

Erwartungsgemäß sind die Leitisotope des Eisens, Kupfers und Wismuts nicht abgereichert. Selen erfährt eine merkliche Minderung, die ebenfalls erklärlich ist. Dagegen überraschen die geringe Verdampfung des sicherlich als Oxyd vorliegenden Arsen und die, wenn auch nicht bedeutende Entfernung des Zinks, das möglicherweise als adsorbiertes $ZnCl_2$ verflüchtigt wurde. Die abgereicherten Nuklide sind im Sb_2O_4 inhomogen verteilt. ^{65}Zn und ^{75}Se wurden bevorzugt aus der oberen Tiegelzone abgereichert, während bei ^{76}As eine deutliche Verarmung in der Nähe des Tiegelbodens festzustellen war.

6. Reduktion von Sb_2O_4 zu Sb-Metall

Diese Reaktion wurde im Al_2O_3 -Schiffchen bei durchschnittlich 530 bis 580 °C im H_2 -Strom vorgenommen. Beim Testen des Zinks wurde für ca. 20 Minuten die Temperatur über den Schmelzpunkt des Antimons erhöht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 wiedergegeben.

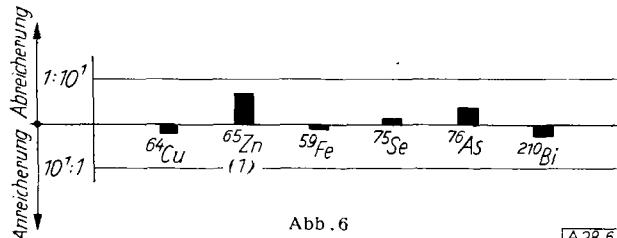


Abb. 6

[A 28.6]

Die Anreicherung von Eisen, Kupfer und Wismut erklärt sich aus der unter den gegebenen Bedingungen schon merklichen Flüchtigkeit des Antimons. Überraschend ist die relativ geringe Abreicherung von Arsen und Selen in Anbetracht der Flüchtigkeit dieser Elemente bzw. ihrer Oxyde. Die Entfernung des Zinks dürfte durch die kurzzeitige Erhöhung der Temperatur über den Schmelzpunkt des Antimons hinaus wesentlich beeinflußt sein.

Gesamtergebnis

Faßt man die Reinigungsoperationen als zusammenhängenden Reinigungsgang auf, so können die Einzelergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengestellt werden. Allerdings ist die bei einigen Elementen notwendige

Nachdotierung zu berücksichtigen, so daß der dadurch verursachte rückläufige Konzentrationssprung nicht den wahren Verhältnissen eines kontinuierlichen Reinigungsganges entspricht. Die an den nachdotierten Stellen in praxi vorhandenen, um Zehnerpotenzen geringeren Konzentrationen können andere Verteilungsverhältnisse zur

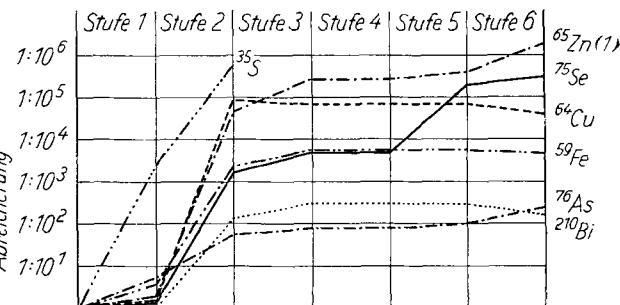


Abb. 7

1. Stufe: Reduktion von $SbCl_5$ zu $SbCl_3$
2. Stufe: Destillation von $SbCl_3$
3. Stufe: Darstellung von $HSbCl_4$; Umkristallisation
4. Stufe: Hydrolyse zu Sb_2O_5 aq.
5. Stufe: Teilreduktion zu Sb_2O_1
6. Stufe: Reduktion zu met. Sb

Folge haben, da zunächst untergeordnete Effekte zu dominieren beginnen (Adsorptionserscheinungen u. ä.). Demgegenüber kann zu dem hier vorliegenden Fall gesagt werden, daß die der Nachdotierung folgenden Fällungen ($HSbCl_4$, Hydrolyse) immer starke Mitreißeffekte zeigen und die beiden Reduktionsstufen diesbezüglich relativ unabhängig von der Konzentration sind. So sei in Abb. 7 trotz obiger Einschränkung eine graphische Gesamtdarstellung der einzelnen Abreicherungsfaktoren gegeben.

Dr. Iwantscheff danken wir für das die Arbeit fördernde Interesse, Herrn Liebisch für die sorgfältige Ausführung der chemischen Operationen.

