

Stranskitt, ein neues Arsenat-Mineral, wurde von *H. Strunz* in 1000 m Tiefe der Tsumeb-Mine in SW-Afrika als Belag auf α -Kupferglanz entdeckt und nach *I. N. Stranski* benannt. Es kommt in strahliger Aggregation mit ausgezeichnete Spaltbarkeit vor und zeigt cyanblaue Farbe und hohen Glanz. Das Mineral, $\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$, kristallisiert triklin, $a_0 = 5,07$, $b_0 = 6,77$, $c_0 = 5,28$ Å, $\alpha = 111^\circ$, $\beta = 113,5^\circ$, $\gamma = 86^\circ$, hat Härte 4 und Dichte 5,23, ist optisch negativ und zeigt hohe Doppelbrechung. Glühen eines Gemenges von $\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ + CuO (14 h, 850°) gab ein blaues Pulver mit identischem Röntgendiagramm. (Naturwissenschaften 47, 376 [1960]).—Ma. (Rd 440)

Eine Verbindung des einwertigen Cadmiums, Cadmium(I)-tetrachloroaluminat, erhielten *J. D. Corbett* und *W. J. Burkhardt*. Geschmolzenes Cadmium(II)-tetrachloroaluminat löst bei 335°C 40 % metallisches Cadmium. Es entsteht eine feste Mischung, die das Cd(I) -Salz enthält. Dieses konnte als farbloses, diamagnetisches Salz isoliert werden. Die Existenz der definierten Verbindung $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ wird auch durch das Phasendiagramm des Systems $\text{Cd}(\text{AlCl}_4)_2$ - $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ -Cd und durch das Raman-Spektrum der Schmelze bewiesen. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 13 N).—Ko. (Rd 453)

Die Verteilung von Verunreinigungen in zonengeschmolzenem Aluminium untersuchte *W. D. Mackintosh*. Aus einem Aluminium-Barren von etwa $20 \times 2,5 \times 1,5$ cm, ausgehend von 99,99 % reinem Aluminium unter Argon nach 11 Durchgängen (Breite der Schmelzzone 3 cm, Vorschub 4,3 bis 5 cm/h) erhalten, wurden an den Enden und an vier Stellen innerhalb des Barrens Proben entnommen. Die Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse zeigen, daß Kupfer in der Kopfzone, Wolfram dagegen in der Schwanzzone angereichert wird. Die Konzentration des Chroms änderte sich nur wenig, die des Mangans überhaupt nicht. (Analytic. Chem. 32, 1272 [1960]).—Ko. (Rd 454)

Die Änderung der Oberflächenaktivität von Silicagel bei γ -Bestrahlung untersuchten *H. W. Kohn* und *E. H. Taylor*. Bestrahlt man in Gegenwart von H_2 , so wird etwa doppelt so viel H_2 adsorbiert wie bei Bestrahlung im Vakuum und nachträglicher Zugabe von H_2 . Eine mit D_2O gesättigte Probe gibt bei Bestrahlung in H_2 Deuterium ab. Das Verhältnis D_2 :HD ist dabei abnorm hoch, sofern man katalytischen Austausch durch Vergiftung mit O_2 unterbindet. Markiert man mit D_2^{18}O , so beobachtet man bei Bestrahlung in Gegenwart von O_2 Sauerstoff-Austausch. Im Hochvakuum bestrahlte Proben zeigen eine scharfe paramagnetische Resonanz-Absorption, die bei Zugabe von O_2 , beim Erhitzen auf etwa 250°C und (im Gegensatz zur H_2 - D_2 -Austauschaktivität) bei UV-Bestrahlung wieder verschwindet. Die ortho-para-Umwandlung von H_2 an γ -bestrahltem Silicagel verläuft 50- bis 500-mal schneller als der Isotopenaustausch und wird durch O_2 nicht beeinflusst. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 11-I).—Ko. (Rd 450)

Die elektrolytische Anreicherung und Reinigung von Ytterbium und Lutetium beschreibt *E. I. Onstott*. Ytterbium konnte aus einer Mischung von schweren Lanthaniden aus wäßriger, lithiumcitrat-haltiger Lösung bei $\text{pH} = 6$ an einer Quecksilberkathode abgeschieden werden. Die Ausbeute war quantitativ, die Reinheit betrug, ausgehend von 31 % Yb, mehr als 99,9 %. Die Abscheidungs-geschwindigkeit des Yb ist stark pH -abhängig und z. B. bei $\text{pH} = 11$ vierzigmal kleiner als bei $\text{pH} = 6$. Lutetium wurde aus einer Mischung der Acetate schwerer Lanthaniden dadurch angereichert, daß die leichteren Lanthaniden aus siedendem, lithiumchlorid-haltigem Methanol an einer Quecksilberkathode abgeschieden wurden. Die Anreicherung betrug bei einer Ausgangskonzentration von 60 % Lu_2O_3 nach vier Elektrolysen (Dauer insges. 29 h) 98,3 % Lu_2O_3 bei einer Ausbeute von 34 %. Aus einer Mischung mit 68 % Lu_2O_3 konnte nach sechs Elektrolysen (Dauer insges. 77 h) Lutetium von 99,9 % Reinheit in einer Ausbeute von 10 % gewonnen werden. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 31 N).—Ko. (Rd 452)

