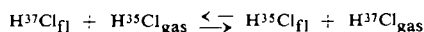
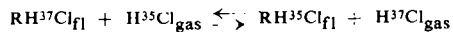


**Die Trennung von Chlor-Isotopen durch chemische Austauschmethoden beschreiben K. I. Matwejew, O. W. Uwarow und N. M. Schoworonkow.** Sie verwenden den Austauschvorgang:



bei der Destillation von Salzsäure. Der geringe Trennungskoeffizient (1,005) kann durch Zugabe von Stoffen, die Oxoniumverbindungen bilden, auf 1,014 bis 1,015 erhöht werden.

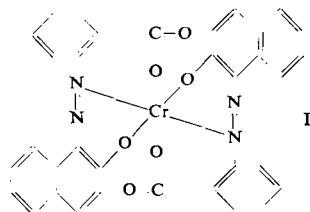


R – Diäthyläther, Isoamylalkohol, Anisol, o-Nitrotoluol. Man verwendet 1 m hohe Glaskolonnen ( $\varnothing$  40 mm), in denen sich das schwerere Isotop  $^{37}\text{Cl}$  in der Gasphase und  $^{35}\text{Cl}$  in der flüssigen Phase anreichern. / J. priklad. Chim. 34, 2563 (1961) / –Bk. [Rd 57]

**Die Geschwindigkeit der Oxydation von Titan-Legierungen an der Luft bei hohen Temperaturen** untersuchten *I. S. Anitow* und *S. A. Garbunow*. Legierungspartner (5 %): Al, Si, Sn, Cu, Fe, Cr, Mo, V; Temperaturen 700°C und 1000°C. Al und Si verzögern die Oxydation, V, Cr und Fe beschleunigen sie; Sn bleibt praktisch ohne Einfluß, während Cu bei den niedrigeren Temperaturen die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht und bei höheren Temperaturen senkt. Mo verhält sich umgekehrt. Die V-Legierungen werden oberhalb bestimmter Temperaturen plötzlich vollständig oxydativ zerstört, was durch die große Differenz der Molvolumina von  $V_2O_5$  und Rutil sowie den relativ niedrigen Schmelzpunkt des  $V_2O_5$  erklärt wird. / Z. angew. Chem. (Moskau) 34, 725 (1961) / Gä. [Rd 54]

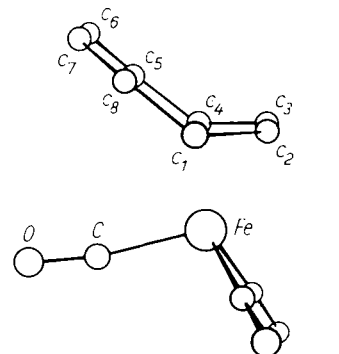
**Patinabildung auf Feuersteingeräten.** Die beim Lagern im Boden auf Feuersteingeräten gebildete Patinaschicht kann heller oder dunkler als die Grundmasse sein und in günstigen Fällen zur Altersbestimmung dienen. Stärke und Färbung der Verwitterungsschicht ist von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Feuersteins selbst, von der Art, Konzentration und Temperatur der einwirkenden Bodenlösung sowie von der Dauer der Einwirkung abhängig. Erst bei Berücksichtigung der Gleichheit der zuerst genannten Faktoren kann aus der Stärke der Patinierung auf das Alter geschlossen werden. Sie ist daher nur möglich für Stücke gleicher Struktur und Zusammensetzung, die unter gleichen Lagerungsbedingungen waren. / *V. J. Hurst u. A. R. Kelly, Science (Washington) 134, 251 (1961), / Ge.* [Rd 18]

Die Trennung von 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexen von o-Hydroxy-o'-carboxy-azofarbstoffen in Isomere gelang G. Schetty und W. Kuster. Beispielsweise wurde der Komplex I



an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in vier Fraktionen getrennt, die sich durch ihr sichtbares Absorptionsspektrum wesentlich unterscheiden. Die in reiner Form isolierten Komplexe isomerisieren leicht wieder, z. B. beim Erhitzen in Wasser. Das Mengenverhältnis der Isomeren ist  $\text{pH}$ -abhängig. Die bisherige Anschauung, daß die Ebenen der beiden Liganden in solchen Komplexen ausschließlich senkrecht zueinander stehen, läßt sich demnach nicht aufrecht erhalten. / *Helv. chim. Acta* 44, 2193 (1961) / -Ko. [Rd 56]

