

[VB 427]

[VB 420]

[VB 404]

sind vor allem auf die amorphen Bereiche beschränkt, so daß auch Lösungsmittel, Farbstoffe und Quellmittel dort zuerst wirksam werden.

2. Kristalline Bereiche wirken festigkeitserhöhend, sie zeichnen sich durch Steifheit und Sprödigkeit aus, besitzen größere Schallgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Dipolorientierung ist in diesen Teilen behindert. Es tritt Doppelbrechung auf.

3. Der orientierte makromolekulare Körper ist kaum dehnbar, besitzt größere Festigkeit in Richtung der Molekülachsen und eine Anisotropie der wichtigsten Eigenschaften, z. B. Elastizität, Schallgeschwindigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Doppelbrechung und dielektrisches Verhalten.

## Rundschau

Die Struktur des Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbons,  $C_7H_8Mo(CO)_3$ , klärten J. D. Dunitz und P. Pauling röntgenstrukturanalytisch auf. Die sechs C-Atome des konjugierten Triensystems liegen annähernd in einer Ebene, C1, C3, C4 und C6 befinden sich etwas oberhalb, C2 und C5 etwas unterhalb der Ebene. Die Methylengruppe (C7) ist nach außen abgespreizt. Die Ringgeometrie zeigt keine Tendenz in Richtung auf eine norcaradien-artige Struktur. Aus IR-Messungen ist zu schließen, daß diese Anordnung im wesentlichen auch für das freie Cycloheptatrien selbst zutrifft. Die Bindungslängen Mo-C1 bis Mo-C6 liegen zwischen 2,311 und 2,465 Å, Mo-C7 = 2,958 Å. Die Carbonylgruppen mit Bindungslängen Mo-C = 1,950 bis 1,986 Å liegen dem Ring gegenüber und weisen annähernd trigonale Symmetrie bezüglich einer Achse durch das Mo-Atom auf. (Helv. chim. Acta 43, 2188 [1960]). —Ko. (Rd 576)

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Cobalt(III)-Komplexen beschreiben H. F. Bauer und W. C. Drinkard. Ausgangspunkt ist eine neue Zwischenverbindung  $Na_3[Co(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$  (oder  $Na_3[Co(HCO_3)_3(OH)_3]$ ) (I), die aus Cobalt(II)-Salzen mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxyd und Natriumhydrogencarbonat hergestellt wird (20 °C, Ausb. 92 %). I, Natriumtriscarbonato-cobaltat(III)-trihydrat, ist eine stabile Verbindung, die bei der Herstellung aus wäßriger Lösung ausfällt und unter milden Bedingungen umgesetzt werden kann. Einzuführende Liganden können in der Säureform oder unter Zugabe von Salpeter- oder Perchlorsäure eingesetzt werden, wobei Kohlendioxyd entweicht. Da die entstehenden Komplexe Co(III) bereits enthalten und nicht mehr oxidiert werden müssen, sind auch oxydationsempfindliche Liganden wie o-Aminophenol, Mercaptoessigsäure oder Äthylen-dimercaptan geeignet. Zur Bereitung des bisher unbekannten Natrium-trismercaptopacetato-cobaltats (III) werden Mercaptoessigsäure und I im Verhältnis 3:1 unter Rühren in wäßriger Lösung vereinigt und 30 min auf dem Dampfbad erhitzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wird in 95 % Ausbeute isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 82, 5031 [1960]). —Se. (Rd 568)

Eine direkte Synthese von Difluoramin beschreiben J. P. Freeman, A. Kennedy und C. B. Brown. Tetrafluorhydrazin  $N_2F_4$  wird mit Thiophenol in einem evakuierten Gefäß bei 20 °C und 50 °C umgesetzt, nach 4 h das Reaktionsprodukt bei -128 °C aufgefroren und von derselben Temperatur unter Vorschaltung einer weiteren Kühlfalle von -128 °C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das nach

$N_2F_4 + 2 C_6H_5SH \rightarrow 2 NHF_2 + (C_6H_5S)_2$   
entstehende Difluoramin wird in 99 % Reinheit mit 74 % Ausb. isoliert. Die Reaktion ist auch mit  $AsH_3$  bei 50 °C ausführbar (52 % Ausb.).  $NF_3$  reagiert bis 175 °C nicht mit Arsin. Die Autoren warnen vor Explosionen beim Öffnen von gekühlten Fallen mit  $NHF_2$  beim Zutritt von Luft und Erwärmen auf Raumtemperatur. (J. Amer. chem. Soc. 82, 5304 [1960]). —Se. (Rd 561)

Symmetrisch substituierte Digermane erhält man nach W. Metlesies und H. Zeiss aus Phenylgermanium-bromiden und Lithium-amalgam. Tribrom-phenylgerman liefert so sym-Tetrabrom-diphenyl-digerman (I), Fp 113 bis 117 °C, Ausb. 20 %. Dibrom-diphenylgerman ergab sym-Dibrom-tetraphenyl-digerman (II), Fp 167 bis 169 °C, Ausb. 60 %. I entstand auch, wenn man Trichlor-phenylgerman mit Kalium in Toluol oder mit Lithium-amalgam behandelte und das entstehende sauerstoff-haltige Phenylgerman-Polymere bromierte. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3321 [1960]). —Ko. (Rd 550)

Einen Ring aus sechs Silolium-Atomen enthält nach H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie und H. J. S. Winkler das Dodekaphenyl-cyclohexasilan  $Si_6(C_6H_5)_6$ . Es entsteht neben Oktaphenyl-cyclotetrasilan aus Diphenyl-dichlorsilan und Natrium oder Li-

