

Über die Struktur und Wirkungsweise des Katalysators bei der Polymerisation des Butadiens mit Kobalt-Verbindungen

F. P. van de Kamp, Marl

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim/Ruhr, am 27. Juni 1962

Bei der Untersuchung der Polymerisation des Butadiens zu 1,4-cis-Polybutadien mit dem Katalysatorsystem Kobaltchlorid/Äthyl-aluminiumsesquichlorid in Benzol wurde festgestellt:

Der aktive Katalysator ist ein π -Komplex des Kobalts mit dem Butadien. Es entsteht nur ein polymerisationsaktiver Komplex, wenn bei der Katalysatorbildung eine Lewis-Base (Wasser, Äther, Phosphin u. a.) in geringer Menge vorhanden ist. Amine und Alkohole sind unwirksam. Im aktiven Katalysator hat das Kobalt die Wertigkeit $+1$, die durch die Lewis-Base stabilisiert wird. In Abwesenheit einer Lewis-Base entsteht ein Kobalt-Komplex mit der Wertigkeit -1 , der nach Zusatz einer Lewis-Base zum polymerisationsaktiven Komplex oxydiert werden kann. Bei Anwesenheit größerer Mengen höher substituierter Aromaten, z. B. Mesitylen oder Hexamethylbenzol, wird die Polymerisation dadurch inhibiert, daß das Butadien durch den stärkeren π -Elektronendonator aus dem Katalysatorkomplex verdrängt wird. Da die Verdrängung eine Gleichgewichtsreaktion ist, wirken geringste Mengen dieser π -Elektronen-Donatoren nur verzögernd auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Außerdem wird durch π -Elektronen-Donatoren das Molgewicht herabgesetzt.

Mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie wurde die Butadienpolymerisation mit dem Katalysatorsystem Co-(III)-acetylacetonat/Äthyl-Al-sesquichlorid kinetisch untersucht. Die Geschwindigkeitsgleichung für die Polymerisation lautet:

$$\frac{d[M]}{dt} = k' \cdot [M] \cdot [CO] \cdot \frac{[M]}{K[V] + [M]} \quad (k' 45^\circ C \rightarrow 144,1)$$

Die Konzentration an Äthyl-Al-sesquichlorid geht in die Geschwindigkeitsgleichung nicht ein. Durch den Quotienten wird eine teilweise reversible Inaktivierung des Katalysators durch das Lösungsmittel Benzol rechnerisch berücksichtigt. Dabei ist $[V]$ die Konzentration des Benzols und K eine Konstante, die π -Elektronendonator-Konstante, durch welche die Tendenz des Benzols, einen π -Komplex mit dem Kobalt zu bilden, zahlenmäßig ausgedrückt wird (Butadien $\rightarrow 1$ gesetzt). Sind noch weitere π -Elektronendonatoren (substituierte Aromaten, Lewis-Basen, Acetylene usw.) bei der Polymerisation vorhanden, so müssen ähnliche Korrekturglieder zusätzlich in die Geschwindigkeitsgleichung eingefügt werden. Durch Zumischung geringer Mengen substituierter Aromaten zum Polymerisationsansatz konnten aus der Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit die π -Elektronendonator-Konstanten für diese bestimmt werden:

Aromat	K	Aromat	K
Benzol	0,0067	Pseudocumol	9,81
Toluol	0,412	Mesitylen	12,18
Butadien	1,0	Durol	105
p-Xylol	2,27	Isodurol	141
o-Xylol	2,46	Pentamethylbenzol	292
m-Xylol	6,11	Hexamethylbenzol	2798

Die Geschwindigkeitsgleichung für die Katalysatorbildung ergab sich zu

$$\frac{d[Co_K]}{dt} = k_f \cdot ([Co] - [Co_K]) \cdot [Al]$$

Die Butadien-Konzentration geht in die Geschwindigkeitsgleichung für die Katalysatorbildung nicht ein. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reduktion des Kobalts von der Wertigkeit $+2$ zu $+1$. [VB 599]