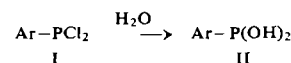
**Eine unerwartete Konformation des Cyclo-octatetraen-Rings** wurde in  $C_8H_8Fe(CO)_3$  gefunden. Die Struktur der Verbindung, die *B. Dickens* und *W. N. Lipscomb* röntgenographisch aufklärten, wird durch Formel I wiedergegeben. Das Fe-Atom steht nur mit einem „Dien-Teil“ des  $C_8H_8$ -Moleküls



(C-Atome 1 bis 4) in bindender Beziehung. Der andere Teil des  $C_8H_8$ -Moleküls (C-Atome 1, 4 und 5 bis 8) bildet annähernd eine Ebene, welche gegen die  $C_1-C_2-C_3-C_4$ -Ebene um  $41^\circ$  geneigt ist. Die Bindungslängen  $C_1-C_2$  und  $C_2-C_3$  betragen  $1,42 \text{ \AA}$ ,  $C_1-C_8 = 1,45 \text{ \AA}$ ,  $C_7-C_8 = 1,34 \text{ \AA}$ ,  $C_6-C_7 = 1,49 \text{ \AA}$ . / J. Amer. chem. Soc. 83, 4862 (1961) / -Ko.

[Rd 37]

**Aryl-phosphordichloride** vom Typ I lassen sich nach *L. D. Quin* und *J. S. Humphrey jr.* darstellen, indem man wasserfreie Aryldiazonium-fluoroborate in Essigester suspendiert und  $\text{PCl}_3$  sowie  $\text{CuBr}$  (als Katalysator) zusetzt. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung reduziert man durch



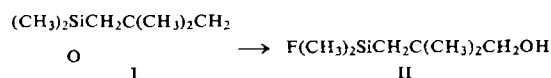
Zugabe von Magnesium-Spänen und isoliert das Arylphosphordichlorid durch fraktionierte Destillation. Die Ausbeuten betragen 20 bis 30 %. Hydrolyse der Chloride ergibt die Phosphinsäuren II. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4124 (1961) / -Ko. [Rd 40]

[Rd 40]

**Hexafluor-1.3.5-trichlor-1.3.5-triazacyclohexan** (I) erhielten *G. C. Shaw, D. L. Seaton* und *E. R. Bissell* bei der Einwirkung von Chlorfluorid-Chlortrifluorid-Gemischen auf Cyanurchlorid. Daneben entstand Cyanurfluorid (II). Die Reaktion, die in Kupfergefäßen ausgeführt wurde, verläuft sehr heftig und muß durch äußere Kühlung und Zugabe von Bronze-Kügelchen als inneres Kühlmittel gemäßigt werden. Die besten Ausbeuten an I (bis 68 %) wurden bei einem  $\text{ClF}/\text{ClF}_3$ -Verhältnis von 70:30 erhalten. I ist eine farblose Flüssigkeit,  $K_p 15$  48°C, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Hydrolyse ergibt Trichlor-isocyanursäure. / *J. org. Chemistry* 26, 4765 (1961) / Ko. [Rd 49]

[Rd 49]

**Einen Fluorsilylalkohol, 3-Fluor-dimethyl-silyl-2,2-dimethylpropanol-(1)**, isolierten erstmals *E. J. P. Fear, J. Thrower* und *I. M. White*. Sie zeigten damit, daß beide funktionelle Gruppen nicht zwangsläufig unverträglich sind. Einwirkung von 40-proz. HF auf 2,2,4,4-Tetramethyl-1-oxa-2-silacyclopentan (I) gab ein farbloses, scharf sauer riechendes Öl ( $K_{p0,5}$  34 bis 35°C,  $n_D^{20}$  1,4238, Ausbeute 79–84 %), dessen Konstitution als Fluorsilylalkanol (II) durch Phosphorylierung zu



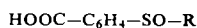
$\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2$ , anschließende alkalische Hydrolyse zu  $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2$  und dessen Kondensation zu der bekannten Verbindung  $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2]_2$  bewiesen werden konnte. / Chem. and Ind. 1961, 1877. / Ma. [Rd 13]

**Arylfluoride aus Phenolen** synthetisieren R. Cramer und D. D. Coffman, indem sie das Phenol mit Schwefeloxytetrafluorid,  $\text{SOF}_4$ , im Autoklaven bei ca.  $150^\circ\text{C}$  umsetzen.



