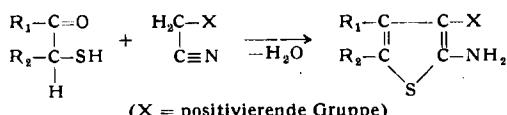


Zur Reaktion von α -Oxo-mercaptopanen mit Nitrilen

Von Dr. K. GEWALD

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden

α -Mercaptoaldehyde und α -Mercaptoketone geben mit Nitrilen, die in α -Stellung eine genügend reaktionsfähige Methylen-Gruppe besitzen, in Gegenwart von Aminen Derivate des 2-Aminothiophens.



Es wurden umgesetzt als α -Oxomercaptan: Mercaptoaceton, Mercaptobutanon, Mercapo-cyclohexanon, Mercapo-acetaldehyd; als Nitril: Malodinitril, Cyanessigester, Cyanacetamid, ω -Cyan-acetophenon und p-Nitrobenzyl-cyanid.

Je 0,1 Mol der Komponenten werden in wenig Alkohol (Malonitril auch in Wasser) gelöst und unter Röhren mit 1–5 ml Piperidin versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (bei den weniger CH-aciden Nitrilen wird erwärmt) beginnt die Kristallisation (Ausb. 30–60%). Die reinen, festen Produkte sind nur wenig lufotempfindlich.

Die N-Acetyl-Verbindung des Umsetzungsproduktes Mercaptoaceton - Cyanessigsäuremethylester wurde mercurichloriert, jodiert, nitriert und C-acetyliert (Monoderivate). Das freie Amin lässt sich analog dem Anthranilsäureester mit Phenylsenföl kondensieren¹). Bei besetzter 5-Stellung kann diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt werden. (Eine Substitution der Amino-Gruppe über das Diazoniumsalz gelingt nicht). Das aus Mercaptoacetaldehyd erhalten Acetyl-Derivat nimmt bei der direkten Jodierung ein Jodatom, über die Acetomercuri-Verbindung zwei Jod-Atome auf.

Eingegangen am 22. Dezember 1960 [Z 32]

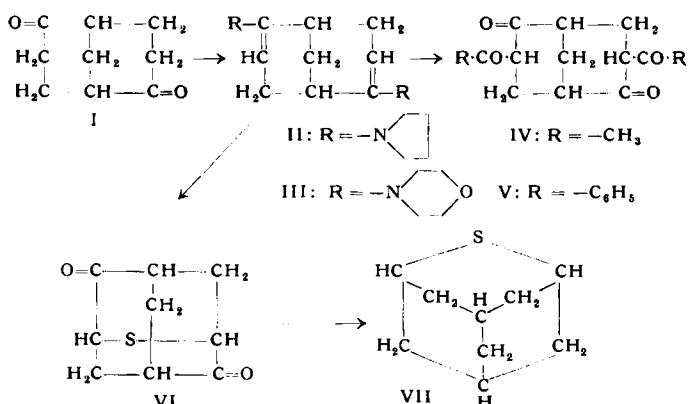
¹⁾ H. N. McCoy, Ber. dtsch. Chem. Ges. 30, 1688 [1897]; P. Freundler, Bull. Soc. chim. France (3) 31, 882 [1904].

Synthese des 2-Thia-adamantans

Von Prof. Dr. H. STETTER und Dipl.-Chem. H. HELD

Institut für Organische Chemie der Universität München
und Institut für Organische Chemie der T. H. Aachen

Zur Synthese des 2-Thia-adamantans (VII), das 1952 im südiranischen Erdöl entdeckt wurde¹⁾, gehen wir von Bicyclo[1.3.3]-nonan-dion-(2.6) (I) aus, dessen Herstellung aus Bicyclo[1.3.3]nonan-dion-(2.6)-tetra-carbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (Meerwein-Ester)²⁾ durch Verwendung eines Salzsäure-Eisessig-Gemisches zur Ketonspaltung erheblich verbessert werden konnte. Mit Pyrrolidin oder Morpholin lässt sich I in die Bis-Enamine II und III überführen. Aus II und III konnten mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid nach der Methode von S. Hünig und Mitarbeiter³⁾ die Tetraketone IV und V erhalten werden. Setzt man II oder III unter den gleichen Bedingungen mit Schwefeldichlorid um, so erhält man in ebenfalls glatter Reaktion 2-Thia-adamantandion-(4.8) (VI), aus dem durch Wolff-Kishner-Reduktion 2-Thia-adamantan (VII) selbst zugänglich ist.