Die Adsorption von Verbindungen an Metalloberflächen maßen direkt *D. C. Walker* und *H. E. Ries jr.* Man dampft unter Hochvakuum einen Metallfilm auf ein Glimmerfenster auf. Dieses bringt man in eine Lösung der radioaktiv markierten Verbindung und mißt die Adsorption kontinuierlich mit einem hinter dem Fenster angebrachten Zählrohr. Nach dieser Methode wurde die Adsorption von Stearinsäure aus verd. n-Hexadekan-Lösung an 100 Å-Filmen von Fe, Cu und Au gemessen. — Unter einer Atmosphäre aus reinem He adsorbierte Glimmer keine Stearinsäure. Fe adsorbierte nach 9 h 1,1 Monoschichten, nach 30 h war die Adsorption auf 0,9 Monoschichten abgefallen. Ähnlich hatte Kupfer nach

1 h 0,7 Monoschichten adsorbiert und fiel dann auf 0,3 Monoschichten nach 70 h ab; vermutlich hängt dieser Abfall mit der Bildung von Kupferstearat an der Oberfläche zusammen. Gold adsorbierte rasch 0,4 Monoschichten; nach 25 h war alle Stearinsäure wieder desorbiert. — Unter trockener Luft verhielten sich Glimmer und Cu wie unter He. Fe adsorbierte in 2 h 1 Monoschicht, die vermutlich wegen der Bildung einer oberflächlichen Oxydschicht, sehr fest gehalten wurde. Au adsorbierte rasch 0,6 Monoschichten, die nicht mehr desorbiert wurden. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 3-I).—Ko. (Rd 451)

Die Dampfdrucke von PbS und GeS untersuchte *K. Sudo* nach der Effusionsmethode. Für PbS wurde die Beziehung

$$\log p = -11780 \cdot T^{-1} + 7,448 \quad (\ln \text{ atm})$$

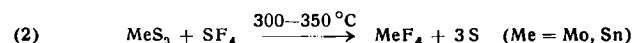
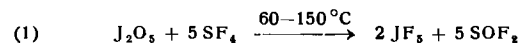
$$\Delta F^\circ = 53880 - 34,07 \cdot T,$$

$$\text{für GeS } \log p = -6966 \cdot T^{-1} + 6,215$$

$$\Delta F^\circ = 31860 - 28,41 \cdot T$$

aufgestellt. (Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University [Japan] 12(A), 54 [1960]).—Hoe. (Rd 460)

Die Fluorierung anorganischer Oxyde und Sulfide mit Schwefel-tetrafluorid beschreiben *A. L. Oppegard*, *W. C. Smith*, *E. L. Muelterties* und *V. A. Engelhardt*. Man läßt das Oxyd bzw. Sulfid mit SF_4 bei erhöhter Temperatur unter Druck im Autoklaven reagieren, kann aber auch bei Normaldruck in Glasgefäßen oder mit einem kontinuierlichen Gasstrom arbeiten. Die Methode liefert schwer zugängliche Fluoride in guten Ausbeuten. So ließen sich JF_5 , SeF_4 , GeF_4 , MoF_6 , WF_6 , UF_6 aus den Oxyden erhalten, z. B. nach Gl. (1). SnF_4 und MoF_4 wurden nach Gl. (2) aus den Sulfiden



hergestellt. Einige der Fluoride, z. B. GeF_4 , bilden mit SF_4 Addukte. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3835 [1960]).—Ko. (Rd 455)

