

Über die technische Gewinnung von metallischem Plutonium berichten S. W. Mainland, A. Orth, E. L. Field und J. H. Radke. Die Handhabung des Plutoniums ist nicht so schwierig wie die zahlreicher anderer radioaktiver Elemente; Pu-239 hat eine Halbwertszeit von 24000 Jahren und zerfällt unter Aussendung von α -Teilchen mit geringer Durchdringungskraft. Nach Entfernen der übrigen Spaltprodukte sind die nachfolgenden Operationen mit Plutonium ohne Strahlenschutzmaßnahmen möglich. Wichtig ist, daß eine Berührung vermieden wird, weil vom Körper absorbiertes Plutonium sehr toxisch ist. Ferner muß natürlich stets mit Plutonium-Mengen unterhalb der kritischen Masse gearbeitet werden. Die Verfasser berichten über Erfahrungen, die in der Plutoniumanlage am Savannah-River gewonnen wurden. Hier sind fünf Reaktoren in Betrieb, die mit natürlichem Uran und schwerem Wasser als Moderator betrieben werden. Als Ausgangsprodukt für die Plutonium-Fabrik dient eine Plutonium-Lösung aus der Lösungsmittel-extraktion mit ca. 0,2–1,2 g/l III-wertigem Pu. Zur Abtrennung von Verunreinigungen sowie zur Aufkonzentrierung wird ein Ionenaustauscher-Prozeß mit Dowex 50 W benutzt. Beim Eluieren mit 0,25 m H_2SO_4 wird ein Eluat mit ca. 50–70 g/l Pu gewonnen. Man fällt mit 50-proz. H_2O_2 im Überschuß, wobei eine Konzentration an H_2O_2 in der Lösung von 4 Mol/l erreicht wird. Nach Abfiltrieren eines Peroxydes des IV-wertigen Pu wird das im Filterkuchen noch enthaltene H_2O_2 durch Erwärmen auf 50–90°C zerstört und das trockene Peroxyd im HF-Strom bei 600°C in PuF_4 übergeführt. Dieses wird dann mit metallischem Calcium in Tieglern aus Magnesiumoxyd bei 1400°C zum metallischen Pu reduziert. (Ind. Engng. Chem. 53, 685 [1961]). — Ost. (Rd 940)

Die Eigenschaften von metallischem Americium bestimmte D. B. McWhan jr. Zur Darstellung wurde AmF_3 mit Lithium im Ta-Tiegel reduziert, wobei das bei der Reduktion gebildete LiF_3 verflüchtigt wird und Am als kompakter Regulus zurückbleibt. Die günstigste Reduktionstemperatur ist ca. 1100°C; oberhalb dieser Temperatur benetzt das geschmolzene Am den Tiegel, unterhalb derselben verflüchtigen sich nicht alle Verunreinigungen. Bei einer weiteren Reduktionsmethode wird Am_2O_3 mit Lanthan-Metall umgesetzt, wobei das Am verflüchtigt und auf einem Ta-Finger aufgefangen wird. Das durch Li-Reduktion von AmF_3 hergestellte Metall kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung mit $a = 3,4681 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ und $c = 11,240 \pm 0,005 \text{ \AA}$ bei 20°C in der La-Struktur ($P6_3/mmc$) mit den Atompositionen 000; $00\frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ und besitzt die Dichte $13,671 \pm 0,005 \text{ g cm}^{-3}$. Das durch La-Reduktion aus Am_2O_3 gewonnene Metall ist kubisch-flächenzentriert mit $a = 4,895 \pm 0,005 \text{ \AA}$ und hat die (röntgenographische) Dichte $\rho = 13,65 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$ bei 20°C. Der Atomradius beträgt 1,730 Å. Am-Metall schmilzt bei $995 \pm 4^\circ\text{C}$. Für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde erhalten: $\alpha_a = (7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ und $\alpha_c = (6,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. (Dissertation McWhan, Report UCRL-9695 [1961]). — We. (Rd 925)

Einige Eigenschaften des Technetiumhexafluorids haben J. G. Malm und H. Selig bestimmt. TcF_6 (Fp 37°C) besitzt zwei allotrope Modifikationen, die sich bei $-5,3^\circ\text{C}$ ineinander umwandeln. Der Dampfdruck von TcF_6 wurde über einen weiten Bereich gemessen. Für die Tieftemperaturmodifikation entspricht er im Bereich $-16,32^\circ\text{C}$ bis $-5,3^\circ\text{C}$ der Gleichung

$$\lg p = \frac{-3934,5135}{T} - 13,993852 \lg T + 50,291712$$

Die feste Hochtemperaturmodifikation besitzt im Bereich $-5,3^\circ\text{C}$ bis $+37,0^\circ\text{C}$ die folgende Dampfdruckgleichung

$$\lg p = \frac{-2150,2726}{T} - 2,0808194 \lg T + 14,711272$$

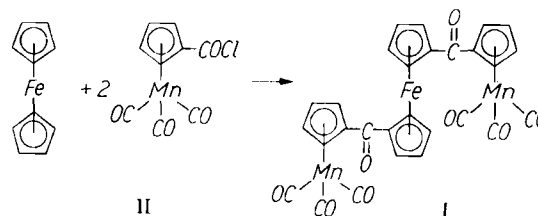
und für geschmolzenes TcF_6 gilt im Bereich $37,0^\circ\text{C}$ bis $51,67^\circ\text{C}$ die Gleichung

$$\lg p = \frac{-2695,1333}{T} - 7,8966927 \lg T + 30,959235$$

TcF_6 läßt sich nicht zum TcF_8 weiterfluorieren. (Amer. chem. Soc. Meeting Chicago, 3.–8. Sept. 1961). — We. (Rd 941)