Eingegangen am 14. Januar 1960 [A 28]

Zuschriften

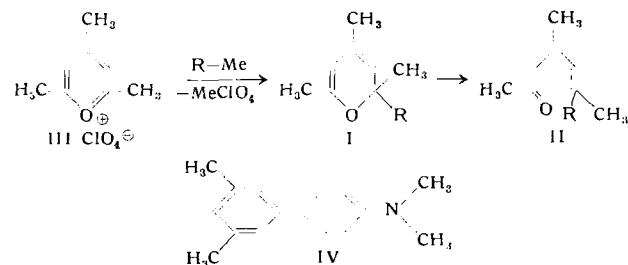
Ungesättigte Ketone aus Pyrylium-Verbindungen

Von Dr. G. KÖBRICH

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Pyrylium-Verbindungen reagieren gern mit nucleophilen Reagenzien, wobei primär Pyran-Derivate (entspr. I) entstehen, die je nach Substituenten und Reaktionsbedingungen cyclische Folgeprodukte liefern können. Offenkettige, ungesättigte Ketone (entspr. II) wurden als Zwischenverbindungen bisher nur in einem Falle¹⁾ nachgewiesen.

Aryl-Dienone lassen sich rein erhalten, indem man sie den aus Pyryliumsalzen und Aryl-Grignard-Verbindungen bei tiefer Temperatur entstehenden Reaktionsgemischen als Semicarbazone entzieht. Z. B. gibt III mit Phenyl-lithium oder Phenyl-magnesium-



bromid 4-Methyl-6-phenylheptadien-3,5-on-2 (II, R = C_6H_5). $K_{p,1,5}$ 108 °C (2,4-Dinitrophenyl-hydrazone Fp 150–151 °C). Mit p-Dimethylamino-phenyl-lithium (R = p- $C_6H_4N(CH_3)_2$) entsteht

hauptsächlich IV (Fp 56,5–57,5 °C). Die Frage einer Tautomerie I \rightleftharpoons II, sowie die sich ergebende präparative Konsequenz werden z. Zt. untersucht. Eingegangen am 7. April 1960 [Z 911]

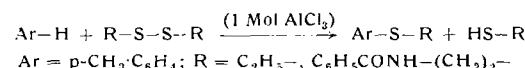
¹⁾ K. Hafner u. W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 [1958].

Friedel-Craftssche Reaktion mit aliphatischen Disulfiden

Von Prof. Dr. H. BEHRINGER
und Dipl.-Chem. K. KUCHINKA

Organisch-chemisches Institut der Universität München

Wir fanden, daß primäre aliphatische Disulfide der Friedel-Craftsschen Reaktion unterworfen werden können, wobei gemischt aliphatisch-aromatische Thioäther entstehen:



Bei der Umsetzung von N,N'-Diacetyl-cystinäthylester mit Brombenzol oder Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ließ sich papierchromatographisch die Entstehung von S-(p-Bromphenyl)- bzw. S-(p-Tolyl)-cystein, R-S-CH₂-CH(NH₂)-COOH (R = p-Br-C₆H₄-, p-CH₃-C₆H₄-), nachweisen, welche bei der sauren Hydrolyse der Ansätze offenbar aus den Mercaptursäure-estern entstanden waren.

In der hohen elektrophilen Aktivität der polarisierten Disulfid-Bindung, welche in diesem Reaktionstyp zum Ausdruck kommt, sehen wir eine Möglichkeit für den wichtigsten Schritt im Mecha-

nismus der biochemischen Mercaptursäure-Bildung, nämlich für die primäre Verknüpfung des Cyst(e)inschwefels mit dem aromatischen Kern.

Nach orientierenden Beobachtungen scheinen aromatische Disulfide mit z. B. Anisol oder Mesitylen nicht die entspr. Thioäther zu bilden. Aus p,p'-Ditolyl-disulfid entsteht mit Aluminiumchlorid in Nitromethan als Lösungsmittel (welches dabei vielleicht dehydrierend wirkt) vielmehr 2,6-Dimethyl-thianthren ohne Beteiligung der genannten aromatischen Verbindungen.