Die Struktur von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ im Gaszustand untersuchte *S. H. Bauer* durch Elektronenbeugung. Bei 180°C ist der Dampfdruck von wasserfreiem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bereits für Elektronenbeugungsaufnahmen ausreichend. Daß die Verbindung im Gaszustand monomer vorliegt, war schon von *Addison* an Dampfdruckmessungen gezeigt worden. Die beste Übereinstimmung mit den Beugungsaufnahmen ergab die Modell-Struktur $\text{O}_3\text{N}-\text{Cu}-\text{O}-\text{NO}_2$ mit den Abständen $\text{Cu}-\text{N} = 1,98$ Å, $\text{Cu}-\text{O} = 1,98$ Å, $\text{N}-\text{O} = 1,29$ Å und dem Winkel $\text{Cu}-\text{O}-\text{N}$ von 110° . Diese Ergebnisse schließen sich an die Kristallstruktur und die IR-Untersuchungen an Kristall und Dampf an. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 14 S).—Hoe. (Rd 462)

H_2O jenseits des kritischen Punktes hat interessante Eigenschaften als Lösungsmittel, wie Leitfähigkeitsmessungen von *E. U. Franck* bis zu 750°C und 2500 atm zeigen. Übersteigt die Dichte δ den Wert 0,2, so können gelöste Substanzen in Ionen dissoziieren. Die Dissoziationskonstanten der Alkalichloride, von NaF, KOH, HCl und HF wurden bestimmt; für das Ionenprodukt des Wassers oberhalb 300°C wurde die Beziehung

$$\log K_w = -4490 \cdot T^{-1} + 10 \cdot \log \delta - 2,6$$

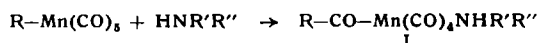
aufgestellt. Die Dissoziationskonstanten von HCl und HF sind in der überkritischen Flüssigkeit zwei bis sechs Größenordnungen kleiner als die ihrer Salze. Die Salze müssen also leicht hydrolysieren. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 22 S).—Hoe. (Rd 463)

Hochwertige Calcium- und Barium-Peroxyde können auf folgendem Weg gewonnen werden: Aus reinem CaCl_2 und H_2O_2 in Gegenwart von NH_3 erhält man $\text{CaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (0 bis 4°C). Die Dehydratisierung verläuft über $\text{CaO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ausbeuten bis zu 100 %. BaO_2 erhält man ähnlich aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$. Es entsteht zunächst ein Di-perhydrat, $\text{BaO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das durch Erhitzen auf $110-115^\circ\text{C}/760$ Torr in 92- bis 95-proz. BaO_2 umgewandelt wird. Die Darstellung des Di-perhydrates verläuft bei Raumtemperatur mit 80-85 % Ausbeute (*S. S. Makarow* u. Mitarb., Z. angew. Chem. [Moskau] 32, 2184 [1960]).—Gä. (Rd 469)

Die Farbe der Lösungen von Jod in Oleum entsteht nicht durch Oxydation des Jods zu J^\oplus ; auch wird der Gehalt von SO_3 beim Lösen von Jod nicht vermindert, noch wird SO_2 entwickelt. Wahrscheinlich werden mit wachsendem SO_3 -Gehalt Polyschwefelsäuren gebildet, in die sich das Jod einlagert. In diesen (blauen) Ein-

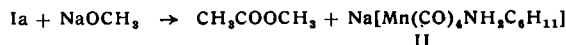
schlußverbindungen wird die Elektronenwolke des Jods aufgelockert und in das Polymeren-Molekül einbezogen, so daß sich J^{\ominus} abspalten kann. Sein Auftreten wurde durch Elektrolyseversuche bewiesen. (W. O. Mochnatsch, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 130, 786 [1960]).—Gä. (Rd 470)

Amino-acyl-manganpentacarbonyl (I) entstehen nach K. A. Keblys und A. H. Filbey, wenn man Alkyl-manganpentacarbonyl in Tetrahydrofuran mit Aminen reagieren läßt.



- z. B. Ia: $R=CH_3$, $R'=H$, $R''=C_6H_{11}$, Ausb. 93 %, Fp 97 °C (Zers.)
 Ib: $R=CH_3$, $R'=R''=H$, Ausb. 95 %, Fp 96 °C (Zers.)
 Ic: $R=C_6H_5$, $R'=H$, $R''=C_6H_5$, Ausb. 10 %, Fp 78–79 °C

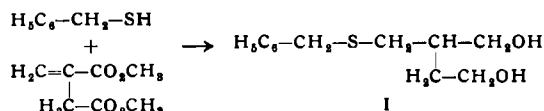
Durch Behandlung mit Natriummethylat in Methanol spaltet Ia



den Acetyl-Rest als Methylacetat ab. Das Spaltungsprodukt II läßt sich durch CH_3J abfangen, wobei u. a. Methyl-manganpentacarbonyl entsteht. Mit HCl -Gas liefert Ia außer Cyclohexylammoniumchlorid Methyl-manganpentacarbonyl zurück. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4204 [1960]).—Ko. (Rd 456)