Eingegangen am 3. Januar 1961 [Z 37]

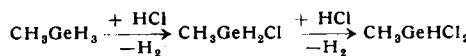
¹⁾ S. F. Birch, T. V. Cullum, R. A. Dean u. R. L. Denyer, Nature [London] 170, 629 [1952]. – ²⁾ H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 398, 235 [1913]. – ³⁾ Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

Darstellung der Methylchlorgermane

Von Dr. E. AMBERGER und H. BOETERS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Umsetzung von Monomethyl-german mit HCl in der Gasphase in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 20 °C gibt Monomethyl-monochlor-german und Monomethyl-dichlorgerman. Soll bevorzugt CH_3GeH_2Cl



gebildet werden, so muss es der weiteren Einwirkung von HCl entzogen werden. Dazu wird ein Teil des Reaktionsgefäßes auf –78,5 °C ($p_{CH_3GeH_2Cl} = 0,8$, $p_{CH_3GeH_3} = 68,4$ Torr) gekühlt. In 36 h bilden sich 51 % CH_3GeH_2Cl , 49 % CH_3GeHCl_2 und Spuren von CH_3GeCl_3 bei 87 % Umsatz an CH_3GeH_3 . Entsprechende Umsetzung von Dimethylgerman liefert 29 % Dimethyl-mono-chlorgerman und 71 % Dimethyl-dichlorgerman bei 58 % Umsatz an $(CH_3)_2GeH_2$. Die drei neuen partiell chlorierten Methylgermane sind bei Raumtemperatur beständige, farblose Flüssigkeiten. Die Konstanten der Dampfdruckgleichung $lg p$ [Torr] = –A/T + B, ihr Gültigkeitsbereich, die molare Verdampfungsenthalpie $Q_{Verd.}$, F_p und K_p zeigt für die Chloride mit den zugehörigen, bis jetzt ebenfalls noch nicht vermessenen Germanen Tabelle 1.

	A	B	gilt zwischen [°C]	Q Verd. [cal]	Fp [°C]	Kp (extrapol.) [°C]
CH_3GeH_2Cl	1346,0	6,793	–32 bis +10	6155	–101	+70,9
CH_3GeHCl_2	1729,8	7,357	0 bis +17	7910	–62	+113,2
$(CH_3)_2GeHCl$	1533,6	7,111	0 bis +15	7013	–76	+89,4
CH_3GeH_3	1118,2	7,578	–109 bis –76	5114	–158	–35,1
$(CH_3)_2GeH_2$	1340,4	7,798	–77 bis –45	6130	–149	–0,6

Tabelle 1

Die IR-Spektren enthalten die Absorptionsbanden von CH_3GeH_3 bzw. $(CH_3)_2GeH_2$ ¹⁾ und zusätzlich die für die partiell chlorierten Methylgermane charakteristischen Banden bei 712, 665, 459 und 410 cm^{–1}.

Eingegangen am 4. Januar 1961 [Z 36]

¹⁾ E. R. Lippincott u. M. C. Tobin, J. Amer. chem. Soc. 75, 4141 [1953]; J. W. Straley, C. H. Tindal u. H. H. Nielsen, Physic. Rev. 62, 161 [1942].