RUNDSCHAU

Ammoniumnitrat-Treibstoffe mit Polyester-Acrylat als Binder beschreiben A. O. Dekker und G. A. Zimmerman. Die Düsentreibstoffe enthalten ca. 82 % Feststoffe. Ausreichende Verformbarkeit wird durch geeignete Teilchengröße des Oxydationsmittels und die Viskosität des Binders erreicht. Die Zusammensetzung ist: 72,79 % NH_4NO_3 , 9,79 % Polyesterharz, 12,22 % Methylacrylat, 2,22 % Styrol, 0,49 % Methyläthylketonperoxyd (Polymerisationskatalysator), 0,25 % Co-Naphthenat oder -Octoat (Polymerisationsbeschleuniger), 0,25 % Lecithin (Viskositätsverbesserung), $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (zur Einleitung der Zündung und Erhaltung der Verbrennung). Die Polyesterbasis erlaubt Verformung und Härtung bei Temperaturen von $-60^\circ C$ bis $82^\circ C$. Die Verfestigung beginnt bei $20^\circ C$ und wird bei $82^\circ C$ (24 h) beendet. Acrylat liefert einen Teil des für glatte Verbrennung erforderlichen O_2 . Letztere verläuft rauchlos, ohne Bildung korrodierender Produkte, zu N_2 , H_2 , H_2O , CO und CO_2 . Die Selbstentzündungstemperatur des Treibstoffs liegt bei $166^\circ C$. Er ist gegen Stoß und grobe Handhabung relativ unempfindlich. / Ind. Engng. Product Research and Development 1, 23 (1962) / -Ma. [Rd 204]

Die kontinuierliche Extraktion von Gallium aus den Abfallprodukten der elektrolytischen Raffination des Aluminiums beschreiben N. J. Gelperin, M. G. Assmus und S. S. Korowin. Das Gallium wurde aus einer Lösung, die 6,27 n an H_2SO_4 war und eine Chlorionen-Konzentration von 96,6 g/l besaß, mit Butylacetat (Volumenverhältnis 1:1) extrahiert. Bei geringerer Chlorionen-Konzentration sinkt der Verteilungskoeffizient, bei höherer H_2SO_4 -Konzentration steigt der

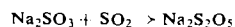
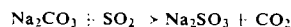
Butylacetat-Verlust. Die Extraktionskolonne war oben und unten mit je einer Injektionsdüse ausgestattet, durch die die beiden Phasen oberhalb, bzw. unterhalb der jeweiligen Beruhigungsräume eingespritzt wurden. Die Zuflußgeschwindigkeit der Extraktionslösung betrug 5,3 l/Stunde. Unter den angeführten Bedingungen erreichte der Extraktionsgrad 97 bis 99 %. Die Reextraktion wurde mit Wasser vorgenommen. / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem., russ.) 35, 516 (1962) / -Bk. [Rd 202]

Die Verminderung der Korrosion des Titans in Schwefelsäure durch organische Verbindungen untersuchten A. P. Brynza und L. J. Gerasjutina. Setzt man zu 5 n H_2SO_4 geringe Mengen p-Nitroanilin, m-Nitroanilin, p-Aminophenol, p-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, Nitrobenzol oder o-Nitroanisol zu, so wird der Oberflächenangriff auf Titan verhindert, bzw. stark herabgesetzt. Vermutlich bildet sich eine Schutzschicht auf der Titanoberfläche aus. Die kleinste noch wirksame Konzentration lag bei allen Zusätzen bei 3 mMol/l. Die Dauer der Versuche betrug 16–24 Stunden. / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem. russ.) 35, 683 (1962) / -Bk. [Rd 215]

Die Entfernung von Bleitetraäthyl aus Luft mit Aktivkohle in einem Wirbelschichtverfahren studierte I. F. Zemskow. Die Luft wird von unten in einen Adsorber geblasen, in dem sich übereinander vier Siebböden befinden, auf die laufend neue Aktivkohle gegeben wird. Die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft beträgt 1,2 bis 1,5 m/sec. Die Aktivkohle wird dabei in der Schwebelage gehalten; auf jedem Siebboden liegt stets eine Schicht von 80 mm Höhe. Die „gereinigte“

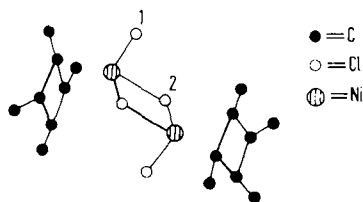
Luft entweicht mit etwa 4 % Kohlenstoff-Gehalt. Diese Kohlenstoff-Reste werden in einem Cyclon zu 99 % abgeschieden. Die unten im Adsorber abgehende Aktivkohle wird mit Cl_2 behandelt, wobei das Bleitetraäthyl in PbCl_2 übergeht, das mit Wasserdampf ausgewaschen und mit Na_2SO_4 in PbSO_4 umgesetzt wird. Die Kohle wird getrocknet und dem Adsorber wieder zugeführt. / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem. russ.) 35, 536 (1962) / Bk. [Rd 218]

Natriumsulfit und Natriumpyrosulfit stellten I. G. Blacher und A. G. Larjuschkina aus Natriumcarbonat und einem SO_2 -Luftgemisch bestimmten Feuchtigkeitsgrades nach dem Wirbelschichtprinzip her.