Die Ausbeuten liegen meist zwischen 20 und 30 %. Außerdem entstehen Aryl-fluorsulfonate (Ausb. 10 bis 15 %) und Diarylsulfate (Ausb. 10 bis 30 %). Beispiele: Fluorbenzol aus Phenol (Ausb. 30 %); m-Fluor-chlorbenzol aus m-Chlorphenol (Ausb. 20 %); o-Fluor-benzoesäuremethylester aus Salicylsäuremethylester (Ausb. 12 %). / J. org. Chemistry 26, 4164 (1961) / -Ko. [Rd 38]

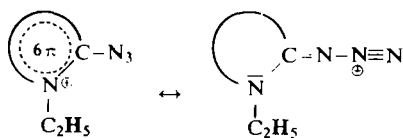
**Die asymmetrische Synthese und absolute Konfiguration von Sulfoxyden** untersuchten A. Maccioni, F. Montanari, M. Secci und M. Tramontini an meta- und ortho-carboxylierten Arylsulfoxyden der allgem. Formel



(R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , i- $\text{C}_3\text{H}_7$  und t- $\text{C}_4\text{H}_9$  bei m-Derivaten (I),  $\text{CH}_3$  bei o-Derivaten (II))

Die optisch aktiven Sulfoxyde wurden durch Oxydation der Methylester der Sulfide mit (1S)-(+)-Percamphersäure (III) und mit (S)-(+)-Perhydrotropsäure (IV) in Chloroform bei  $-5^\circ\text{C}$  und anschließende Verseifung dargestellt. II konnte auch durch Verestern mit optisch aktiven Alkoholen, Oxydation mit Perbenzoesäure (Chloroform,  $-5^\circ\text{C}$ ) und Verseifung erhalten werden. Die Sulfoxyde entstehen mit 90–95 % Ausbeute. Bei Oxydation mit den Persäuren III und IV überwiegen dextro-Enantiomere, wenn R = Methyl oder Äthyl und levo-Enantiomere, wenn R = i-Propyl und t-Butyl ist. Maximale Ausbeuten der asymmetrischen Synthese ergeben sich, wenn die Differenz der Größe zwischen den an S gebundenen Gruppen am größten ist, weil damit die Richtung des Peroxyd-Angriffes vorgegeben ist. / Tetrahedron Letters 17, 607 (1961). / -De. [Rd 16]

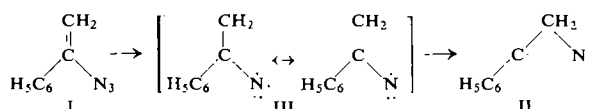
**Eine neue Verbindungs-kategorie, Azidiniumsalze – quasiaromatische Azido-cyclimonium-salze** – haben H. Balli und F. Kersting dargestellt. Diese auf Grund ihres reaktiven Verhaltens als „N-Diazoniumsalze“ bezeichneten Substanzen lassen sich



über reaktive Halogen-quartärsalze aromatischer N-Heterocyclen darstellen. Die Quarternierung gelingt glatt in Äthylenchlorid bei  $50^\circ\text{C}$  mit Triäthylloxoniumfluoroborat (Ausb. 60–90 %). Das Halogenatom in den Quartärsalzen ist durch Umsetzung mit  $\text{NaN}_3$  bei 0 bis  $20^\circ\text{C}$  in Methanol gegen Äzid austauschbar, wobei Azidiniumfluoroborate in guten Ausbeuten erhalten werden. Diese besitzen eine erstaunlich hohe chemische Stabilität, sind nicht explosiv (im Gegensatz zum Perchlorat), schlagempfindlich, verpuffen aber beim Erhitzen auf ca.  $100^\circ\text{C}$  und sind in neutralem und saurem Medium beständig. Von  $\text{OH}^-$  werden sie hydrolysiert. Heterocyclische Azidiniumfluoroborate sind elektrophile Reagenzien; die mesomeren Kationen können nucleophiler Substitution am  $\text{N}_3$ -tragenden C-Atom (z. B. Ersatz von  $-\text{N}_3$  durch  $-\text{OH}$ ), nucleophiler Addition am endständigen N-Atom (3-Äthyl-4,5-dimethyl-thiazolin-(2)-iminodiazocyanid,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$ , gelbe Prismen, Fp  $137\text{--}139^\circ\text{C}$  aus 2-Azido-3-äthyl-4,5-dime-

