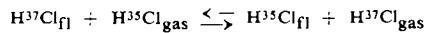
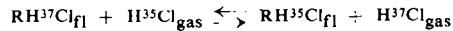


Die Trennung von Chlor-Isotopen durch chemische Austauschmethoden beschreiben K. I. Matwjejew, O. W. Uwarow und N. M. Schoworonkow. Sie verwenden den Austauschvorgang:



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



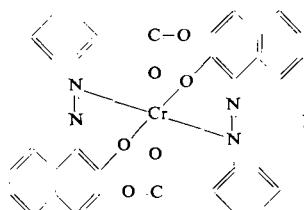
R = Diäthyläther, Isoamylalkohol, Anisol, o-Nitrotoluol. Man verwendet 1 m hohe Glaskolonnen (\varnothing 40 mm), in denen sich das schwerere Isotop ^{37}Cl in der Gasphase und ^{35}Cl in der flüssigen Phase anreichern. / J. priklad. Chim. 34, 2563 (1961) / -Bk.

[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]

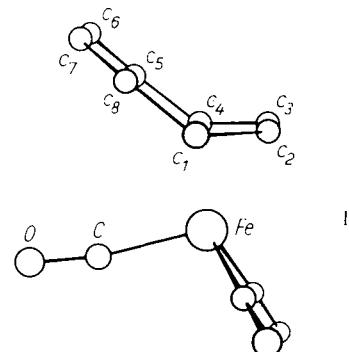
Patinabildung auf Feuersteingeräten. Die beim Lagern im Boden auf Feuersteingeräten gebildete Patinaschicht kann heller oder dunkler als die Grundmasse sein und in günstigen Fällen zur Altersbestimmung dienen. Stärke und Färbung der Verwitterungsschicht ist von der chemischen Zusammensetzung und der 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



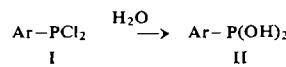
an Al_2O_3 in vier Fraktionen getrennt, die sich durch ihr sichtbares Absorptionsspektrum wesentlich unterscheiden. Die in reiner Form isolierten Komplexe isomerisieren leicht wieder, z. B. beim Erhitzen in Wasser. Das Mengenverhältnis der Isomeren ist pH -abhängig. Die bisherige Anschauführung, daß 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° geneigt ist. Die Bindungslängen C_1-C_2 und C_2-C_3 betragen 1,42 Å, C_1-C_8 = 1,45 Å, C_7-C_8 = 1,34 Å, C_6-C_7 = 1,49 Å. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4862 (1961) / -Ko. [Rd 37]

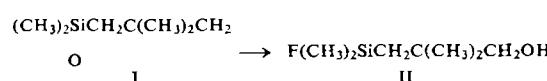
Aryl-phosphordichloride vom Typ I lassen sich nach L. D. Quin und J. S. Humphrey jr. darstellen, indem man wasserfreie Aryldiazonium-fluoroborate in Essigester suspendiert und PCl_3 sowie $CuBr$ (als Katalysator) zusetzt. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung reduziert man durch



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]

Hexafluor-1.3.5-trichlor-1.3.5-triaza-cyclohexan (I) erhielten G. C. Shaw, D. L. Seaton und E. R. Bissell bei der Einwirkung von Chlorfluorid-Chlorotrifluorid-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 ClF/ClF_3 -Verhältnis von 70:30 erhalten. I ist eine farblose Flüssigkeit, K_{p15} 48 °C, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Hydrolyse ergibt Trichlor-isocyanursäure. / J. org. Chemistry 26, 4765 (1961) / Ko. [Rd 49]

Einen Fluorsilylalkohol, 3-Fluor-dimethyl-silyl-2.2-dimethylpropanol-(I), 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-silacyclopantan (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 Schwefeloxotetrafluorid, SOF_4 , im Autoklaven bei ca. 150°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]

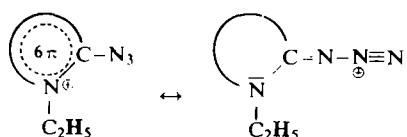
Die asymmetrische Synthese und absolute Konfiguration von Sulfoxiden untersuchten A. Maccioni, F. Montanari, M. Secci und M. Tramontini an meta- und ortho-carboxylierten Arylsulfoxiden der allgem. Formel



($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i-\text{C}_3\text{H}_7$ und $t-\text{C}_4\text{H}_9$ bei m-Derivaten (I), CH_3 bei o-Derivaten (II))

