig/Wasser beschleunigt wird, verläuft die Vinyl-Polymerisation in Äthanol langsamer. Da dabei noch größere Mengen Acetaldehyd entstehen, nimmt man an, daß die primär durch Photodehydrierung entstandenen  $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{HOH}$ -Radikale zu Acetaldehyd weiterreagieren, bevor sie die Polymerisation auslösen können. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der Wurzel aus der Uranyl-Konzentration proportional. Das Polymere unterscheidet sich nicht von auf anderem Wege dargestelltem Polyvinylacetat. (Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ. 21 (3), 312 [1959]). —Wo. (Rd 995)

**Eine Methode zur Bestimmung freier Polyäthylen-glykole in kationaktiven Äthylenoxyd-Kondensaten** gaben *E. Jungermann* und *J. V. Killheffer jr. an*. Viele oberflächenaktive Handelspräparate enthalten als hydrophilen Anteil Polyoxyäthylen-Ketten, die durch Äthylenoxyd-Addition an Amine eingeführt werden. Die in Nebenreaktionen gebildeten freien Polyglykole sind durch Behandlung mit einem Kationen-Austauschharz, beim Vorliegen quaternärer Detergentien durch Behandlung mit einem Kation- und einem Anion-Austauscher (Abtrennung des organischen Kations und des hiermit verbundenen Anions) als wäßrige Lösungen abtrennbar! Ihre Bestimmung umfaßt eine Endgruppenanalyse, die auf der Bildung eines roten Komplexes mit Hexanitro-ecerat-Ion basiert, und eine C-Bestimmung durch Dichromat-Oxydation. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). —Ma. (Rd 22)

**Polymerisation über eine Dien-Synthese** erzielten *J. K. Stille* und *L. Plummer* an Cyclo-pentadienen. Durch Umsatz von 1,6-Bis-(cyclopentadienyl)-hexan (I) (aus Cyclo-pentadienyl-natrium und Dibrom-alkan) mit p-Benzochinon wurde ein Copolymerer hohen Molgewichtes erhalten, dem die Struktur II, vornehmlich durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem des bekannten Adduktes III, zugeordnet wurde. Blockpolymerisation von I allein



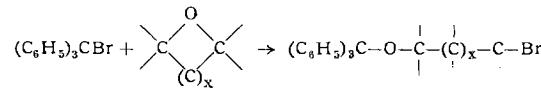
verläuft nicht in Art einer Dien-Synthese, sondern führt in normaler Radikal-Polymerisation zu einem wärmehärtbaren Polymeren. (Abstracts 136. Meeting, Amer. Chem. Soc., Sept. 1959, 6 T). —Se. (Rd 35)

**Die Löslichkeit von Acetylen in organischen Lösungsmitteln** ist umso größer, je stärker der Methin-Wasserstoff mit den Solvens-Molekülen Wasserstoff-Brücken bilden kann. *S. Murahashi*, *B. Ryulani* und *K. Hatada* schließen dies aus IR-spektroskopischen Untersuchungen: je besser sich das Acetylen löst, desto mehr ist die C–H-Valenzschwingung ( $3282,5 \text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrigeren Frequenzen, die C–H-Deformationschwingung ( $730,74 \text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Frequenzen hin verschoben. Die stärksten Verschiebungen ( $-78$  bzw.  $35 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden in Äthylenglykol-dimethyläther beobachtet, in dem sich bei  $0^{\circ}\text{C}$  und  $6,8 \text{ atm}$   $0,541 \text{ mol C}_2\text{H}_2/1$  lösen. Sie sind am geringsten ( $-5$  bzw.  $0 \text{ cm}^{-1}$ ) in n-Octan, dessen Lösungsvermögen für Acetylen unter gleichen Bedingungen nur  $0,1 \text{ mol/l}$  beträgt. (Bull. chem. Soc. Japan 32, 1001 [1959]). —Hg. (Rd 6)

**Cyclopentenon in großen Mengen** erhält man leicht in einer einstufigen Synthese, die *C. H. DePuy* und *K. L. Eilers* beschrieben haben:  $100 \text{ g}$  einer Mischung von 3,4- und 3,5-Cyclopentendiol (Handelsprodukt) werden mit  $0,2 \text{ g}$  p-Toluol-sulfonsäure bei  $10 \text{ mm Hg}$  und maximal  $200^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur destilliert. Die Vorlage kühlt man mit Aceton-Trockeneis. Das Destillat wird über eine Vigreux-Kolonne rektifiziert; man fängt die bei  $150$ – $151^{\circ}\text{C}$  übergehende Fraktion auf, die aus reinem Cyclopent-1-en-3-on besteht; Ausbeute:  $61 \%$ . Cyclopentenon ist damit das am leichtesten zugängliche ungesättigte cyclische Keton geworden. (J. org. Chemistry 24, 1380 [1959]). —Hg. (Rd 11)