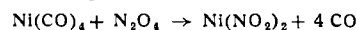
1.3.5.7-Tetrachlor-1.3.5.7-tetrasila-adamantan (I) fanden A. L. Smith und H. A. Clark unter den Produkten einer Hochdruckreaktion zwischen $SiCl_4$ und $(CH_3)_3SiCl$ in Gegenwart von $AlCl_3$, bei welcher zwischenzeitliche Überhitzung eingetreten war. Die Ausbeute an (unreinem) I, weiße, sublimierbare, tafelige Kristalle, betrug 0,1%. Die Struktur wurde durch das IR- und das Protonenresonanzspektrum bewiesen. Die Si-Cl-Bindung in I ist gegen Hydrolyse überaus stabil. Auch die Methylierung mit Methylmagnesiumbromid mißlang. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3345 [1961]). — Ko. (Rd 957)

Ein Trimetalloccen-Derivat, x,y-Bis-(cyclopentadienyl-mangantricarbonyl-formyl)-ferrocen (I), stellten M. Cais und M. Feldkimer dar. Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl-carbonsäurechlorid (II) liefert mit Ferrocen unter Friedel-Crafts-Bedingungen I neben dem einfach substituierten Ferrocen-Derivat III. I, purpurrote



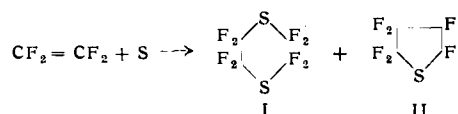
Kristalle vom Fp 230–232°C, entsteht in hoher Ausbeute, wenn man III mit II unter Friedel-Crafts-Bedingungen umsetzt. (Tetrahedron Letters 1961, 440). — Ko. (Rd 953)

Über die Synthese von Nitriten der Übergangsmetalle berichten C. C. Addison, B. F. G. Johnson, N. Logan und A. Wojcicki. Nitrite der Übergangsmetalle sind durch direkte Reaktion eines Metallecarbonyls mit N_2O_4 in der Gasphase erhältlich:



Beim Mischen der gasförmigen Komponenten bei Raumtemperatur werden alle CO-Gruppen ersetzt, wobei sich ein Rauch bildet, der sich als blaßgrüner Niederschlag von reinem Ni-Nitrit absetzt. Die wäßrige Lösung zeigt λ_{\max} 357 m μ . Nitrat entsteht nicht. Ni-Nitrit ist bis 260°C in Ar-Atmosphäre stabil und zersetzt sich im Vakuum bei 220°C. Das IR-Spektrum der festen Verbindung zeigt NO_2 -Banden, daneben für R- NO_2 und Me-O-N=O charakteristische. Letztere verschwinden bei Lagerung an der Luft. (Proc. Chem. Soc. 1961, 306). — Ma. (Rd 929)

Synthese und Eigenschaften von Octafluor-dithian beschreiben G. Krespan und H. Boden. Das Dithian I wurde zuerst aus Tetrafluoräthylen und Schwefel bei 150–300°C mit Jod als Katalysator unter Druck erhalten, wobei als Nebenprodukt Octafluor-thiolan (II) entstand. Mit Phosphor oder Selen anstelle von Schwefel wurden die analogen 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen gebildet.



Wird die Synthese in CS_2 als inertem Lösungsmittel vorgenommen, so ist kein Katalysator erforderlich, und der Umsatz zu I beträgt 75%. Die Synthese ist wahrscheinlich eine freie Radikalreaktion, ausgelöst durch die Einwirkung des S-Radikals auf Tetrafluoräthylen. Octafluor-1,4-dithian ist eine bemerkenswert stabile Flüssigkeit, Kp 81,5°C, die bis 200°C unverändert bleibt und von heißer wäßriger NaOH, HNO_3 oder H_2SO_4 nicht angegriffen wird. I zeigt ungewöhnliche Resistenz gegen freie Radikale und besitzt hervorragende dielektrische Eigenschaften. (140. Meeting Amer. chem. Soc., 1961, 8M). — Ma. (Rd 928)

Kristalline, alternierende Äthylen-Buten-(2)-Copolymere erhielten G. Natta, G. Dall'Asta et al. bei der Copolymerisation von cis- oder trans-Buten-(2) und Äthylen, wenn die Äthylen-Konzentration niedrig gehalten wurde. Als Katalysatoren dienten metallorganische Katalysatoren vom Typ VCl_4/AlR_3 . Die alternierende Struktur wurde IR-spektroskopisch bewiesen. Nach Fraktionieren mit Lösungsmitteln wurden Fraktionen erhalten, die ein charakteristisches Röntgendiagramm zeigten. Die Identitätsperiode längs der Kettenachse beträgt für ein Äthylen-cis-Buten-(2)-Copolymer 9,15 Å. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3343 [1961]). — Ko. (Rd 956)