Die optisch aktiven Sulfoxide wurden durch Oxydation der Methylester der Sulfide mit (1S)-(+)-Percamphersäure (III) und mit (S)-(+)Perhydrotropsäure (IV) in Chloroform bei -5°C und anschließende Verseifung dargestellt. II konnte auch durch Verestern mit optisch aktiven Alkoholen, Oxydation mit Perbenzoësäure (Chloroform, -5°C) und Verseifung erhalten werden. Die Sulfoxide entstehen mit 90–95 % Ausbeute. Bei Oxydation mit den Persäuren III und IV überwiegend dextro-Enantiomere, wenn $\text{R} = \text{Methyl}$ oder Äthyl und levo-Enantiomere, wenn $\text{R} = i\text{-Propyl}$ und $t\text{-Butyl}$ 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]

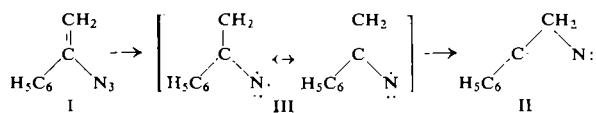
Eine neue Verbindungsklasse, Azidiniumsalze – quasiaromatische Azido-cyclomonium-salze – haben H. Balli und F. Kersting dargestellt. Diese auf Grund ihres reaktiven Verhaltens als „N-Diazoniumsalze“ bezeichneten Substanzen lassen sich



über reaktive Halogen-quartärsalze aromatischer N-Heterocyclen darstellen. Die Quarternierung gelingt glatt in Äthylchlorid bei 50°C mit Triäthyloxoniumfluoroborat (Ausb. 60–90 %). Das Halogenatom in den Quartärsalzen ist durch Umsetzung mit NaN_3 bei 0 bis 20°C in Methanol gegen Ägid austauschbar, wobei Azidiniumfluoroborate in guten Ausbeuten erhalten werden. Diese besitzen eine erstaunlich hohe chemische Stabilität, sind nicht explosiv (im Gegensatz zum Perchlorat), schlagischer, verpuffen aber beim Erhitzen auf ca. 100°C und sind in neutralem und saurem Medium beständig. Von OH^- werden sie hydrolysiert. Heterocyclische Azidiniumfluoroborate sind elektrophile Reagenzien; die mesomeren Kationen können nucleophiler Substitution am N_3 -tragenen C-Atom (z. B. Ersatz von $-\text{N}_3$ durch 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, $\text{Fp } 137\text{--}139^\circ\text{C}$ aus 2-Azido-3-äthyl-4,5-dime-

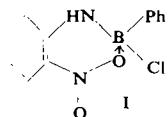
thyl-thiazoliumfluoroborat $\div \text{NaCN}$ sowie Redoxreaktionen (SnCl_2 , H_2SO_3 und J^-) unterworfen werden, bei denen unter Freiwerden von N_2 heterocyclische Imine entstehen. Diese können mit überschüssigem Azidiniumsalz weiter reagieren. Bei Umsetzung mit aktiven methylengruppen-haltigen Verbindungen 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 α -Azidostyrol (I) lieferte mit 65 % Ausbeute 2-Phenylazirin (II), wobei die Reaktion möglicherweise über Styrylazin (III) verläuft. II, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, $K_{p10} 80^\circ\text{C}$, ist eine farblose, thermisch instabile Flüssigkeit, die beim Kochen mit saurem wäßrigem Alkohol in 2,5-Diphenylpyrazin (Ausbeute 30 %) übergeht. α -Azidostyrol



wurde aus Styoldibromid und 1 Mol 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 BCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , usw. in Äther, Nitrobenzol und CCl_4 farbige Lösungen, die von Feuchtigkeit und nukleophilen Verbindungen rasch zerstört werden. Borchloride und -bromide sowie das Pseudo-halogendifen 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 Ppropf-Polymerisationen wurden von G. N. Richards hergestellt und die Anwendung solcher Substanzen beschrieben. Durch Umsetzung von p-Amino-phenacylchlorid mit mercerisierter Baumwolle erhielt man Cellulose-p-amino-phenacylätther, und die Reaktion von p-Amino-phenacylchlorid mit Na-carboxymethyl-cellulose ergab den partiellen p-Amino-phenacylester der Carboxymethylcellulose. Beide Amine wurden diazotiert und die Wirkung dieser Diazonium-Verbindungen als Initiatoren für die Ppropf-Polymerisation von Acrylnitril untersucht. Versuche, durch Umsetzung von Cellulosederivaten mit p-Amino-benzoylchlorid in Gegenwart eines basischen Katalysators Cellulose-p-amino-benzoat darzustellen, führten nicht zum Ziel, es entstand immer eine polymere Substanz, vermutlich ein Ppropfcopolymeres von Cellulose-poly-p-benzamid. Die Polymerisation von Acrylnitril mit diazotiertem Cellulose-p-amino-phenacylätther führte zur Bildung beträchtlicher Mengen von homopolymerem Polyacrylnitril. In Gegenwart von Eisen(II)-Ionen entstand jedoch nur Ppropfcopolymeres und Homopolymerisiert wurde nur in Spuren gefunden. Das Aufpropfen 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]