Das SO_2 /Luftgemisch wurde mit Wasserdampf gesättigt und über einen Vorwärmer von unten in den Reaktor geblasen, der mit einer feuchten, wirbelnden Sodaschicht gefüllt war. Folgende Faktoren beeinflussen die Reaktion: a) Feuchtigkeit der Soda (höchstens 13 %), b) Höhe der Wirbelschicht, c) Temperatur des Gases ($15-57^\circ\text{C}$), d) SO_2 -Konzentration (optimal 7 %), e) Geschwindigkeit des Gases (optimal 0,3 m/sec). Durch den Zusatz von 0,03 % Inhibitor (Metol) wurde die Ausbeute erhöht. Die Temperatur der wirbelnden Schicht betrug während der Reaktion 40 bis 75°C ; die Ausnutzung des SO_2 betrug 95–97 % am Anfang und 10–20 % am Ende des Prozesses. / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem. russ.) 35, 503 (1962) / Bk. [Rd 219]

Die Struktur des Tetramethylcyclobutadien-nickel(II)-chlorids [1] untersuchten J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills und H. M. M. Shearer. Das Benzol-Solvat dieser Verbindung ist nach einer Röntgenstrukturanalyse monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 8,311 \text{ \AA}$, $b = 11,944 \text{ \AA}$, $c = 12,715 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 2'$, 4 Komplexmoleküle + 2 Benzolmoleküle pro Elementarzelle. Der Komplex liegt dimer vor. Jedes Ni-Atom ist auf der einen Seite mit dem Cyclobutadien-Ring, auf der anderen Seite mit drei Cl-Atomen verbunden, von denen zwei eine Brücke zum nächsten Ni-Atom bilden, schematisch:



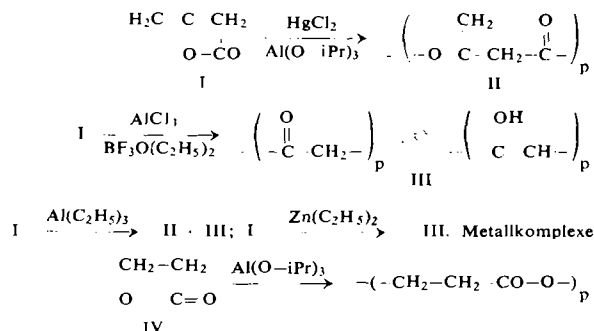
Die Abstände betragen $\text{Ni}-\text{Cl}_1 = 2,26 \text{ \AA}$, $\text{Ni}-\text{Cl}_2 = 2,35 \text{ \AA}$. Der Cyclobutadien-Ring ist quadratisch oder annähernd quadratisch ($\text{C}-\text{C} = 1,40$ bis $1,45 \text{ \AA}$), die Methyl-Gruppen sind etwas aus der Ringebene herausgedreht (vom Ni weg gerichtet). Die Benzolmoleküle liegen zwischen den C_6H_{12} -Gruppen benachbarter Moleküle. / Helv. chim. Acta 45, 647 (1962) / Ko. [Rd 188]

Naphthalin-natrium als reaktionsfähiges Metallierungsmittel für Verbindungen mit α -acidem Wasserstoff verwendeten L. Horner und H. Güsten zur Alkylierung von Nitrilen. Bei 60°C können Diphenylacetonitril und Benzylcyanid mit der grünen Lösung des Naphthalin-natriums (dargestellt aus äquivalenten Mengen Naphthalin und Natrium in absol. Tetrahydrofuran) unter Reinststickstoff genau austitriert werden. Das metallierte Nitril wird dann in bekannter Weise alkyliert. In Benzylcyanid lassen sich so in einem Eintopfverfahren zwei verschiedene Alkylreste nacheinander einführen. Da keine Nebenprodukte entstehen, ist das Naphthalin-natrium dem häufig verwendeten Natriumamid überlegen. Die mit Naphthalin-natrium erhaltenen Ausbeuten

[1] Darstellung: R. Criegee u. G. Schröder, Angew. Chem. 71, 70 (1959).

liegen in der gleichen Höhe wie bei Anwendung von Natriumamid oder Phenylnatrium. So konnte u. a. das bekannte Spasmolytikum Polamidon® in guter Ausbeute synthetisiert werden. / Liebigs Ann. Chem. 652, 99 (1962) / H. [Rd 216]