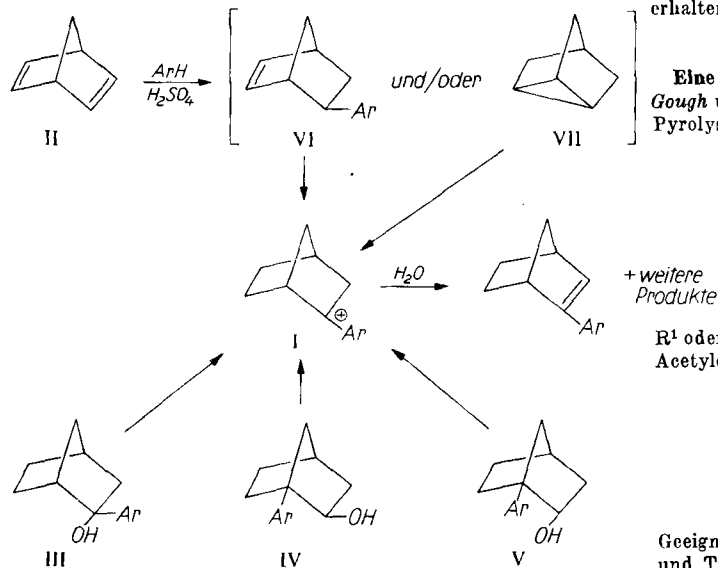
Die Struktur isotaktischer Polyaldehyde wurde von G. Natta, P. Corradini und I. W. Bassi untersucht. Man erhielt nach einem anionisch-koordinativen Mechanismus in einer Tieftemperatur-Polymerisation kristalline Polymere aus Acetaldehyd, Propionaldehyd und n-Butyraldehyd mit isotaktischer Struktur bei Verwendung stereospezifischer metallorganischer Katalysatoren. Die Struktur wurde durch Röntgenuntersuchungen aufgeklärt; die Ergebnisse gestatten die Beschreibung der Konformation der Polymerkette und der Kristallstruktur der Polyacetale. Im Kristallgitter sind die Polymerketten dieser Polyaldehyde in Form quaternärer Wendeln mit einer Identitätsperiode von 4,8 Å, und

die Makromolekeln entsprechend der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ angeordnet. Jede dieser vierfachen Wendelachsen in der Elementarzelle kann mit antiklinen isomorphen Makromolekülen in statistischer Vikarianz umgeben sein. (J. Polymer. Sci. 51, 505 [1961]). —Do. (Rd 958)

Über die stereospezifische Polymerisation von 2-Vinylpyridin berichten G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta und F. Bernardini. Man erhält bei der Verwendung metallorganischer Verbindungen des Magnesiums oder Berylliums, oder mit Amid-Verbindungen des Magnesiums, Berylliums oder Aluminiums aceton-unlösliche, stereospezifische, kristallisierbare Polymere aus 2-Vinylpyridin, während die Polymerisation von 4-Vinylpyridin unter den gleichen Bedingungen nur amorphe, nichtkristallisierbare Substanzen ergibt. Das systematische Studium dieser Reaktion, wobei besonders der Einfluß des Verhältnisses von Monomer zu Katalysator, die Temperatur, die Polymerisationsdauer und die Natur der an das Magnesium gebundenen Substituenten berücksichtigt wurden, ergab, daß die Polymerisation unter den gewählten Bedingungen nach einem anionisch-koordinativen Mechanismus verläuft. IR-Untersuchungen zeigten weiterhin, daß zumindest bei einem Teil der Makromoleküle die organischen Gruppen des metallorganischen Katalysators als Endgruppen eingebaut werden, die auch für die Stereospezifität der Polymerisation verantwortlich sind. Verwendet man nämlich organische Lewis-Basen im Katalysatorsystem, so verschwindet die Stereospezifität u. U. vollständig. (J. Polymer. Sci. 51, 487 [1961]). —Do. (Rd 959)

Über neue Katalysatoren zur Polymerisation von Propylenoxyd berichten S. Kambara, M. Hatano und K. Sakaguchi. Da bei den bis jetzt als Katalysatoren verwendeten Metallhalogeniden oder Metallalkoxyden nur Polymere erhalten werden, die eine Grenzviskosität von höchstens 5 besitzen, weil das Kettenwachstum durch Cl- oder OR-Übertragung unterbrochen wird, versuchte man die Koordinationspolymerisation von Propylenoxyd durch Katalysatorsysteme einzuleiten, die mit solchen Anionen nur schwer reagieren. Metalle der Untergruppe A der Gruppen IV bis VIII des Periodensystems in Form der Chelat-Komplexe wurden mit reduzierenden Verbindungen wie Aluminiumtriäthyl kombiniert und deren katalytische Wirksamkeit studiert. Als chelatbildende Liganden wurden Acetylaceton und Oxyacetylaceton verwendet. Die erhaltenen Komplexe zeigten sich katalytisch sehr wirksam und man erhielt Polypropylenoxyde hoher Kristallinität und hohen Molekulargewichts. Die besten Ergebnisse liefert die binäre Mischung aus Tris(2,4-pentandion)-kobalt und Aluminiumtriäthyl. Die Polymerenausbeute und das Molekulargewicht der Polypropylenoxyde sind stark abhängig vom molaren Verhältnis der beiden Katalysatorkomponenten. Ein Überschuß von Aluminiumtriäthyl erhöht die Ausbeute, während das Molgewicht bei einem molaren Verhältnis von Al:Co $> 3:1$ sehr schnell wieder abnimmt. (J. Polymer. Sci. 51, 76 [1961]). —Do. (Rd 926)