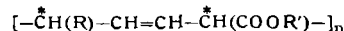
thium. Der Einfluß der Struktur auf Wärmeleitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit wurde untersucht und röntgenographisch die Kristallinität ermittelt<sup>1)</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit steigt bei der Verstreckung auf etwa das 4-fache an, was auch für die Schallgeschwindigkeit gilt. Bei der Verstreckung tritt eine Entknäuelung auf, die ein kurzes Aufreißen von Hauptvalenzen verlangt, wobei anzunehmen ist, daß nach dem Durchtritt eines Moleküls die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht. [VB 419]

<sup>1)</sup> G. Matthäi, Plaste Kautschuk 3, 136 [1956]; P. Jung, ebenda 4, 343 [1957]; H. Tautz, Exper. Techn. Physik 7, 1 [1959]; J. Nitel, ebenda 7, 14 [1959].

thium. Mit Lithium in Tetrahydrofuran wird der Ring zu 1,6-Dilithium-dodekaphenyl-hexasilan aufgespalten. Mit Brom entsteht, gleichfalls unter Ringspaltung, 1,6-Dibrom-dodekaphenyl-hexasilan, Fp 204–206 °C. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 23, 5). —Ko. (Rd 582)

Aktiven Wasserstoff bestimmt mikroanalytisch J. A. Giles durch Isotopenaustausch mit tritiiertem Äthanol. Man versetzt die Probe mit einem großen Überschuß an  $C_2H_5OT$ , so daß sie die gleiche Tritium-Aktivität pro Äquivalent wie der Äthylalkohol annimmt, gibt Toluol zu und dampft das Äthanol bei einer Badtemperatur von 170 °C rasch über eine kurze Kolonne ab. Nach Zugabe eines Szintillationsreagens bestimmt man die Aktivität in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer. Das Verfahren eignet sich besonders für Fälle, in denen gasvolumetrische Methoden wegen unvollständiger Umsetzung oder Nebenreaktionen ungenaue Werte liefern. (Analytic. Chem. 32, 1716 [1960]). —Ko. (Rd 549)

Trifaktische Polymere, d. h. Polymere mit drei Graden stereischer Ordnung in der Hauptkette, erhält man bei der stereospezifischen anionischen Polymerisation der Sorbinsäureester ( $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOR$ ) und der  $\beta$ -Styryl-acrylate ( $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-COOR$ ), wie G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Peraido, M. Donati und P. Ganis gefunden haben. Die Polymerketten besitzen die Struktur



Die drei Grade stereischer Ordnung werden von den beiden optisch aktiven Kohlenstoffatomen sowie durch die verbleibende Doppelbindung, die trans-Struktur besitzt, hervorgerufen. Die Polymeren sind hochgradig kristallin und besitzen di-isotaktische Struktur. Die Produkte sind pulvrig oder fasrig, thermoplastisch und haben hohe Schmelztemperaturen (Polysorbinsäure-methylester 210 °C, Polysorbinsäure-äthylester 175 °C, Polysorbinsäure-butylester 145 °C, Poly- $\beta$ -styryl-acrylsäure-methylester ~ 250 °C). (Chim. e Ind. 42, 1361 [1960]). —D'A. (Rd 569)

Die asymmetrische Synthese isotaktischer Polymerer aus Monomeren, die kein optisches Aktivitätszentrum enthalten, wird von G. Natta, M. Farina, M. Donati und M. Peraido beschrieben. Diese Synthese, die interessante Rückschlüsse auf den Aufbau der natürlichen optisch aktiven Polymeren, wie Eiweißstoffe u. a., zuläßt, gelingt durch Anwendung eines optisch aktiven Katalysators (metallorganische Verbindung) bei der stereospezifischen anionischen Polymerisation der Sorbinsäureester. Das Polymethylsorbit zeigt in Chloroform die Drehung  $[\alpha]_D^{25} = -3,1^\circ$ , entsprechend  $[M]_D^{25} = -3,9^\circ$ . Diese Drehung ist um Zehnerpotenzen größer als die durch die optisch aktiven, aus dem Katalysator stammenden Endgruppen hervorgerufene. Die optische Aktivität ist zeitkonstant; sie wird daher nicht durch Spiralisierung der Polymerkette hervorgerufen, sondern durch asymmetrische Kohlenstoffatome der Hauptkette. (Chim. e Ind. 42, 1363 [1960]). —D'A. (Rd 570)

Die Strukturen von  $CH_4$  und  $CD_4$  bestimmten aus Elektronenbeugungsaufnahmen K. Kuchitsu, L. S. Bartell und R. J. deNui. Bisher bestanden wegen der weiten und asymmetrischen Schwingungen der H-Atome einige Unsicherheiten. Es ergaben sich die mittleren Abstände  $\bar{r}_g(C-H) = 1,1070$  Å,  $\bar{r}_g(H-H) = 1,811$  Å,  $\bar{r}_g(C-D) = 1,1023$  Å,  $\bar{r}_g(D-D) = 1,805$  Å mit den mittleren Amplituden  $I(C-H) = 0,0760$  Å,  $I(H-H) = 0,121$  Å,  $I(C-D) = 0,0660$  Å,  $I(D-D) = 0,104$  Å in guter Übereinstimmung mit den spektroskopisch ermittelten Werten. Mit dem aus theoretischen Überlegungen über Molekülschwingungen abgeleiteten Wert  $\bar{r}_g-r_e = 0,0216$  Å (C-H) bzw.  $0,0161$  Å (C-D) wurde aus den Meßwerten der Gleichgewichtsabstände  $r_e(C-H) = 1,0854$  Å bzw.  $r_e(C-D) = 1,0862$  Å in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Werten (1,0852 bzw. 1,0847 Å) berechnet. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York, 1960, 138). —Hoe. (Rd 511)