**Monochlor-carben**,  $:\text{CHCl}$ , als reaktionsfähige Zwischenstufe machten *G. L. und L. E. Closs* in der Reaktion von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Olefinen in der Gegenwart von Butyl-lithium sehr wahrscheinlich. Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  entstehen Chlor-cyclopropane, so beispielsweise 1-Chlor-2,3-dimethyl-cyclopropan mit Buten-2. Man nimmt an, daß  $:\text{CHCl}$  sich aus experimentell nicht nachweisbarem  $\text{LiCHCl}_2$  (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) bildet. Eine Bestätigung für die Annahme des Chlорcarbens liegt in der Tatsache, daß  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  allein bei  $-25^{\circ}\text{C}$  Penten-1 liefert (82%). (J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 [1959]). —Se. (Rd 34)

**Die Spaltung cyclischer Äther mit Triphenyl-methyl-bromid** beschreiben *F. R. Jensen* und *R. L. Bedard*. Triphenyl-methyl-bromid reagiert mit bestimmten cyclischen Äthern (weniger als 6 Ringglieder;  $x < 3$ ) unter Bildung der Triphenyl-methyläther der entspr. Bromhydride. Die Reaktionsprodukte sind kristalline



Substanzen, die in hohen Ausbeuten entstehen. Von den spannungsreichen Äthern liefern große Ausbeuten Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Styroloxyd, Cyclohexenoxyd und Trimethylenoxyd. Tetrahydrofuran reagiert nicht vollständig, 1,4-Epoxy-cyclohexan überhaupt nicht. Bei erhöhten Temperaturen nimmt die Reaktion von Tetrahydropyran, 1,4-Epoxy-cyclohexan, Anisol und Di-n-butyläther mit Triphenylmethylbromid einen andersartigen Verlauf, wobei Triphenylmethan als Hauptprodukt entsteht. Bei der Ätherspaltung wird ein Triphenylmethyl-eycl. Äther-Oxonium-Ion als Zwischenstufe angenommen. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). —Ma. (Rd 21)

**Aesculetin, 6,7-Dihydroxy-cumarin**, wurde von *L. J. Dieterman*, *C. H. Yang*, *Y. Nakagawa* und *S. H. Wender* in (fermentierten) Tabakblättern und in Zigarettenrauch identifiziert. Im Tabakrauch kommt Aesculetin allerdings nur in Spuren vor. Seine analytische Identifizierung neben Scopoletin (Aesculetin-6-monomethyläther) war recht schwierig; die Trennung gelang schließlich papier-chromatographisch mit dem Lösungsmittelsystem Nitrobenzol/Benzol/Wasser (2:3:5). Von Kaffeesäure konnte Aesculetin durch seine blaugelbe Fluoreszenz unter der UV-Lampe ( $3660 \text{ \AA}$ ) unterschieden werden, da Kaffeesäure praktisch nicht fluoresziert. (J. org. Chemistry 24, 1134 [1959]). —Gä. (Rd 945)

**Blattschäden in virus-infizierten Pflanzen** entstehen nach *F. Selymossy*, *G. L. Farkas* und *Z. Kiraly* durch eine erhöhte Aktivität des Enzyms Polyphenol-Oxydase, die zu einer vermehrten Bildung toxisch wirkender Chinone führt. Die Aktivitätssteigerung des Enzyms beträgt z. B. in *Nicotiana glutinosa* nach Infektion mit Tabak-Mosaik-Virus 2250 %. Stellt man infizierte Blätter in eine  $10^{-2} \text{ M}$  wäßrige Ascorbinsäure-Lösung, die Chinone zu reduzieren vermag, so bleiben die Schäden an den Blattflächen aus, treten aber sofort auf, wenn man den Ascorbinsäure-Gehalt der Blätter absinken läßt. Glutathion und Cystein in  $10^{-2} \text{ M}$  Konzentration sind etwas weniger wirksam als Ascorbinsäure. (Nature [London] 184, 706 [1959]). —Hg. (Rd 12)