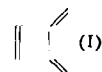
Arylnorbornyl-Kationen vom Typ I entstehen aus Bicycloheptadien (II) und aromatischen Verbindungen in 97-proz. Schwefelsäure, fanden N. C. Deno, P. von R. Schleyer und D. C. Kleinfelder. Diese Ionen sind identisch mit den Kationen, die man durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf 2-Aryl- (III) und 1-Arylnorbornane (IV bzw. V) erhält. Sie entstehen aus III direkt, aus IV und V durch Wagner-Meerwein-Umlagerung und aus II durch aromati-



sehe Alkylierung zu VI und/oder VII und nachfolgende Protonierung und 6 \rightarrow 2-Hydrid-Verschiebung. Bei Zugabe von Wasser bilden sich Arylkohlenwasserstoffe; als Hauptprodukt wurde im Falle der p-Anisyl-Verbindung 2-p-Anisyl-norbornen identifiziert. (Tetrahedron Letters 1961, 414). —Ko. (Rd 955)

Lithium-N-Dihydropyridylaluminiumhydrid, ein selektiv reduzierendes Agens für hoch elektrophile Carbonyl-Verbindungen ist von P. T. Lansbury und J. O. Peterson dargestellt worden. Das Lithium-N-Dihydropyridylalanat (I) entsteht beim Vereinigen von Pyridin und $LiAlH_4$ und kann in Form schwach gelber Kristalle aus konz. Pyridin-Lösung isoliert werden. I ist ein selektives Reduktionsmittel und reduziert z. B. mühelos Benzophenon, 2,4-Dichlor-benzophenon und Hexachloracetone zu den Carbinolen, während 1-Naphtoesäure und deren Methylester mit I nicht reduzierbar sind. Die selektive Reaktion von I kann zur Reduktion von Ketogruppen in polyfunktionellen Verbindungen dienen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3537 [1961]). —De. (Rd 952)

3,4-Dimethylenecyclobuten, ein cyclisches Isomeres des Benzols wurde von A. T. Blomquist und P. M. Maittis synthetisiert. 3,4-Dimethylenecyclobuten (I), eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit stark olefinischem Geruch, Kp $51^\circ C$, wurde mit ca. 1 %

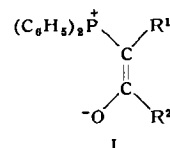


Ausbeute bei der unter N_2 ausgeführten thermischen Zersetzung von 3,4-Bis(dimethylaminomethyl)-cyclobuten-bismetholhydroxyd (dargestellt aus 3,4-Dibromcyclobuten-1,2-dicarbonsäure) erhalten. I hat Maxima bei 248 ($\log \epsilon 4,3$) und 211,5 m μ ($\log \epsilon 5,0$). Durch Hydrierung geht es in ein Gemisch von cis- und trans-Dimethylenecyclobuten über; in Gegenwart von Luft setzt es sich schnell zu einem O-haltigen Polymeren um. (Proc. chem. Soc. [London] 1961, 332). —De. (Rd 949)

Cyclooctatetraene durch Photo-Addition von Acetylenen an Benzol stellten D. Bryce-Smith und J. E. Lodge dar. Durch 20-stündiges Bestrahlen von Dimethyl-acetylen-dicarboxylat in Benzol unter N_2 bei $50-55^\circ C$ mit einer „Hanovia“ S 500 Quecksilberdampf-UV-Lampe erhielten sie das gelbe Dimethyl-cyclooctatetraen-1,2-dicarboxylat (Fp $109,5-110,5^\circ C$; zugehörige Säure $C_{10}H_8O_4$, Fp $207,5-208,5^\circ C$). Bestrahlung von Phenylacetylen in Benzol unter N_2 bei $55-58^\circ C$ gab Phenylcyclo-octatetraen. Entsprechende Umsetzung von Acetylen (in Aceton gelöst) mit Benzol liefert nur Spuren Cyclooctatetraen. (Proc. chem. Soc. [London] 1961, 332). —De. (Rd 950)

Oxydative Nitrierung, eine neue Reaktion zur Darstellung von gem. Dinitro-Verbindungen, ist nach R. B. Kaplan und H. Shechter durch Reaktion von Salzen prim. oder sek. Nitro-Verbindungen mit Silbernitrat und anorganischen Nitriten in alkalischem oder neutralem wäßrigen Medium möglich. Es entsteht ein Anlagerungskomplex, welcher sich zur gem. Dinitro-Verbindung und Silber zersetzt. Primäre, sek. und funktionell-substituierte Dinitroverbindungen können in 60 bis 95-proz. Ausbeute aus den Nitro-Derivaten dargestellt werden. Empfindliche und sterisch gehinderte Verbindungen wie 2,2-Dimethyl-1,1,3-trinitropropan, 3,3-Dinitro-2-butanol und 1-Cyclopropyl-1,1-dinitroäthan konnten erstmalig erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3535 [1961]). —De. (Rd 951)

Eine neue Synthese disubstituierter Acetylene geben S. T. D. Gough und S. Trippett an. Phosphorane vom Typ I geben bei der Pyrolyse bei $280^\circ C$ im Vakuum disubstituierte Acetylene, wenn



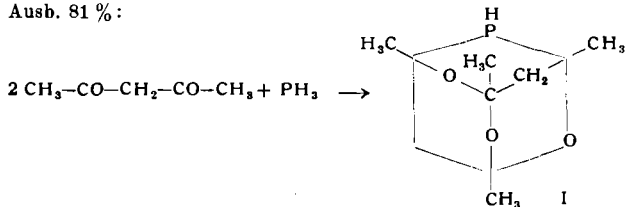
R^1 oder R^2 Phenyl, CO oder dessen Äquivalent bedeuten. Folgende Acetylene wurden synthetisiert:

- $C_6H_5C \equiv C \cdot CH_3$, 59 % Ausbeute
- $H_3C \cdot C \equiv C \cdot COOC_2H_5$ (91 %)
- $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOC_2H_5$ (85 %)
- $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COO \cdot C_6H_5$ (91 %)
- $CH_3CH=CH \cdot C \equiv C \cdot COOC_2H_5$ (87 %)
- $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CN$ (85 %)

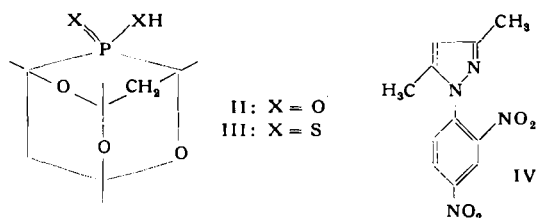
Geeignete β -Ketoalkylphosphorane sind aus α -Halogenketonen und Triphenylphosphin, α -Ketoestern und $(C_6H_5)_3PCl_2$, sowie aus

Acylhalogeniden und geeigneten Phosphoranen zugänglich. Die Synthese von α,β -Acetylenketonen und mehrfach konjugierten Acetylenen nach dieser Methode wird untersucht. (Proceedings Chem. Soc. 1961, 302). — Ma. (Rd 933)

Das 2,4,8-Trioxa-6-phospha-adamantan-System erhielten M. Epstein und S. A. Buckler aus 2,4-Pentandion und Phosphin in wäßrig-salzsaurer Lösung. Es entstand 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,8-trioxa-6-phosphaadamantan (I), weiße Kristalle vom Fp 88–90°C, Ausb. 81%:



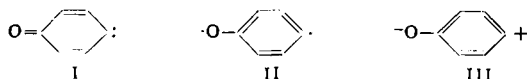
Oxydation von I gibt die entspr. Phosphinsäure (II); mit Schwefel und wäßrigem Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Dithiophosphinsäure (III). Mit Phenylisocyanat erhält man ein Phenyl-



carbamoyl-Derivat, mit Alkylhalogeniden quartäre Phosphoniumsalze. Behandlung von I mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin liefert das von 2,4-Pentandion abgeleitete Pyrazol IV. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3279 [1961]). — Ko. (Rd 954)

Drei Verfahren zur Herstellung von Acetylen, die auf der Anwendung des sog. Plasmastrahls basieren, wurden von H. W. Leutner und C. S. Stokes entwickelt. Unter einem Plasmastrahl versteht man einen Gasstrom, der beim Passieren eines elektrischen Bogens auf über 10000°K erhitzt wird. Untersucht wurde die Beschickung eines Wasserstoff-Plasmastrahls mit pulverförmigem Kohlenstoff, die Verwendung eines Methan-Plasmastrahls und ein drittes Verfahren, bei dem Methan in die „Flamme“ eines Argon-Plasmastrahls eingeblasen wurde. Die letztere Methode, bei der das Methan unter einem Winkel von 90° auf den Argon-Plasmastrahl (12000°K) traf, bewährte sich besonders. Die Verweilzeit betrug 0,5 msec. Die Trennung des Acetylen vom Trägergas Argon und dem Nebenprodukt Wasserstoff gelang durch Ausfrieren. Bei nur geringer Rußabscheidung wurden Ausbeuten von 80% erhalten. (Ind. Chem. Engng. 53, 341 [1961]). — Ho. Rd 921

Die Zersetzung von Chinon-monoazin zu einem neuen Carben untersuchte Chi-Hua Wang. Beim Kochen einer 0,01 m Lösung vom Chinon-monoazin in Benzol unter Rückfluß geht die rote Farbe allmählich in eine blaßgelbe über, wobei fast quantitativ N₂ frei und quantitativ Biphenylol-(1) gebildet wird. Wird dagegen die Azin-Lösung bei Raumtemperatur mit einer Lichtquelle bestrahlt, so entsteht eine hochschmelzende Substanz, Fp 300°C, mit den Eigenschaften eines Phenols. Sie besteht wahrscheinlich aus p-Hydroxy-polyphenylenäthern, die durch Umlagerung des intermediär gebildeten Carbens I zu einem Biradikal II oder einer dipolaren Struktur III gebildet werden. Weder die thermische

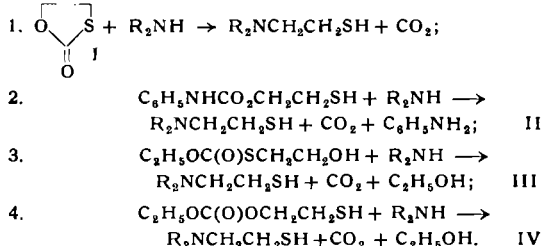


noch die lichtinduzierte Zersetzung führte zur Bildung von Biphenyl-4,4'-chinon. In Toluol war das Zersetzungsprodukt ein Gemisch, das p-Benzylphenol enthielt. In siedendem Alkohol wurde das Azin quantitativ zu 4,4'-Dihydroxyazobenzol reduziert. (Proceedings Chem. Soc. 1961, 309). — Ma. (Rd 931)