Die Polymerisation von Diketen und von β -Propiolacton hängt nach J. Furukawa, T. Saegusa und N. Mise wesentlich von den Katalysatoren und Lösungsmitteln ab:



Die Ausbeuten aus I mit HgCl_2 in Toluol erreichen 60 % (bei 5 bis 20°C ; 24 h). In Dioxan und Tetrahydrofuran tritt keine Polymerisation ein; in Aceton entsteht ein gelbes Öl (35 %, $\text{Kp} 110-140^\circ\text{C}$), während die übrigen Produkte fest sind (Reinigung durch Lösen in Dimethylformamid und Fällen mit Äther. Die Polyester liefern bei der alkalischen katalysierten Alkoholyse Acetessigester. Aus IV entsteht (in 1 bis 5 Tagen) nur ein Polymeren-Typ (maximal 82 %) mit einem Mol.-Gew. von ca. 1000 ($\text{Fp} 90-95^\circ\text{C}$) und Fähigkeit zur Filmbildung. / J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 65, 254 (1962) / Sr. [Rd 206]

Zur Bestimmung von Wasser in plastischen Kunststoffen nach der Karl-Fischer-Methode arbeitet K. Muroi wie folgt: Proben-schnitzel (0,2 bis 1 g) werden 30 bis 60 min in einem N_2 -Strom (0,18 bis 0,94 l/min) auf $100-200^\circ\text{C}$ erwärmt; das mitgenommene Wasser wird in einer wasserfreien Mischung (1:1) von CH_3OH und Glykol absorbiert und unmittelbar mit dem Karl-Fischer-Reagens titriert. Brauchbare Ergebnisse wurden bei Nylon, Polycarbonaten, Polypropylen und Polyäthylen erhalten. / Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 11, 351 (1962) / Sr. [Rd 205]

Acetylen-Reaktionen lassen sich in flüssiger Phase ausführen. J. J. Nedwick hat dafür folgendes Verfahren ausgearbeitet: Acetylen wird unter Druck (6–20 atm) bei ca. 0 bis 40°C in entspr. Lösungsmitteln, die die umzusetzende Substanz enthalten oder direkt in dieser gelöst. Die Mischung wird dann in den Reaktor (Schlangenrohr) gepumpt, wobei durch hohen Druck (100–140 atm) die Entstehung einer Gasphase vermieden wird. Der Reaktor steht in einem Ölbad; die Umsetzung findet im allgem. zwischen 150 und 240°C statt. Die Katalysatorsysteme werden über eine gesonderte Leitung eingepumpt. Verweilzeit im Reaktor, je nach Reaktion, 2 bis 10 min. Nach Verlassen des Reaktors wird das Produkt gekühlt, entspannt und destilliert. – Das Verfahren ist explosions-sicherer als die bisher bekannten und liefert zudem bessere Ausbeuten. Reaktionsbeispiele: Vinylierung von Alkoholen, Pyrrolidon, Kondensationen mit Ketonen und Estern. / Ind. Engng. Chem., Proc Design & Developmt. 1, No. 2, 137 (1962) / Gg. [Rd 201]

Den katalytischen Einfluß von Mercaptanen und Disulfiden auf die photochemische Decarbonylierung einiger Aldehyde studierten S. G. Cohen, J. D. Berman und S. Orman. Es handelt sich hierbei um eine seit längerem bekannte, über eine Radikalkette verlaufende Reaktion, die durch Di-t-butylperoxyd bei $130-140^\circ\text{C}$ oder UV-Licht gestartet werden kann. An Hand des entwickelten CO läßt sich die Reaktion leicht messend verfolgen. Wurde 2-Äthylhexanal (I) bei $140-145^\circ\text{C}$ unter Helium im Pyrexgefäß belichtet (275 W RS „sunlamp“

