

Knoblauch riechende Thia-cyclobutanon-(3) (I) nahezu quantitativ anfällt: weiße Kristalle (Fp 62–63 °C, aus Petroläther), die sehr leicht sublimieren und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind.

Charakterisiert wurde I außer durch Analyse und Spektren (Carbonyl-Bande bei 1780 cm⁻¹ in KBr) über das 2,4-Dinitrophenylhydrazen (Fp 175–176 °C) und durch Reduktion mit NaBH₄ in Methanol-Wasser, wobei Thiaeyclobutanol-(3) (III)³ entstand.

Eingegangen am 13. Juli 1961 [Z 114]

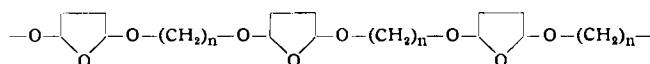
¹⁾ Wird anderenorts nicht mehr veröffentlicht. — 2. Mitteil. über Schwefel-Heterocyclen; 1. Mitteil.: R. Mayer u. U. Kubasch, Angew. Chem. 73, 220 [1961]. — ²⁾ Nach N. D. Prjanischnikow, W. A. Leonowitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1866 [1935]. — ³⁾ B. Sjöberg, Svensk kem. Tidskr. 50, 250 [1938]; D. C. Dittmer u. M. E. Christy, J. org. Chemistry 26, 1324 [1961].

Monomere der Furanidin-Reihe

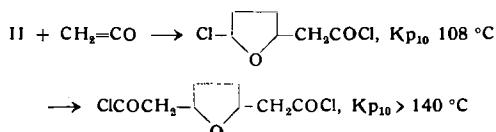
Von Ing. M. KRATOCHVÍL

Militärakademie A. Zápotocký, Brünn, ČSSR

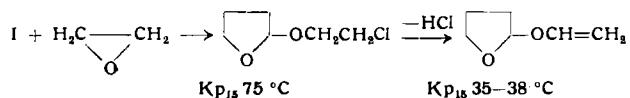
Die Chlor-tetrahydrofurane^{1–3)} (2-Chlor-tetrahydrofuran, I; 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran, II; 2,3,5-Trichlor-tetrahydrofuran, III; 2,3,4,5-Tetrachlor-tetrahydrofuran, IV) können zu hochmolekularen Stoffen umgesetzt werden. So geben α,α' -Dichlor-tetrahydrofurane mit Diolen Polyäther³⁾.



Wir haben z. B. auch II mit Keten umgesetzt³⁾:



Die aus II–IV erhältlichen 2,5-Dihydroxy-Verbindungen können vielfältig kondensiert werden. Interessante Monomere wurden durch Dehydrochlorierung der aus I und 1,2-Epoxyden entstandenen Verbindung erhalten.



Durch Öffnung des Furanidin-Ringes lassen sich nicht nur diese neuen Vinyl-tetrahydrofuryläther, sondern auch die Chlorfurandine selbst kationisch polymerisieren. Einige der erhaltenen Hochmolekularen haben Halbleitereigenschaften³⁾.

Eingegangen am 8. Mai 1961 [Z 116]

¹⁾ H. Gross, Angew. Chem. 72, 268 [1960]. — ²⁾ M. Kratochvíl u. J. Horák, Collect. Czech. Chem. Comm., im Druck. — ³⁾ Tschechoslow. Pat. angemeldet.

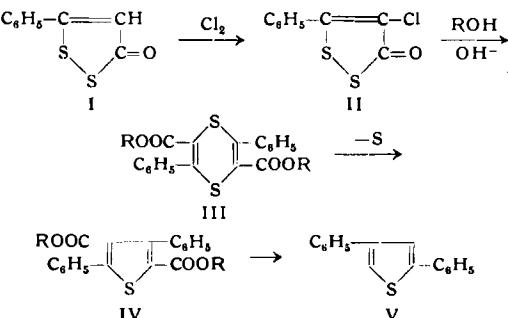
Die alkalische Spaltung des 1,2-Dithia-cyclopentenon-(5)-Rings

Von Dr. F. BOBERG¹⁾

Institut für Erdölorschung Hannover

3-Phenyl-1,2-dithia-cyclopentenon-(5) (I) kann mit Chlor oder Sulfurylchlorid zum 3-Phenyl-4-chlor-1,2-dithia-cyclopentenon-(5) (II), Fp 62 °C, chloriert werden. Neben der Substitution tritt Chlorolyse ein, die zu chlorierten Zimtsäurechloriden führt.

In alkalisch-alkoholischem Medium geht II unter milden Bedingungen in 1,4-Dithia-cyclohexadien-Derivate (III) über (III, R = CH₃: Zers. 151–153 °C; R = C₂H₅: Zers. 99–105 °C).



Die Konstitution der Verbindungen III folgt u.a. aus der thermischen Umwandlung in die Thiophen-Derivate IV (R = CH₃: Fp 94 °C; R = C₂H₅: Fp 68 °C), die glatt unter Abspaltung von elementarem Schwefel abläuft. Die 2,4-Diphenyl-thiophen-dicarbonsäureester IV lassen sich über die Dicarbonsäure (Fp um 240 °C) in 2,4-Diphenyl-thiophen (V) überführen.