Über die Synthese neuer Organoschwefel-Verbindungen des Eisens berichten P. M. Treichel, R. B. King und F. G. A. Stone. Vinylsulfide, $\text{RSCH}=\text{CH}_2$ (R = CH₃, C₂H₅, iso-C₃H₇, —CH=CH₂), reagieren mit Fe₃(CO)₁₂ unter Bildung roter Komplexe der Zusammensetzung $\text{RSCH}=\text{CH}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. IR- und NMR-Untersuchungen, sowie die Spaltung mit Säuren sprechen für eine Struktur, in der zwei Fe(CO)₃-Gruppen durch eine brückenbildende Vinyl-Gruppe, eine brückenbildende Thioalkyl-Gruppe und eine Fe—Fe-Bindung verknüpft sind. Thianaphthen reagiert mit Fe₃(CO)₁₂ zu

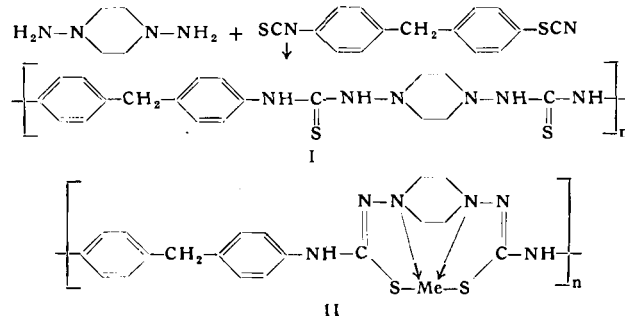
einer Verbindung C₈H₆SeFe₂(CO)₉, die nach spektroskopischen Befunden den Alkylvinylsulfid-di-eisenhexacarbonyl-Verbindungen strukturanalog ist. (140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 22N). — Ma. (Rd 939)

Über neue Methoden zur Mercapto-äthyllerung von Aminen berichten D. D. Reynolds, D. L. Fields und D. L. Johnson. Sie vermeiden die Notwendigkeit der Herstellung und Isolierung von Äthylensulfid, das in situ erzeugt und mit Amin umgesetzt wird. Die Herstellung nach Gl. 4 führt zu hohen Ausbeuten an Amino-äthan-thiolen aus primären und sekundären aliphatischen oder



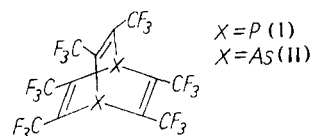
aromatischen Aminen. Zur Verringerung der Polymerenbildung arbeitet man unter nichtpolaren Bedingungen. Verbindung III entsteht mit 90–95% Ausbeute aus Chlorkohlensäureäthylester und 2-Mercaptoäthanol in Gegenwart von Base, IV mit 98% Ausbeute durch Isomerisierung von III. Äthylensulfid ist in hoher Ausbeute durch basenkatalysierte Pyrolyse der Verbb. I–IV darstellbar. (140. Meeting Amer. chem. Soc., 1961, 62Q). — Ma. (Rd 936)

Herstellung, Eigenschaften und Anwendung polymerer Thiosemicarbazide, untersuchten T. W. Campbell, E. A. Tomic und V. S. Foldi. Hochmolekulare Polythiosemicarbazide werden durch Reaktion eines Bis-hydrazins, wie N,N'-Diaminopiperazin, mit einem Diisothioeyanat, wie Methyl-bis-(4-phenylisothioeyanat), in Dimethylsulfoxyd-Lösungen erhalten. Das Polymere I ist in



diesem Solvens unter Bildung sehr viscoser Lösungen leicht löslich und hieraus mit Wasser fällbar. Polymere Thiosemicarbazide geben mit verschiedenen Metallionen beständige Chelate. Die sehr leicht verlaufende Reaktion mit wäßrigen wie nichtwäßrigen Metall-Lösungen, besonders von Cu, macht das Polymere zu einem selektiven Agens zum Abfangen bestimmter Ionen aus sehr verdünnten Lösungen. Polymeres und dessen Metallchelate sind in Fasern einspinnbar. Die Chelate haben die Konstitution II (Me = 2-wert. Metall). (140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 17U). — Ma. (Rd 935)

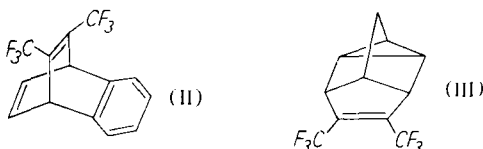
Fluorierte Diphospha- und Diarsa-bicyclooctatriene, Vertreter eines neuen heterocyclischen Systems, konnten von C. G. Krespan in einstufiger Reaktion aus elementarem P bzw. As mit Hexafluor-2-buten, in Gegenwart katalytischer Mengen Jod, bzw. dessen Di-jodid durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf



200°C in 43–44-proz. Ausbeute erhalten werden. 2,3,5,6,7,8-Hexakis-(trifluormethyl)-1,4-diphospha-bicyclo[2,2,2]-octa-2,5,7-trien (I), C₁₂F₁₈P₂ ist eine farblose Substanz; Fp (aus Eisessig, nach Subl.) 118–119°C (Subl.). Die entspr. As-Verbindung (II) hat den Fp 139–140°C (Subl.). Beide Verbindungen sind gegen atmosphärischen O₂, CH₃J bei 25°C und Benzylchlorid bei 100°C sowie Brom (in Chloroform) beständig, was z.T. durch sterische Abschirmung durch die Trifluormethyl-Gruppen bedingt ist. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3432 [1961]). — De. (Rd 946)

