

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 Arsens 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.

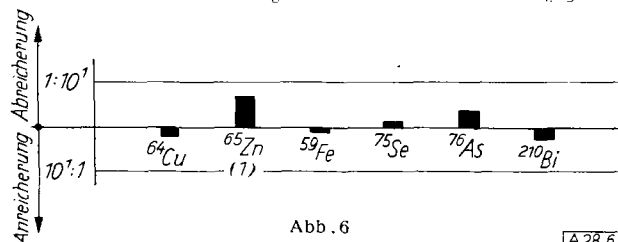


Abb. 6

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

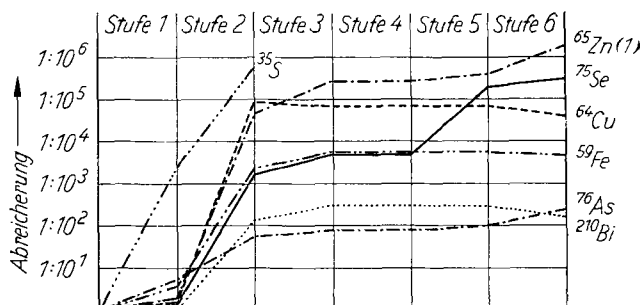


Abb. 7

1. Stufe: Reduktion von SbCl_3 zu SbCl_0
2. Stufe: Destillation von SbCl_3
3. Stufe: Darstellung von HSbCl_6 ; Umkristallisation
4. Stufe: Hydrolyse zu Sb_2O_6 aq.
5. Stufe: Teilreduktion zu Sb_2O_1
6. Stufe: Reduktion zu met. Sb

Folge haben, da zunächst untergeordnete Effekte zu dominieren beginnen (Adsorptionerscheinungen u. ä.). Demgegenüber kann zu dem hier vorliegenden Fall gesagt werden, daß die der Nachdotierung folgenden Fällungen (HSbCl_6 , 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. Iwantschew 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

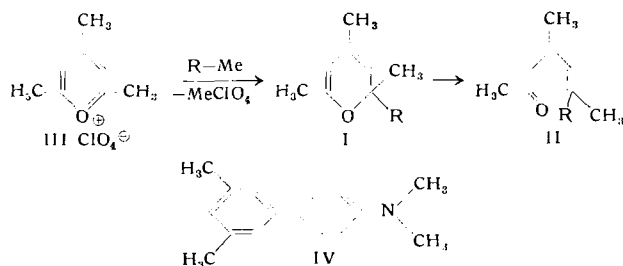
Ungesättigte Ketone aus Pyrylium-Verbindungen

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, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). $\text{Kp}_{1.5}$ 108 °C (2,4-Dinitrophenyl-hydrizon Fp 150–151 °C). Mit p-Dimethylamino-phenyl-lithium ($\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 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].

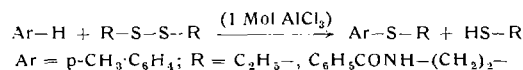
Friedel-Craftssche Reaktion mit aliphatischen Disulfiden

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, $\text{R-S-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ ($\text{R} = \text{p-Br-C}_6\text{H}_4$ -, $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -), nachweisen, welche bei der sauren Hydrolyse der Ansätze offenbar aus den Mercaptursäureestern entstanden waren.

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