außerhalb des Gefäßes), so entstanden maximal 0,06 Mol CO pro min und 9 % Heptan (II) in 20 h. Zusatz von 3 bis 4 Molprozent Thioglykolsäuredisulfid, Diphenyldisulfid oder Dibenzylsulfid erhöhte $R_{\max}(\text{CO})$ um den Faktor 4,5 bzw. 5 bzw. 10. Im letzten Falle betrug die Reaktionsdauer 20 h, die Ausbeute an II 68 %; 17 % I wurden zurückerhalten. Die beste Wirkung erzielte man mit Benzylmercaptan (Faktor 50), jedoch kam die Reaktion hier schon nach wenigen Stunden zum Stillstand. Die Heptan-Ausbeute betrug 39 % neben 39 % unverändertem Aldehyd. Die für den Verlauf der Radikalkette wichtigen $\text{RS}\cdot$ -Radikale, die offenbar bedeutend wirksamere H-Abstraktoren darstellen als es Alkyl-Radikale sind, werden wahrscheinlich durch rasche, noch nicht aufgeklärte Terminationsvorgänge verbraucht. Durch Zusatz von weiterem Benzylmercaptan konnte die bereits verlangsamte Reaktion nämlich erneut beschleunigt werden. Interessant ist, daß die Decarbonylierung von n-Heptanal durch Benzylmercaptan nur geringfügig beschleunigt werden konnte. — Auch Benzophenon sensibilisiert die durch Licht gestartete Decarbonylierung von I (Faktor 5); ebenso die von n-Heptanal und Hydrozimaldehyd. Das Benzophenon wurde dabei zum größten Teil unverändert zurückgewonnen. Die Geschwindigkeit der erstgenannten Reaktion wurde durch Zusatz von 2-Mercaptomesitylen, das ein sehr wirksamer Inhibitor der licht-induzierten Reduktion des Benzophenons zu Benzpinakon ist, nicht herabgesetzt. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daß die inhibierende Wirkung des 2-Mercaptomesitylens auf die Pinakonbildung nicht auf einer Löschung des angeregten Zustandes der Carbonyl-Gruppe beruht. / Tetrahedron Letters No. 2, 43 (1962) / —Ku. [Rd 176]

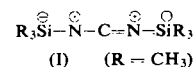
Alkyl-hydroperoxyde werden nach G. Wilke und P. Heimbach aus Olefinen über Bortrialkyle als Zwischenstufe synthetisiert. Aus N-Triäthylborazan und Olefinen gewinnt man die Bortrialkyle, die zu RB(OOR)_2 autoxydiert werden. Die Nachoxydation mit Persäuren liefert ROB(OOR)_2 und die anschließende Hydrolyse die Hydroperoxyde. Auf diesem Wege werden z.B. Cyclododecyl-, Cyclooctyl-, Undecyl-, 2-Äthyl-hexyl-, 2-Phenyl-äthyl-, Indanyl-(1)- und Indanyl-(2)-hydroperoxyd hergestellt. / Liebigs Ann. Chem. 652, 7 (1962) / —Wi. [Rd 217]

Methylmalonsäure-Ausscheidung bei Vitamin-B₁₂-Mangel beobachtete A. M. White bei Patienten, die an Megaloblasten-Anaemie leiden (Megaloblasten = abnorm große, kernhaltige rote Blutkörperchen). Zellfreie Extrakte von *Propionibacterium shermanii* und Rattenleber benötigen ebenso wie die Protozoen *Ochromonas malhamensis* Vitamin B₁₂, um Methylmalonyl-CoA in Succinyl-CoA umwandeln zu können. Es gelang nun zu zeigen, daß Methylmalonsäure auch Bestandteil des normalen menschlichen Urins ist (4 bis 5 mg/24 h) und daß ihre Ausscheidung bei Vitamin-B₁₂-Mangel auf das 10- bis 20-fache (50 bis 90 mg/24 h) steigt. Erhält der Patient Vitamin B₁₂, so normalisiert sich die ausgeschiedene Menge. Möglicherweise ist die bei Vitamin-B₁₂-Mangel auftretende Anreicherung von Methylmalonsäure toxisch und ruft einige oder sogar alle Symptome der perniciosen Anaemie hervor. / Tagung d. Biochem. Soc. u. d. Société Belge de Biochimie, Lüttich, Mai 1962 / —Hg. [Rd 208]

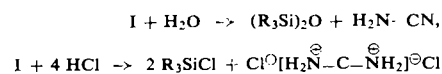
Änderungen des Lipoid-Stoffwechsels beim anaphylaktischen Schock untersuchten P. Goadby und W. G. Smith an der Meerschweinchenlunge. Sensibilisierte Meerschweinchen atmeten versprühtes Antigen ein. Während der ersten 15 min des daraufhin einsetzenden anaphylaktischen Schocks nahmen der Cholesterin-Gehalt der Lungen um 30 %, der Phospholipoid-Gehalt um 15 % ab. Später wurden die verlorengegangenen Lipide ersetzt, doch traten dabei Anomalien in der chemischen Zusammensetzung auf: 60 min nach dem Schock enthielten die Neutralfette mehr Linolsäure und weniger Stearinsäure als die Neutralfette normaler Lungen. Dagegen fand sich in den Phospholipoiden mehr Palmitinsäure sowie weniger Linol- und Linolensäure als normal. Offenbar führt also der anaphylaktische Schock auch zu einer stärkeren