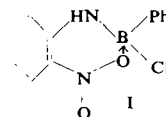
thyl-thiazoliumfluoroborat- $\div \text{NaCN}$ ) sowie Redoxreaktionen ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{J}^-$ ) unterworfen werden, bei denen unter Freierwerden von  $\text{N}_2$  heterocyclische Imine entstehen. Diese können mit überschüssigem Azidiniumsalz weiter reagieren. Bei Umsetzung mit aktiven methylengruppen-haltigen Verbindungen kann eine Azogruppen-Übertragung stattfinden (Pyrazolone(5) werden in symmetrische Pyrazolfarbstoffe überführt). Die große Reaktionsbereitschaft der Azidiniumsalze ermöglicht deren Verwendung für zahlreiche Synthesen. / Liebigs Ann. Chem. 647, 1, 11 (1961) / -De. [Rd 55]

**2-Phenylazirin, ein Azacyclopropen-Derivat**, synthetisierte G. Smolinsky. Dampfphasenpyrolyse von  $\alpha$ -Azidostyrol (I) lieferte mit 65 % Ausbeute 2-Phenylazirin (II), wobei die Reaktion möglicherweise über Styrylazen (III) verläuft. II,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ ,  $\text{Kp}_{10} 80^\circ\text{C}$ , ist eine farblose, thermisch instabile Flüssigkeit, die beim Kochen mit saurem wäßrigem Alkohol in 2,5-Diphenylpyrazin (Ausbeute 30 %) übergeht.  $\alpha$ -Azidostyrol



wurde aus Styroldibromid und 1 Mol  $\text{NaN}_3$  in Dimethylformamid und HBr-Abspaltung aus dem gebildeten Bromazid mittels K-tert. Butylat in Benzol erhalten. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4483 (1961). / Ma. [Rd 22]

**Tief-farbige Derivate von o-Nitroaminen** erhielt J. C. Lockhart. o-Nitranilin bildet mit Lewis-Säuren, wie  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , usw. in Äther, Nitrobenzol und  $\text{CCl}_4$  farbige Lösungen, die von Feuchtigkeit und nukleophilen Verbindungen rasch zerstört werden. Borchloride und -bromide sowie das Pseudohalogenid Phenylbutoxybor-isothiocyanat gaben violette bzw.



rote Lösungen. Aus einer Lösung äquimolarer Mengen von o-Nitranilin und Phenylbordichlorid in Äther schieden sich tiefviolette, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle aus, denen vermutlich Konstitution I zukommt. / Chem. and Ind. 1961, 2006 / Ma. [Rd 43]

**Diazonium-Derivate von Cellulose als Initiatoren von Pfropf-Polymerisationen** wurden von G. N. Richards hergestellt und die Abwandlung solcher Substanzen beschrieben. Durch Umsetzung von p-Amino-phenacylchlorid mit mercerisierter Baumwolle erhielt man Cellulose-p-amino-phenacyläther, und die Reaktion von p-Amino-phenacylchlorid mit N-carboxymethyl-cellulose ergab den partiellen p-Amino-phenacylester der Carboxymethylcellulose. Beide Amine wurden diazotiert und die Wirkung dieser Diazonium-Verbindungen als Initiatoren für die Pfropf-Polymerisation von Acrylnitril untersucht. Versuche, durch Umsetzung von Cellulosederivaten mit p-Amino-benzoylchlorid in Gegenwart eines basischen Katalysators Cellulose-p-amino-benzozat darzustellen, führten nicht zum Ziel, es entstand immer eine polymere Substanz, vermutlich ein Pfropfcopolymeres von Cellulose-poly-p-benzamid. Die Polymerisation von Acrylnitril mit diazotiertem Cellulose-p-amino-phenacyläther führte zur Bildung beträchtlicher Mengen von homopolymerem Polyacrylnitril. In Gegenwart von Eisen(II)-Ionen entstand jedoch nur Pfropfcopolymeres und Homopolymerisat wurde nur in Spuren gefunden. Das Aufpfropfen von Styrol und Vinylacetat gelang nicht. Beim thermischen Abbau der Diazoniumderivate erhielt man unlösliche Produkte, die wahrscheinlich durch Quervernetzung infolge Auftretens freier Radikale entstanden sind. / J. Appl. Polym. Sci. 5, 553 (1961). / -Do. [Rd 31]