Die Beschleunigung von Dien-Synthesen mit $AlCl_3$ beobachteten P. Yates und P. Eaton. Löst man äquimolare Mengen von Anthracen, Maleinsäure-anhydrid und $AlCl_3$ bei Raumtemperatur in Dichlormethan, so daß die Lösung an jeder der drei Verbindungen 0,0625 M ist, so bildet sich innerhalb 1,5 min mit quantitativer Ausbeute das Diels-Alder-Addukt. Ohne $AlCl_3$ würde eine 95-proz. Reaktion unter gleichen Bedingungen 4800 h dauern. Ähnlich reagiert Anthracen mit Dimethylfumarat, p-Benzochinon u. a. m. in Gegenwart von $AlCl_3$ beschleunigt und mit hoher Ausbeute zu den entsprechenden Diels-Alder-Addukten. Als Nebenreaktion tritt in einigen Fällen eine Friedel-Crafts-Synthese auf. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4436 [1960]).—Hg. (Rd 441)

Polyurethane mit freien SH-Gruppen in den Seitenketten haben C. G. Overberger und H. Aschkensay studiert. Man synthetisiert das Glykol I durch Anlagerung von Benzylmercaptan an Itaconsäuredimethylester und Reduktion des Benzylthiomethylsuccinates mit $LiAlH_4$. I polymerisiert mit Tolylen-2,4-diisocyanat zum Poly-

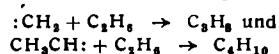


urethan, aus dem sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak/n-Propylamin alle Benzyl-Gruppen reduktiv entfernen lassen. Das Produkt ist eine feste, weiße, in Alkali schwach lösliche Substanz, erweicht bei 105–115 °C, gibt eine starke Nitoprussid-Reaktion und wird durch Sauerstoff oxydativ vernetzt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4357 [1960]).—Hg. (Rd 446)

Die Photolyse von Äthan durch Xe-Resonanz-Strahlung (1470 und 1295 Å) untersuchten H. Okabe und J. R. McNesby. Reines CH_3CD_3 sowie eine Mischung aus C_2H_6 und C_2D_6 wurden bestrahlt und danach die Wasserstoff- und Methan-Fractionen massenspektrometrisch analysiert. Im Gegensatz zu früheren Annahmen wird mehr als 95 % des entwickelten Wasserstoffs intermolekular und überwiegend von demselben C-Atom abgespalten. Die Hg-sensibilisierte Photolyse von Äthan verläuft wahrscheinlich nach einem ähnlichen Prozeß. Für den Primärprozeß gibt es folgende Möglichkeiten:

1. $C_2H_6 \rightarrow CH_3CH + H_2$,
2. $C_2H_6 \rightarrow CH_3=CH + H_2$ und
3. $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + \cdot CH_3$.

Methylradikale treten im Primärprozeß nicht auf, denn die Photolyse von CH_3CD_3 liefert kein C_2D_6 . Höhere Kohlenwasserstoffe können wahrscheinlich nach den Gleichungen

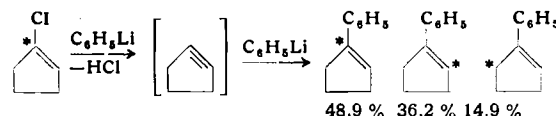


entstehen. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 38).—Hoe. (Rd 461)

Die Reaktion von Pyridin mit Carben untersuchten R. Daniels und O. LeRoy Salerni. Bei Belichtung einer Lösung von Diazomethan in trockenem Pyridin (44 h, 18 °C, N_2) entstand mit 83 % Ausbeute, bezogen auf CH_2N_2 , 2-Picolin. Die spezifische 2-Substitution wird durch primäre Reaktion von Carben mit dem N-Atom und anschließende intramolekulare Umlagerung gedeutet. (Proceedings chem. Soc. 1960, 286).—Ma. (Rd 439)

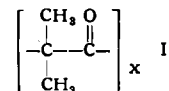
Dimethylzinn-Salze von Carbonsäuren stellten R. Okawara und E. G. Rochow dar. Dimethyl-chlor-acetoxystannan (I) entsteht aus Dimethylzinn-dichlorid (II) und Acetanhydrid, die entsprechende Formoxy-Verbindung (III) aus II, Ameisensäure und einem Überschuß Natriumformiat. Ein Überschuß an Natriumformiat liefert Dimethyldiformoxystannan. I und III geben bei Hydrolyse mit wäßrigem Methanol Tetramethyl-1,3-dichlor-distannoxan (IV), das auch aus Dimethylzinnoxyd und konz. wäßrig-methanolischer Salzsäure entsteht. Tetramethyl-1,3-diacetoxy-distannoxan erhält man aus Dimethylzinnoxyd und Essigsäureanhydrid, Eisessig oder wäßriger Essigsäure. Die Verbindungen sind weiße, kristallisierte Substanzen, die mit Ausnahme von IV unterhalb 300 °C schmelzen. IR-Untersuchungen¹⁾ zeigen, daß sie ionisch gebaut sind. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3285 [1960]).—Ko. (Rd 457)