Umstimmung des Lipoidstoffwechsels. / Tag. d. Biochem. Soc. u. d. Société Belge de Biochimie, Lüttich, Mai 1962 / —Hg. [Rd 207]

Bis-trimethylsilyl-carbodiimid, den ersten Vertreter einer neuen Stoffklasse, synthetisierten J. Pump und U. Wannagat. Metallisierung von N,N'-Bis-trimethylsilyl-harnstoff (erhalten durch Silylierung von Harnstoff mit Hexamethyldisilazan) mit LiC_6H_5 oder NaNH_2 und Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gab das außerordentlich stabile Bis-trimethylsilyl-carbodiimid, $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}_2$, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, K_p 164 °C, $n_D^{20} = 1,4351$, $d_4^{25} = 0,8211$ g/cm³, Trouton-Konst. 24,3 cal/Mol-Grad (Ausbeute 80 % bzw. 12 %). Das IR-Spektrum entspricht der Konstitution. Die besondere Beständigkeit läßt sich durch Resonanzstabilität mehrerer mesomerer Grenzformen, von denen I das Hauptgewicht zukommen

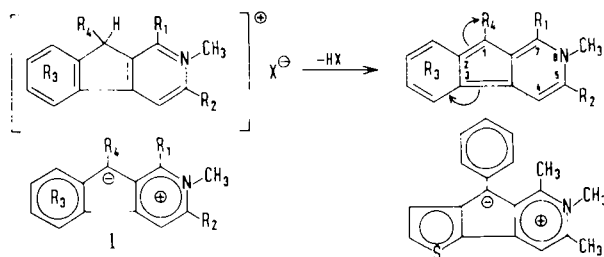


dürfte, deuten. Die chemischen Reaktionen unterscheiden sich von denen organischer Carbodiimide. Die Verbindung ist gegen Wasser stabiler als das organische Analogon, bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar und reagiert weder mit H_2S , NH_3 , Anilin noch mit katalytisch angeregtem H_2 , H_2O und HCl spalten die Silyl-Gruppen ab:



I ist ferner aus Na-Bis-trimethylsilyl-amid und Phosgen bzw. Si-Tetraiscyanat mit 60 % bzw. 20 %, aus Di-Ag-cyanamid und Trimethylchlorsilan mit 90 % (roh) Ausbeute erhältlich. / Liebigs Ann. Chem. 652, 21 (1962) / —Ma. [Rd 210]

Die Synthese von Tricyclo-isoazalenen beschreiben W. Treibs und J. Beger. 2-Azafluorene, erhältlich aus 4-Aryl-3-carboxypyridinen, geben bei Quaternierung und nachfolgender Laugbehandlung Tricyclo-isoazalene (I). Diese sind z.T. in Lösung äußerst instabil, z.T. im kristallisierten Zustand auffallend beständig. Aryle im N-haltigen 6-Ring haben hypsochromen, im 5-Ring bathochromen Einfluß. Die Thienogruppe wirkt gegenüber der Benzogruppe stark hypsochrom. Beispiele: 5.6.7-Trimethyl-1-phenyl-2.3-benzisoaza-

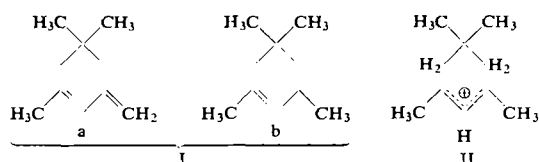


en, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$, Fp 212–216 °C, schwarze Kristalle, Lösung blauviolett; 5.6.7-Trimethyl-1-phenyl-thieno[3'.2':2.3]isoazalen (II), $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NS}$, Fp 188–191 °C, rotviolette Kristalle, Lösung violettrot. / Liebigs Ann. Chem. 652, 192, 204, 212 (1962) / —Ma. [Rd 211]