N,N-Diacetyl-cystein-diäthylester und Toluol bzw. Brombenzol; a) 1,9 g des Cystinesters in 10 cm³ Nitromethan suspendiert, 10 cm³ Toluol und 2,7 g Aluminiumchlorid zugegeben und unter öfterem Umschütteln 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf 1/2 h auf 50 °C erwärmt und nach dem Zersetzen mit Eis alles Flüssige im Vak. abgedampft und der Rückstand mit 20 cm³ konz. Salzsäure 5 h bei 100 °C hydrolysiert, wiederum zur Trockene gebracht, in 10 cm³ Wasser aufgenommen und davon Proben (verschiedener Konzentrationen) aufsteigend in Phenol-Wasser, zusammen mit Proben eines Hydrolysats eines authentischen Präparats von racem. p-Tolyl-mercaptursäure ($R_F = 0,81$) chromatographiert; b) 3,8 g des Cystinesters in 50 cm³ Brombenzol suspendiert, 5,5 g AlCl₃ eingesetzt und das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln 70 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschließend 1/2 h auf 60 °C erwärmt und wie bei a) weiterbehandelt. Statt eines Hydrolysats von p-Tolyl-mercaptursäure lief zum Vergleich ein solches von racem. p-Bromphenyl-mercaptursäure ($R_F = 0,75$) mit. In beiden Fällen erschienen beim Entwickeln mit Ninhydrin neben den Cystein- und Cystin-Flecken kräftige Flecke der entspr. S-Arylcysteine.

Eingegangen am 30. März 1960 [Z 903]

Photometrische Manganbestimmung

Von Dr. H. HARTKAMP

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Universität Münster

Mangan(II)-Ionen reagieren mit Pyridin-2,6-dialdoxim und mit Pyridin-2,6-diacetoxim im basischen Medium ($pH = 9,5-11,5$) zu intensiv grünen, in dicker Schicht bzw. bei höheren Mangan-Konzentrationen rot erscheinenden, löslichen Chelatverbindungen, deren Lichtabsorption (Pyridin-2,6-diacetoximchelat: $\lambda_{max} = 598 \mu\text{m}$; $\epsilon_{598} = 4150 [\text{l-Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) zur photometrischen Bestimmung kleiner Mangan-Gehalte (0,1–10 µg Mn/ml) ausgenutzt werden kann. Die Extinktionen folgen im angegebenen Konzentrationsbereich dem Beerschen Gesetz. Sie erreichen schon bei geringem Reagens-Überschuss nach kurzem Erwärmen der Meßlösungen sehr rasch ihre endgültige Höhe und bleiben dann mehrere Stunden lang unverändert. Sie sind sehr gut reproduzierbar. Reduktionsmittel (Ascorbinsäure, Hydroxylammoniumchlorid, Hydraziniumsulfat) zerstören das Chelat, welches vermutlich dreiwertiges Mangan enthält. Weinsäure und Triäthanolamin beeinflussen die Meßwerte nicht. Die Elemente der ersten bis vierten Gruppe des Periodensystems stören die Reaktion nicht; Kobalt und Nickel bilden mit dem Reagens gelbe Verbindungen, Eisen bildet ein intensiv rotes Eisen(II)-Chelat. Pyridin-2,6-diacetoxim ist aus 2,6-Diacetylpyridin*) und Hydroxylammoniumchlorid leicht und mit guter Ausbeute zugänglich.

Eingegangen am 25. April 1960 [Z 912]

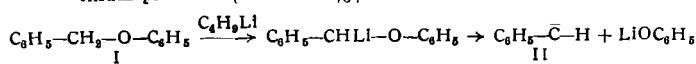
*) Hersteller: Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rh.

α-Eliminierung bei der basischen Ätherspaltung

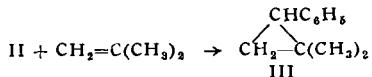
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF und cand. chem. M. EISERT

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Spaltung von Äthern mit metallorganischen Agentien vollzieht sich wohl allgemein als β-Eliminierung¹⁾ oder als α',β-Eliminierung^{1,2)}. Daß in besonderen Fällen auch eine α-Eliminierung möglich ist, fanden wir beim Phenyl-benzyl-äther (I). Läßt man diesen mit Butyl-lithium in Diäthyl-äther reagieren, so wird er metalliert und zerfällt zu Phenyl-methylen (II) und Lithium-phenolat (Ausb.: 81 %):

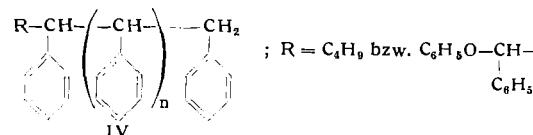


Bei der Umsetzung in Gegenwart von Isobuten erhielten wir in geringerer Ausbeute 1-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropan (III):