Oxydative Cyclisierung mit Peroxy-trifluoressigsäure führt nach *M. D. Nair* und *R. Adams* N-(2-Aminophenyl)-piperidin-, pyrrolidin-, morpholin- und hexamethylenimin in exothermer Reaktion in die Benzimidazole über. Es wird in Methylenchlorid-Lösung gearbeitet und die Peroxytrifluoressigsäure durch Zutropfen von 30-proz. H₂O₂ zur Trifluoressigsäure-Lösung in situ gehalten. Die Ausbeute der cyclischen Produkte hängt von der Art der Substituenten im aromatischen Ring ab. Der Substituent -NH₂ führt zu einem teerigen Produkt, während die Substituenten -H, -Cl oder -CH₃ zu guten und -NO₂ zu vorzüglichen Ausbeuten führen; z. B. Pyridinbenzimidazol (I), Fp 99–100°C, 58 % Ausbeute, (I)-Cl, Fp 152°C, 65,7 %, (I)-CH₃, Fp 126°C, 60 % und (I)-NO₂, Fp 219–220°C, 95 % Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3518 [1961]). —De. (Rd 944)

1,4-Addition von Bis-(polyfluoralkyl)-acetylenen an aromatische Ringe führt nach *C. G. Krespan*, *B. C. McKusick* und *T. L. Cairns* zu Bicyclooctatrienen. Bis-(trifluormethyl)-acetylen reagiert bei höherer Temperatur unter Druck mit Durol zu 2,3,5,6-Tetramethyl-7,8-bis-(trifluormethyl)-bicyclo[2,2,2]octa-2,5,7-trien (I), Fp 56–57°C, mit Naphthalin zu 1,4-Äthen-2,3-bis(trifluormethyl)-1,4-dihydronaphthalin (II), einer farblosen Substanz vom Fp 42–43°C,



Kp₁₀ 96°C. Bei Addition des Hexafluor-2-butins an Bicyclo-Verbindungen erhält man entsprechend höher brückenbindungshaltige Addukte, z. B. aus Bicycloheptadien bei 150°C das 6,7-Bis-(trifluormethyl)-tetracyclo[3,2,1,1,0]-non-6-en (III, Kp₃₀ 79°C, n_D²⁰ 1,3990) in 78-proz. Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3428 [1961]). —De. (Rd 947)

Trifluormethyl-germanium-Verbindungen synthetisierten *H. C. Clark* und *C. J. Willis*. Trifluorjodmethan reagiert leicht mit GeJ₂ bei 100–140°C und hohem Druck zu Trifluormethyl-trijodgerman (I):



Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge Bis-(trifluormethyl)-dijodgerman, (CF₃)₂GeJ₂. I ist eine hellgelbe Flüssigkeit, Fp 8,4°C, die sich bei 180°C unter Bildung von GeJ₄, GeF₄, Tetrafluoräthylen, Perfluorocyclopropan und anderen Fluorkohlenstoffen zersetzt. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem analoger Verbindungen der 5. Gruppe, wie CF₃AsJ₂, das beim Erhitzen Disproportionierung zu (CF₃)₃As, (CF₃)₂AsJ und AsJ₃ erleidet. CF₃GeCl₃ und CF₃GeF₃ sind aus der Jodverbindung und Ag-Halogenid erhältlich. (140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 24 M). —Ma. (Rd 934)

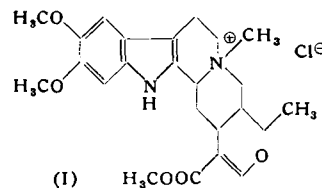
Den Synthesemechanismus von Kohlenwasserstoffen aus CO, H₂ und Äthylen untersuchten *E. J. Gibson* und *R. W. Clarke* mittels ¹⁴C-Markierung an C₆- und C₇-Ketten, welche aus H₂, C₂H₄ und ¹⁴CO durch Reaktion über Co-Kontakten für die Fischer-Tropsch-Synthese erhalten wurden. Die Hauptaktivität sitzt an den mittelständigen C-Atomen. Das konnte z. B. durch Abbau von Hexen-2 mit H·COOH und H₂O₂ zu Butyraldehyd (I) und Acetaldehyd (II) und deren stufenweisen Abbau durch H₂O₂, HN₃, KMnO₄ und Persulfat (I) bzw. Hypojodit und KMnO₄ (II) gezeigt werden. Den beiden mittelständigen C-Atomen kommen 40,7 und 41,8 % der Gesamtaktivität zu. Das bedeutet: Kettenwachstum zunächst durch Addition von CO oder einem vom CO abgeleiteten Radikal an C₂H₄, weiteres Wachstum durch Addition einer einzelnen Kohlenstoffeinheit (CO oder C₂H₄) und Kettenabbruch durch Reaktion mit einem vom Äthylen abgeleiteten Radikal. (J. appl. Chem. 1961, 293). —De. (Rd 945)

Zur Herstellung von p-tert. Butylphenol verwenden *W. I. Isaguljani* und *E. W. Panidi* Kationenaustauscher als Katalysatoren bei der Umsetzung von Phenol mit Isobutylalkohol. Phenol wird in einer äquivalenten Menge prim. Isobutylalkohol gelöst und zusammen mit dem Kationenaustauscher (in Wasserstoff-Form, lufttrocken mit höchstens 40 % Feuchtigkeitsgehalt) in einen rotierenden, elektrisch beheizten Stahlautoklaven gebracht (35 Gew. % Austauscher bez. auf Phenol). Die Reaktionstemperatur beträgt 135–145°C, die Reaktionszeit 3,5–4,5 Stunden. Das technisch reine Butylphenol läßt sich durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Benzol und anschließende Destillation erhalten. Mit wasserfreiem Austauscher ist die Ausbeute brauchbar. (J. priklad. Chim. (russ.) 34, 1849 [1961]). —Bk. (Rd 961)