Cyclopentlin als instabile Zwischenstufe wiesen L. K. Montgomery und J. D. Roberts bei der Umsetzung von 1-Chlorcyclopenten-1-¹⁴C mit Phenyllithium zu 1-Phenylcyclopenten nach. Folgende Verteilung des radioaktiven ¹⁴C wurde ermittelt:

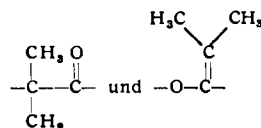


Die Bestimmung der Radioaktivität am C-1 des Cyclopenten-Ringes geschah nach zweistufiger Oxydation (mit $KMnO_4$) zu Benzoesäure. Am C-2 wurde die relative Aktivität nach oxydativer Öffnung des Ringes ($KMnO_4$) zu $C_6H_5CO(CH_2)_3CO_2H$, Abfangen als Semicarbazon, Überführung in 4-Phenylvaleriansäure nach Huang Minlon und Abbau des entspr. Säureazides an dem abgespaltenen CO_2 ermittelt (36,2 %). Das Auftreten von 14,9 % Radioaktivität am C-5 des Ringes wird auf eine C_6H_5Li -induzierte Allyl-Umlagerung des zunächst gebildeten 1-Phenylcyclopenten-2-¹⁴C zurückgeführt. Bei der Reaktion von 1-Bromcyclobuten mit C_6H_5Li wurden bisher nur Cyclobuten und Phenylacetylen erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4750 [1960]).—Se. (Rd 491)

Kristalline Polymere aus Dimethylketen, Fp 250–255 °C, erhielten G. Natta und Mitarbb. mit $AlBr_3$ als Katalysator bei –60 °C in Toluol und mit Triäthylaluminium. Das mit Aluminiumbromid erhaltene Polymere (I) verhält sich chemisch wie ein β -Diketon



und kann mit $LiAlH_4$ in 90 % Ausbeute zu Poly-dimethyl-vinylalkohol reduziert werden, der in Eisessig und Äthanol löslich ist. Mit Natriumäthylat wird I bei 230 °C (100 h) teilweise zu Äthylisobutyrat und Di-isopropylketon gespalten. Das mit $Al(C_2H_5)_3$ gewonnene Polymere ließ sich mit $LiAlH_4$ in 80 % Ausbeute zu 2,2,4-Trimethyl-pentanol(1)-on(3) reduzieren; Ozonolyse ergab Aceton. Es wird daher als Polyester angesehen (IR-Banden bei 5,71 und 5,75 μ), der durch abwechselnde Aufeinanderfolge von



Einheiten zustandekommt, wobei jeweils alternativ eine Äthylen- oder Carbonyl-Doppelbindung in Dimethylketen geöffnet wird. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4742 [1960]).—Se. (Rd 490)

Oxosynthese in der Kohlenhydrat-Chemie. In früheren Arbeiten haben A. Rosenthal und Mitarbeiter mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von CO und H_2 auf Glucal Deoxyzuckeralkohole gebildet werden. Die Synthese verläuft bei 150 °C und 200 atm. Als Katalysator dient Di-kobalt-octacarbonyl, das Molverhältnis CO zu H_2 ist 1:1. Bei weiteren Versuchen ergab sich, daß diese Reaktion wesentlich schneller abläuft, wenn bei 115 °C und einem Molverhältnis CO zu H_2 von 1:8 gearbeitet wird. Wenn man die Reaktion unterbricht, sobald 2 Mol der Gase von 1 Mol des Substrats verbraucht sind, dann werden bevorzugt Zucker gebildet. Die chromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, daß bei der Einwirkung von CO + H_2 auf 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal zwei C₇-Zucker und ein C₇-Zuckeralkohol entstehen. Aus den entsprechenden acetylierten Arabinol- und Xylal-Verbindungen erhält man analoge Zucker und Zuckeralkohole. (138. Meet. Amer. chem. Soc., New York 1960, 1D).—R. (Rd 484)

¹⁾ R. Okawara, D. E. Webster u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 82, 3287 [1960].