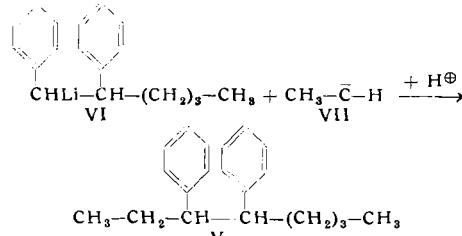


das sich mit einem nach G. Wittig und K. Schwarzenbach³⁾ bereiteten Vergleichspräparat im Gaschromatogramm und IR-Spektrum (intensive Bande bei 1027 cm⁻¹) als identisch erwies. Daneben isolierten wir 1,2-Diphenyl-hexan, 1-Phenyl-pentan, Stilben sowie als Hauptprodukt eine polymere Substanz, der wir die Formel IV zu-

schreiben möchten. Ferner fanden wir 3,4-Diphenyl-octan (V) ($F_p = 58-59^\circ\text{C}$), das durch Reaktion von 1,2-Diphenyl-1-lithium-



hexan (VI) mit einem aus der Spaltung des Diäthyl-äthers stammenden Methyl-methylen (VII) entstanden sein dürfte:



Aus II und Triphenyl-phosphin bildete sich Triphenyl-phosphinbenzylen (Ausb. < 1%), welches nach der sauren Hydrolyse als Triphenyl-benzyl-phosphonium-Kation nachgewiesen werden konnte.

Eingegangen am 25. April 1960 [Z 913]

- 1) R. Letsinger u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 78, 6079 [1956]. —
2) G. Wittig, Experientia 14, 389 [1958]. — 3) Angew. Chem. 71, 652 [1959].

Zur Gewinnung von AgBF₄

Von Prof. Dr. K. HEYNES und Dr. H. PAULSEN

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

In einer Suspension von Silberfluorid in Benzol wird Bortrifluorid eingeleitet, bis nahezu alle Substanz gelöst ist. Ungelöste Silberfluoridreste werden abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengegt, wobei sich Kristalle der Zusammensetzung ($\text{C}_6\text{H}_6\text{AgBF}_4$) abscheiden.

Die Kristalle des Dibenzolkomplexes von Silbertetrafluorid sind an der Luft zerfließlich, aber über Benzoldampf im Dunkeln haltbar. Bei 1 mm und 50 °C läßt sich das Benzol quantitativ abziehen und es verbleibt farbloses, reines AgBF₄.

Eingegangen am 8. April 1960 [Z 910]

Darstellung des Dichlorcarbens CCl_2 aus CCl_4 und Kohlenstoff

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. H. SCHRÖTER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

Wir haben – ausgehend von Arbeiten über den Bildungsmechanismus des von uns dargestellten Siliciumdibromids [SiBr_2]_x aus SiBr₄ und Silicium bei 1200 °C im Hochvakuum¹⁾ – die analogen Reaktion mit CCl_4 und Kohlenstoff durchgeführt. In der gleichen Versuchsanordnung, wie für [SiBr_2]_x beschrieben¹⁾, wurde jeweils über ea. 3 g Aktivkohle, die bei 1300 °C im Hochvakuum entgast worden waren, bei 1300 °C im Hochvakuum während ca. 10 h Tetrachlorkohlenstoff-Dampf geleitet; die Reaktionsprodukte wurden in mehreren Fallen ausgefroren.

In dem – wassergekühlten – Teil der Apparatur, der sich an die heiße Zone anschloß, schlug sich eine rote, sich später dunkler färbende Substanz nieder. Mit ihrer Identifizierung sind wir beschäftigt; ebenso wurden die in der ersten, mit Trockeneis/Trichloräthylen auf -78 °C gekühlten Falle enthaltenen – bei Raumtemperatur flüssigen – Substanzen nicht eindeutig identifiziert, da das Interesse ausschließlich dem Inhalt der zweiten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle galt.

Hierin waren bei jedem Versuch ca. 30 ml einer festen gelben Substanz enthalten, $F_p = 114^\circ\text{C}$ und $K_p = 20^\circ\text{C}$.

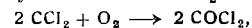
Nach der Gleichung: $\text{C} + \text{CCl}_4 \rightarrow 2 \text{CCl}_2$ lag es nahe, daß die erhaltene Substanz das lange gesuchte Dichlorekarben CCl_2 war.

Analysen gaben folgende Verhältniszahlen:

$$\text{C:Cl} = 1:1,92, 1:1,88$$

Das Molekulargewicht konnte bei Drucken von 108 mm bzw. 88 mm zu 84,62, bzw. 84,70 gefunden werden. Der theoretische Wert für CCl_2 beträgt 82,92.

Bei Luftzutritt oxydierte sich das CCl_2 zu Phosgen



das am Geruch, sowie durch Umwandlung in Harnstoff und Nachweis mit der Biuret-Reaktion identifiziert wurde.

- 1) M. Schmeißer u. M. Schwarzm., Z. Naturforsch. 11b, 278 [1956].