Für die Bildung von III aus II nehmen wir einen ähnlichen Reaktionsverlauf an, wie ihn Lüttringhaus und Clewe²⁾ für den alkaliisch-oxydativen Abbau der Trithione formuliert haben.

Eingegangen am 17. Juli 1961 [Z 118]

¹⁾ 2. Mitteil. über 1,2-Dithia-cyclopentene. 1. Mitteil.: F. Boberg, Angew. Chem. 72, 629 [1960]. — ²⁾ A. Lüttringhaus u. W. Clewe, Liebigs Ann. Chem. 575, 112 [1952].

Photolyse von Blei(IV)-acetat

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN und R. EDENS

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Institut für Chemie

Bei Glykolen, die nur langsam von Blei(IV)-acetat gespalten werden, haben wir bei langen Reaktionszeiten häufig einen größeren Verbrauch an Blei(IV)-acetat feststellen können, als der stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Eine der Ursachen dieses Mehrverbrauchs ist die leichte photochemische Zersetzung von Blei(IV)-acetat-Lösungen schon im Tageslicht. Beim Bestrahlen einer Lösung von Blei(IV)-acetat in Eisessig mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erfolgt eine beträchtliche Gasentwicklung; die Hauptmenge des Gases besteht aus CO₂ und Äthan. Weiter ließ sich Bernsteinsäure isolieren. Die Bildung von Acetylglykolsäure konnten wir nicht feststellen.

Bestrahlt man eine Lösung von Blei(IV)-acetat in Benzol, so entstehen Toluol, Benzylacetat und wenig Dibenzyl. Mit Toluol reagiert Blei(IV)-acetat im Licht zu Benzylacetat, Dibenzyl und Xylool. Cyclohexen reagiert zu Cyclohexenylacetat und Dicyclohexenyl, daneben entsteht etwas 1,2-Diacetoxy-cyclohexan. Aus Aceton entstehen mit Blei(IV)-acetat im Licht Acetonylacetone und Acetoxy-aceton.

Alle Reaktionen sprechen dafür, daß bei der Photolyse von Blei(IV)-acetat eine Spaltung in Blei(II)-acetat und Acetoxy-Radikale stattfindet. Daraus erklärt sich auch der Unterschied im reaktiven Verhalten des Blei(IV)-acetats bei der Thermolyse und der Photolyse.

Blei(IV)-propionat und -benzoat verhalten sich analog. Die Photolyse von Blei(IV)-benzoat in Benzol ergibt Diphenyl.

Eingegangen am 26. Juli 1961 [Z 119]

Über Technetiumcarbonyl

Von Prof. Dr. W. HIEBER und Dipl.-Chem. C. HERGET

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Zur Untersuchung der Bildungsweisen des bisher unbekannten Technetiumcarbonyls wurden zunächst radiochemische Modellsversuche unter Verwendung des in seinen Eigenschaften dem Technetium weitgehend verwandten Rheniums als Träger durchgeführt. Rheniumcarbonyl wurde nach¹⁾ über das Heptoxyd dargestellt.

Durch Bestrahlung von Ammonium - para - molybdat (NH₄)₂Mo₂O₁₄ · 4H₂O mit thermischen Neutronen im Forschungsreaktor der T.H. München wurde das Nuklid ⁹⁸Mo erzeugt, das durch β -Zerfall in ^{98m}Tc übergeht. Letzteres wurde wegen seiner bequemen Nachweisbarkeit als Tracerzusatz verwendet. In Anlehnung an die von G. E. Boyd²⁾ ausgearbeitete Methode zur Trennung von Molybdän und Technetium wurde das ^{98m}Tc durch Destillation aus der in einem Gemisch von HClO₄, H₃PO₄ und H₂O gelösten Bestrahlungsprobe gewonnen. Das Technetium geht dabei als HTcO₄ mit der Perchlorsäurefraktion über.

Jeweils etwa 10 μ C Technetium wurden zu einer Lösung von je 1,00 g (3,45 mMol) KReO₄ in 4 n H₂SO₄ gegeben und wie üblich Re₂S₇ mit Tc₂S₇ gefällt^{2,3)}. Diese Sulfide wurden bei 200 °C im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend bei 400 °C im trockenen Sauerstoffstrom zum Gemisch von gelbem Re₂O₇ neben nicht sublimierbarem, farblosem ReO₄ und Spuren von blauschwarzem ReO₃ oxydiert. Die Oxyde wurden in einem kupferverkleideten Autoklaven zur Ermittlung der optimalen Bedingungen der Hochdruckreaktion unter einem Druck von 175 bis 260 atm CO (25 °C) 12 Stunden auf 200 bis 300 °C erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Petroläther eluiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand bei 0,1 mm Hg und 60–80 °C sublimiert. Das farblose, feinkristalline, als Rheniumcarbonyl identifizierte Sublimat zeigte