Ausschütteln von Anionen mit nichtwässrigen Lösungen von Triphenylzinnhydroxyd

Von Prof. Dr. R. BOCK und P. BURKHARDT

Farwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst, und Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Löst man Triphenylzinn-Verbindungen (z. B. Triphenylzinnchlorid oder -acetat) in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel und schüttelt die Lösung mit wässrigem Alkalihydroxyd, so geht das Anion der Triphenylzinn-Verbindung in die Wasserschicht. Es verbleibt eine Lösung von Triphenylzinnhydroxyd in der organischen Phase. (Als organische Lösungsmittel kommen in Frage: Benzol, CCl_4 , $CHCl_3$, Alkohole, Äther, Ester, Ketone u. a. m., nicht aber Benzin, in welchem Triphenylzinnhydroxyd schwer löslich ist.)

Mit derartigen organischen Triphenylzinnhydroxyd-Lösungen können bestimmte Säuren aus wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden, wobei das Anion der Säure in die organische Schicht geht. Beispiele sind Cl^- , Br^- , J^- , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} , SeO_3^{2-} und zahlreiche organische Säureanionen. Andererseits bleiben NO_3^- und SO_4^{2-} quantitativ in der wässrigen Phase. Man kann daher statt der freien Säuren auch mit HNO_3 oder H_2SO_4 schwach angesäuerte Salzlösungen verwenden.

Dieses Verhalten lässt sich zu Trennungen ausnutzen; so wurde z. B. 1,0 mg Cl^- aus wässrigen Lösungen, die $500\text{ g } (NH_4)_2SO_4$, $500\text{ g } Na_2SO_4$, $500\text{ g } ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ oder $130\text{ g } Uranyl$ sulfat enthielten, durch Ausschütteln mit Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd quantitativ abgetrennt und das Chlorid aus der Benzolphase mit wässriger NaOH wieder entfernt.

Eingegangen am 10. Januar 1961 [Z 39]

Halogenmethyl-aluminiumverbindungen

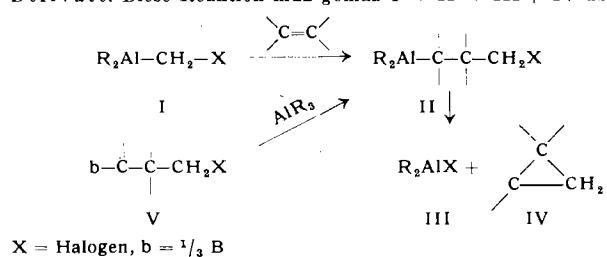
Von Dr. H. HOBERG

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr

Dialkyl-aluminiumhalogenide (III) und Diazomethan, beide gelöst in gesättigten Kohlenwasserstoffen, bilden bei –50 °C unter Entwicklung von Stickstoff Dialkyl-halogenmethyl-aluminium (I). $(C_2H_5)_2Al(CH_2J)$ kann als farblose, feste, schwer lösliche Verbindung in reiner Form isoliert werden. Oberhalb von etwa –10 °C

ersetzen sich die Stoffe unter Entwicklung von Äthylen und etwas Cyclopropan. Die Alkoholyse unterhalb -10°C liefert neben Äthan die entsprechenden Methylhalogenide.

Die Verbindungen I geben mit Olefinen unter gleichzeitiger Rückbildung von Dialkyl-aluminiumhalogeniden Cyclopropan-Derivate. Diese Reaktion muß gemäß $I \rightarrow II \rightarrow III + IV$ über



X = Halogen, b = $\frac{1}{3}$ B

ein wenig beständiges Additionsprodukt, ein 1-Dialkylaluminium-3-halogen-propan (II), nicht über ein freies Methylen („Carben“) verlaufen. Hierfür gibt es folgende Argumente:

1. Die Reaktion tritt schon weit unterhalb der Temperatur der spontanen Zersetzung von I ein.
 2. Sie liefert aus Cyclohexen ausschließlich Norcaran in hoher Ausbeute und nicht daneben auch noch Methylecyclohexene, wie sie bei der Photolyse¹⁾ von Diazomethan in Cyclohexen in erheblichen Mengen entstehen.
 3. Die dem Zwischenprodukt (II) analogen 1-Dialkylbor-3-halogen-propane (V) lassen sich auf anderem Wege herstellen²⁾. Versucht man, sie durch Zusatz von Aluminiumtrialkyl über den spontanen Alkylaustausch an Bor und Aluminium³⁾ in 1-Dialkyl-aluminium-halogen-propan überzuführen, so bilden sich sofort Cyclopropane.