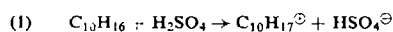
Sehr schnelles Erhitzen fester Körper auf sehr hohe Temperaturen ist nach L. S. Nelson mit Hilfe einer Blitzlichtentladung möglich. Man läßt dazu einen Kondensator hoher Kapazität sich über ein mit einem Edelgas von etwa 0,1 atm Druck gefülltes Entladungsrohr entladen und erreicht etwa 100 msec lang Bestrahlungsstärken von etwa 20 kW/cm². Um die Energie der Entladung möglichst vollständig zu absorbieren, sollte die zu erhaltende Probe als feines Pulver oder als feiner Draht vorliegen. Die erreichbaren Temperaturen liegen bei etwa 5000 °C. / Science (Washington) 136, 296 (1962) / —Hz. [Rd 234]

Die Struktur von Arsentrisulfid-Gläsern untersuchten *T. E. Hopkins, R. A. Pasternak, E. S. Gould und J. R. Herndon* röntgenographisch. Solche Gläser sind wegen ihrer IR-Durchlässigkeit, ihres hohen Brechungsindex und ihrer guten Bearbeitbarkeit von Interesse. Reines As_2S_3 -Glas besitzt eine orpiment-artige Nahstruktur. Jod-haltige As_2S_3 -Gläser (dargestellt durch Tempern von As_2S_3 in Gegenwart von Jod) enthalten As-J- und S-S-Bindungen. Durch die Einführung des Jods werden die orpiment-artigen Schichten aufgebrochen, wodurch sich Kettenstrukturen ausbilden. Dies geht auch aus der starken Erniedrigung des Erweichungspunktes und der Viskosität von jod-haltigen Gläsern hervor. Die Ketten sind vermutlich gefaltet. / *J. physic. Chem.* 66, 733 (1962). / Ko. [Rd 224]

Stabile Allyl-Kationen beobachteten *N. C. Deno, H. G. Richey jr., J. D. Hodge und M. J. Wisotzki*. Versetzt man das aus Isophoron und Methylmagnesiumjodid erhaltliche Dien-Gemisch I (a + b) mit konz. Schwefelsäure oder löst man I in Dichlormethan und gibt feuchtes Aluminiumchlorid zu, so entstehen stabile Lösungen des Allyl-Kations II. Die

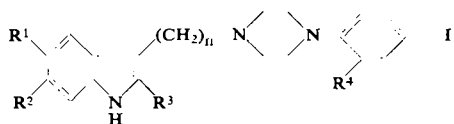


Struktur von II wird durch das magnetische Kernresonanzspektrum bewiesen. Ferner ergibt sich aus der Gefrierpunktsdepression in 90-proz. H_2SO_4 ein ν -Faktor von 2,08, was auf die Reaktion (1) schließen läßt.



Durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser entsteht das Dien-Gemisch I zurück. Auch andere Diene ergeben in konz. Schwefelsäure solche Allyl-Kationen. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1498 (1962) / -Ko. [Rd 226]

1-[Indolyl-(3-alkyl)-4-arylpiperazine, eine neue Klasse von Tranquilizern, beschreiben *S. Archer* und Mitarbeiter. Verbindungen des Typs I wurden durch Kondensation von Indolalkansäuren mit Phenylpiperazinen und anschließende Reduktion hergestellt. Maximale sedative Wirkung trat bei $n = 2$ bzw. 3 und Substitution des Indolkernes durch 2-Methyl- oder 5,6-Dimethoxy-Gruppen ein. Die sedative Aktivität scheint einer peripheren adrenolytischen Wirkung in gewissem Grade parallel zu gehen. Verbindung I, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{OCH}_3, \text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{R}^4 = \text{H}$, $n = 2$, sog. „Oxypertine“, rief in

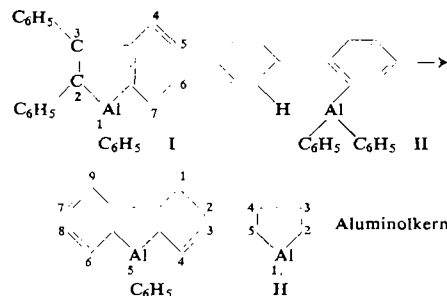


kleinen oralen Gaben bei Rhesusaffen eine sedative Wirkung, bei höheren Katalapsie hervor. Sie verstärkt im Gegensatz zu Chlorpromazin die analgetische Wirkung von Morphin nicht, wirkt antiemetisch und setzt bei Ratten aus Herz oder Hirn kein Serotonin frei. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1306 (1962) / -Ma. [Rd 229]