Zur elektrolytischen Platinierung von Titan und Titan-Legierungen empfehlen *J. W. Baymakow* und *K. P. Balaschew* ein Bad der Zusammensetzung: 5–8 g Platinmetall in Form des Chlorids/l, 30–45 g (NH₄)₂HPO₄·12 H₂O/l und 200–240 g Na₂HPO₄·12 H₂O/l, 60°C und eine Stromdichte von 0,1–1 Amp/dm². Die Titanoberfläche wird mit 50 Vol-proz. H₂SO₄ bei 60°C vorbehandelt. Es werden gut haftende Niederschläge (0,10–0,15 μ stark, entsprechend einem Platinverbrauch von nur 2–3 g/m² Titanoberfläche) erhalten. Die platinieren Titanbleche können als praktisch unangreifbare Anoden in technischen Elektrolyten verwendet werden. (J. priklad. Chim. (russ.) 34, 1879 [1961]). —Bk. (Rd 962)

Die Kinetik der Äthylen-Propylen-Kopolymerisation untersuchten *G. Natta*, *G. Mazzanti*, *A. Valvassori*, *G. Sartori* und *A. Barbagallo*. Man erhält lineare, hochmolekulare Kopolymere, die frei von Homopolymeren sind, wenn man Äthylen mit aliphatischen α-Olefinen in Gegenwart von speziellen Katalysatoren, die aus organometallischen Verbindungen und Metallen der Übergangsreihe bestehen, kopolymerisiert. Die Reaktivitätsverhältnisse für die Kopolymerisation von Äthylen-Propylen und Äthylen-Buten-1 wurden geprüft. Bei Versuchen zum Studium der Äthylen-Propylen-Kopolymerisationskinetik wurden Katalysatoren aus Vanadiumtetrachlorid und Trihexylaluminium verwendet. Man untersuchte den Einfluß verschiedener Faktoren wie Präparationsbedingungen des Katalysators, Katalysatoren- und Monomerenkonzentration, Molverhältnis der beiden im Reaktionsmedium vorhandenen Monomeren und die Temperatur auf das Kopolymerisationsverhältnis. Die Kopolymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung eines Katalysators mit zeitlich konstanter Aktivität ist erster Ordnung bezüglich Katalysatorkonzentration und Summe der Monomerenkonzentration und steigt bei konstanter Gesamtkonzentration der Monomeren mit zunehmenden Mengen an Äthylen rasch an. Die Aktivierungsenergien der vier Kettenwachstumsreaktionen der Kopolymerisation erwiesen sich als praktisch gleich. (J. Polymer Sci. 51, 429 [1961]). —Do. (Rd 960)

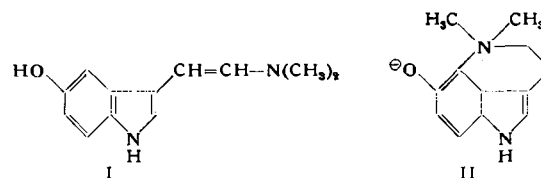
Holeinin, ein neues Alkaloid aus *Ochrosia sandwicensis* A. Gray konnte von *P. Sehner* und *J. T. H. Metzger* aus getrockneten Wurzeln und Rinde durch Extraktion mit Äthanol + 1 % Weinsäure und Abtrennen von anderen Alkaloiden durch Chromatographie an Al₂O₃ aus der benzollöslichen Fraktion als kristalline, weiße bis



schwach gelbliche Substanz in 0,04 % Ausbeute erhalten werden. Holeinin (I), C₂₄H₃₁O₅N₂Cl, Fp (aus Methanol/Äthylacetat) 283 bis 285°C (Zers.), [α]_D²⁰ = -134,5 ± 1° (c 2,97 Methanol) bildet ein Perchlorat, lange weiße Nadeln vom Fp 228–231°C. I konnte als N-Methyl-isoreserpiliniumchlorid identifiziert werden. (J. org. Chemistry 26, 3069 [1961]). —De. (Rd 948)

Trennung linearer und verzweigter Polysaccharide ist nach *B. D. E. Gaillard* durch Zentrifugieren (20000 g) der Lösung des Polysaccharidgemisches in wäbrigem CaCl₂ (ρ = 1,3) mit KJ–J₂ möglich. Während die verzweigten Polysaccharide aus dem Überstand des Zentrifugats mit Äthanol präzipitiert werden, können die linear gebauten aus dem abgeschleuderten blauen Jod-Komplex, der sich beim Überschießen mit Wasser zersetzt, isoliert werden. (Nature [London] 191, 1295 [1961]). —De. (Rd 943)

Die Struktur des Dehydrobufotenins formulierten *Heinrich* und *Theodor Wieland* 1937 als Enamin I. Wie jetzt *B. Witkop* et al. zeigen, liegt ein tricyclisches Indol-Derivat (II) vor. In *Bufo*



marinus, der südamerikanischen Riesenkröte, stellt II über 90 % der aus den Ohrspeicheldrüsen isolierbaren und mit Ionenaustauschern leicht trennbaren Indolamine dar. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3341 [1961]). —Wp. (Rd 963)