Läßt man (in Abwesenheit von Äther, der die Reaktion in andere Richtung lenkt) Diazomethan in Gegenwart eines löslichen Alkyl-aluminiumhalogenids direkt auf Olefine einwirken, so entstehen in kürzester Zeit Cyclopropane (aus Cyclohexen Norecaran, $K_{p,760} = 116^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4550$ in 83 % Ausb.). Das Aluminiumhalogenid hat dann nur noch den Charakter eines Katalysators. Würde man nur dies wissen, so würde man den Vorgang unzweifelhaft als eine der vielen in den letzten Jahren beschriebenen Carben-Reaktionen deuten.

Aus diesen Beobachtungen folgt auch, daß *L. Al'mashi* und Mitarbeiter⁴⁾ schwerlich die ätherfreien Verbindungen $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ bzw. $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ als Produkt der Reaktion zwischen Aluminiumhalogeniden mit Diazomethan in Äther in Händen gehabt haben dürften. Die von ihnen beschriebenen Stoffe sind vermutlich die Diäthylätherate des Aluminiumchlorids und Aluminiumbromids gewesen, worauf auch die Schmelzpunkte hinweisen.

Eingegangen am 5. Januar 1961 [Z 38]

¹⁾ W. von E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin u. N. Chandhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956]. — ²⁾ R. Köster u. P. Binger, unveröffentl. — ³⁾ R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 [1960]. — ⁴⁾ L. Al'mashi, I. Fel'meri u. A. Gants, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 118, 175 [1958].

Eine cyclische Diazoverbindung

Von den Herren Dr. Ernst Schmitz und Dipl.-Chem. R. Oehme (Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Ost) hat die Redaktion am 11. November 1960 eine Zuschrift mit dem Titel „Eine cyclische Diazoverbindung“ erhalten. Deren entscheidender Befund stimmt mit der vorläufigen Mitteilung von S. R. Paulsen, Essen-Kray: „3,3-Dialkyl-diazacyclopren-(1)“ (Angew. Chem. 72, 781 [1960]) im Heft vom 7. November 1960 überein. E. Schmitz und R. Oehme konnte bei der ohnehin verspäteten Auslieferung der „Angewandten Chemie“ in der DDR die Paulsensche Zuschrift nicht bekannt sein, so daß eine Doppelzitierbarkeit der Entdeckung vorliegt.

Angewandte Chemie, Redaktion.
[Z. 16a]

Berichtigung

In der Zuschrift „Gasförmige Rutheniumoxyde bei hoher Temperatur“ von Prof. Dr. Harald Schäfer, Dipl.-Chem. W. Gerhardt und Dipl.-Chem. A. Tebben, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf., Angew. Chem. 73, 27 [1961], muß es auf Seite 27, rechte Spalte, Zeile 7 von oben „ Ru_3O_8 “ anstelle von „ RuO_4 “ heißen. Der fragliche Satz muß also lauten: „Bei weiterer Temperaturerhöhung (oder Herabsetzung von p_O_2) herrscht schließlich RuO_3 vor.“ [Z 13a]

Versammlungsberichte

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

17. bis 21. Oktober 1960 in Wiesbaden

Aus den Vorträgen:

H. MAIER-LEIBNITZ, München: Kernresonanzfluoreszenz.

Diese Erscheinung wurde 1927 von *W. Kuhn* vorhergesagt, nachdem *L. Meitner* 1925 geklärt hatte, daß die γ -Strahlung radioaktiver Substanzen das Ergebnis von Übergängen zwischen Energiezuständen der beim Zerfall entstehenden Kerne ist. Wenn einer der Zustände der Grundzustand eines in merklicher Menge vorkommenden Atomkernes ist, muß Resonanzfluoreszenz möglich sein, d. h. durch Einstrahlung von Licht wird der angeregte Zustand erreicht und Quantenemission angeregt. Für die Beschreibung eines solchen Vorgangs gelten die von der Lichtoptik her bekannten Gesetze, und man benötigt nur ein Minimum an Information über den strahlenden Atomkern. Die Umkehrung des Prozesses, die Absorption eines Quants im Grundzustand, führt dann zwangsläufig durch Betrachtung eines thermodynamischen Gleichgewichts zu einem Wirkungsquerschnitt für Resonanzabsorption.

Im wesentlichen bestimmt für diese Vorgänge sind die mittlere Lebensdauer eines angeregten Kernzustandes, der Energieabstand Grundzustand-angeregter Zustand und die Halbwertsbreite eines solchen Kernzustandes. Resonanzfluoreszenz und Resonanzabsorption ließen sich jedoch nicht beobachten, weil — wie in den 30er Jahren ja nicht bekannt war — die Lebensdauern von Kernzuständen ungewöhnlich lang sind und damit bei der Kernresonanzfluoreszenz ein Effekt entscheidend wird, der bei Atomen nicht beachtet werden muß: nämlich der Energieverlust des Quants durch den Rückstoß, den es bei seiner Emission dem Kern mitteilt, hinzu kommt dann als Folge der *Doppler-Effekt* durch die Geschwindigkeitskomponente des Atomkernes in Bewegungsrichtung. Rückstoß und *Doppler-Effekt* verursachen eine Verschiebung der Absorptionslinie nach höheren Energien und eine vierfache Vergrößerung der natürlichen Linienbreite.

Ein Effekt ist trotzdem beobachtbar, wenn es gelingt, die dem emittierten Quant verlorengegangene Energie zu kompensieren: u. a. durch künstlichen *Doppler-Effekt* zwischen Strahler und Resonanztreuer, Ausnutzung des Rückstoßes vorhergehender Kernprozesse wie β -Zerfall, γ -Strahlung höherer Energie und Protonen-einfang.

Bei der Verwendung von Festkörpern als Strahler und Absorber tritt ein von Mössbauer gefundener Effekt auf, dergestalt, daß neben dem Doppler-verbreiterten Anteil sowohl in Emission, als auch in Absorption eine unverschobene Linie mit natürlicher Linienbreite gefunden wird. Sie wird als Mössbauer-Linie bezeichnet und stellt den Fall dar, daß die Schwingungsgenergie des Gitters sowohl bei Absorption als auch bei Emission unverändert bleibt und der Rückstoßimpuls nicht vom einzelnen Kern, sondern vom ganzen Kristall aufgenommen wird. Führt man einen künstlichen Doppler-Effekt durch Bewegen des Absorbers (einige cm sec^{-1}) ein, so werden Strahler und Absorber verstimmt und der Resonanzeffekt beseitigt (Mössbauer).

Die Arbeiten zum Mössbauer-Effekt haben inzwischen einen großen Umfang angenommen. Als besonders nützliche Substanz erwies sich dabei ^{57}Fe , das optimale Eigenschaften in Bezug auf Quantenenergie, Lebensdauer des angeregten Zustandes, Linienbreite usw. besitzt. Es ist damit Pound und Rebka gelungen, im Laboratorium zum ersten Mal einwandfrei die Änderung der Quantenenergie im Schwerefeld zu messen. Auf einem Weg von 30 m aufwärts vergrößert sich die Wellenlänge um den Faktor $1 + (5.13 \pm 0.51) \cdot 10^{-15}$. Weiter gelang es zum erstenmal Hyperfeinstrukturaufspaltung bei γ -Linien zu beobachten, die auf die verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Kerns im magnetischen oder elektrischen Feld seiner Hülle zurückzuführen ist. Solche Aufspaltungsmessungen sind zusammen mit der Methode der paramagnetischen Resonanz von Interesse für die Kenntnis der Felder in Festkörpern.