Die Erzeugung von Ramanspektren mit einem optischen Maser als Lichtquelle beschreiben *S. P. S. Porto und D. L. Wood*. Der größte Vorteil des Masers ist hierbei die strenge Monochromasie des ausgesandten Lichtes. Die Fluoreszenz des als Maser-Kristall verwendeten Rubins läßt sich durch große Entfernung des Masers vom Raman-Streurohr praktisch eliminieren, da das Maser-Licht ziemlich scharf gebündelt ist, die Fluoreszenz aber in alle Raumrichtungen gleichmäßig ausgestrahlt wird. Die Maser-Anordnung eignet sich vor

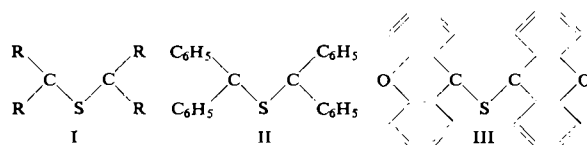
allein für Raman-Messungen an Substanzen, die im grünen und blauen Spektralbereich absorbieren. / *J. opt. Soc. Amer.* 52, 251 (1962) / -Hz. [Rd 233]

Aluminole, ungesättigte, 5-gliedrige Aluminium-Heterocyclen, synthetisierten *J. J. Eisch und W. C. Kaska*. Einwirkung von Triphenyl-Al auf Diphenylacetylen bei 200°C in der Schmelze oder in Phenyläther gab unter Benzol-Entwicklung 1.2.3-Triphenyl-benzaluminol (I), $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{Al}$, blaßgelb, Fp $285 - 288^\circ\text{C}$, das in 2.3-Diphenylindon übergeführt werden konnte. o-Biphenyl-diphenyl-Al (II), erhalten aus o-Biphenyl-Li und Diphenylaluminiumchlorid, ging bei 200°C unter Benzol-Entwicklung in 5-Phenyl-dibenzaluminol (III), Fp 225



bis 230°C , über. Die neue Cyclisierungsreaktion derartiger α, β -ungesättigter Systeme, wie z.B. II, beruht vermutlich auf π -Elektron-Entzug aus der vinylogenen β -Stellung. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1501 (1962) / -Ma. [Rd 228]

Eine neue direkte Synthese von Äthylensulfiden geben *N. Latif und I. Fathy* an. Symmetrische Äthylensulfide der Formel I sind durch Reaktion von Diazoalkanen mit elementarem Schwefel erhältlich. Die Reaktion verläuft mit guten Ausbeuten bei Raumtemperatur in Äther. Vermutlich wird das Diazoalkan zunächst in ein Biradikal gespalten, das mit S zum Thioketon reagiert, das sich dann mit einem weiteren Diazoalkanmolekül zum Äthylensulfid umsetzt. Beispiele:



Epithio-tetraphenyläthan (II), Fp 178°C ; Epithiobidiphenyläthan; Dispiro(xanthen-9.2'-thiiran-3'.9''-xanthen)(III); Dispiro(thioxanthen-9.2'-thiiran-3'.9''-thioxanthen). / *J. org. Chemistry* 27, 1633 (1962) / -Ma. [Rd 230]

Metallkomplexe zur Krebsbekämpfung. *D. Francis, St. Kirschner, J. G. Bergman und Yung-Kang Wei* synthetisierten 44 Metall-Komplexe und prüften sie auf ihre Wirksamkeit gegen Krebs. Ihr Ziel war herauszufinden, ob der mögliche Einfluß von Viren auf das Wachstum von Tumoren gestoppt oder verringert werden kann, wenn man die Viren, die Proteine und Nucleinsäuren enthalten, durch Metall-Komplex-Bildung verändert. 8 der Metall-Komplexe zeigten einige Wirkung gegenüber Mäusetumoren. Wie die Metall-Komplexe genau reagieren, weiß man noch nicht. Metall-Ionen scheinen dabei wichtig zu sein, denn man fand bei Substanzen, die normalerweise unwirksam sind gegen Krebs, Wirksamkeit, wenn sie als Metall-Komplexe vorlagen. Die Platin- und Palladium-Komplexe von 6-Mercaptopurin zeigten die größte Aktivität: Sie war größer als die von 6-Mercaptopurin selbst. / 141. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 4ON / -A. [Rd 232]

Fabianit, ein neues Mineral, beschreiben *H. Gaertner, K.-L. Roese und R. Kühn*. Es wurde in einem gestörten Zechstein I des Erdgasfeldes Rehden bei Diepholz gefunden. Die Zusammensetzung ist $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})$. Die idiomorphen Kristalle sind 0,3 bis 2,5 cm groß. Die Kristalle sind sekundär entstanden. / *Naturwissenschaften* 49, 230 (1962) / -Ma. [Rd 231]