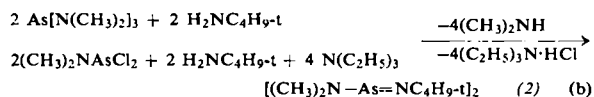
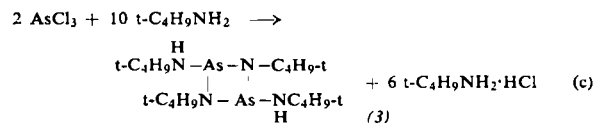


hauptsächlich sterische Effekte verantwortlich. So führt die Einwirkung von sperrigem tert.-Butylamin auf (1), im Gegensatz zur Reaktion von $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{-n}$ [3], über ein $(\text{CH}_3)_2\text{NAs}(\text{HNC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$, $K_p = 67^\circ\text{C}/\text{HV}$, $n_D^{20} = 1,4717$, zu stabilem, dimerem Dimethylamino-tert.-butylimino-arsan (2), $K_p = 111\text{--}113^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$, $n_D^{25} = 1,5148$.

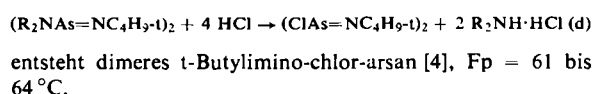


Dimeres tert.-Butylamino-tert.-butylimino-arsan, $K_p = 125^\circ\text{C}/\text{HV}$, $F_p = 80\text{--}85^\circ\text{C}$, ist durch Umaminierung nicht, jedoch nach (c)



leicht darstellbar.

HCl spaltet die As-N-Bindungen in (2) und (3) selektiv. Bei stöchiometrischem Einsatz werden zunächst die exocyclischen As-N-Bindungen gelöst. Nach (d)



Eingegangen am 11. März 1963 [Z 464]

[1] G. Kamai u. Z. L. Khisamova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) 105, 489 (1955).

[2] L. Bourgeoise u. J. Bolle, Mém. Serv. chim. Etat 34, 411 (1948).

[3] H.-J. Vetter u. H. Nöth, Angew. Chem. 74, 943 (1962).

[4] G. Ohlah u. A. Oswald, Canad. J. Chem. 38, 1428 (1960).

Trennung und Bestimmung anorganischer Ionen in Eisessig [1]

Von Dr. B. Sansoni und Dipl.-Chem. R. Stolz

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel erlaubt zahlreiche neuartige Trennungen anorganischer Ionen durch Fällungsreaktionen [2]. Wir haben erstmals einen qualitativen Kationentrennungsgang in nichtwässriger Lösung entwickelt [2a, 3]. Die kristallwasserhaltigen Metallacetate werden 15 h im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Technisch reiner Eisessig wird einmal ausgefroren.

Trennungsschema in Eisessiglösung [2a, 3]

Gegeben: Ag, Ti, Bi, Pb, Cu, Cd, Cr, Al, Ni, Zn, Ba, Sr, Mg, NH₄
 Löserückstand: Cr, Al
 KSCN-Fällung: Ag, Ti, Pb, Cu, Cd, Ni
 H₂SO₄-Fällung: Bi Zn, Ba, Sr, Mg, NH₄
 SCN⁻-Fällung in Wasser gelöst: Ag, Cu, Ti, Pb/Cd, Ni
 SO₄²⁻-Fällung in verd. HNO₃/H₂O gelöst: Ba, Sr/Bi, Zn, Mg, NH₄

Metallionen, die im wässrigen System in einer analytischen Gruppe stehen, gelangen häufig im nichtwässrigen System in verschiedene Gruppenfällungen. Die Fällungen lösen sich oft in Wasser, sind aber allgemein nicht so quantitativ wie dort. Nach dem Ergebnis konduktometrischer Titrations fallen in Eisessig:

AgSCN, TlSCN, Pb(SCN)₂, Cu(SCN)₂, [CuSCN/Cu(SCN)₂], Cd(SCN)₂, Ni(SCN)₂; BaSO₄, SrSO₄, Bi₂(SO₄)₃, MgSO₄, (NH₄)₂SO₄.

HgAc₂ ergibt mit SCN⁻ zuerst Hg(SCN)₂, dann Hg(SCN)₃⁻ und schließlich Hg(SCN)₄²⁻.

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der reinen Acetatlösungen in Eisessig unter analytischen Bedingungen gemessen (Eisessig p.a. mit 0,1 bis 0,3% H₂O; Acetate wie oben; Lösungen enthalten 0,2 bis 0,9%

H₂O; $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; Messungen in Glovebox über P_2O_5). Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Eisessigs ist 1,0 bis $1,1 \cdot 10^{-7}$, diejenige der 0,1n-Acetatlösungen 2 bis $1 \cdot 10^{-5}$ (NH₄, Ba), 8,7 bis $7,7 \cdot 10^{-6}$ (Sr, Mg, Tl), 2 bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ (Ni, Cd, Pb) und 1,1 bis $0,9 \cdot 10^{-7}$ (Bi, Cu) [$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Das Minimum der Äquivalentleitfähigkeiten liegt zwischen 0,1 und 0,01 n und sinkt in der Reihe NH₄, Tl; Ba, Sr, Mg; Cd, Ni, Pb von 0,14 auf 0,005, für Cu und Bi auf $< 0,005$ [$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Val}^{-1}$]. Die Dielektrizitätskonstanten der 0,1n-Lösungen betragen 7,2 bis 8,5 und der 0,01n-Lösungen 6,5 bis 6,7. Das ist bemerkenswert nahe der DK des verwendeten Lösungsmittels von 6,4 bis 6,5 (wasserfrei 6,14).

Demnach dissoziieren die untersuchten Metallacetate in Eisessig überraschend wenig. Das ist zusammen mit andersartiger Solvation [1b] eine wesentliche Ursache für die im Vergleich zum wässrigen System unterschiedlichen und leider häufig nicht so quantitativen Fällungen. Sie erklärt auch die oft starke Abhängigkeit der Kationenfällung in Eisessig von der Art des Anions.

Konduktometrische Titrations erlauben in Eisessig quantitative Bestimmungen von etwa 5 bis 120 mg Nitrat durch Fällung mit 0,2n BaAc₂·H₂O als Ba(NO₃)₂ sowie von etwa 20 bis 200 mg Natrium durch Fällung mit 0,5 n H₂SO₄ oder (COOH)₂·2H₂O. Ni²⁺ wird von Co²⁺ durch Fällung mit SCN⁻ als Ni(SCN)₂ ↓ abgetrennt, während tiefblaues [Co(SCN)₄]²⁻ in Lösung bleibt [4].

Eingegangen am 18. März 1963 [Z 476]

[1] Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln III. a) I. Mittlg. B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 595 (1954); b) II. Mittlg. Z. Naturforsch. 11b, 117 (1956).

[2] a) B. Sansoni u. W. Hass, Abschlußarbeit Regensburg, März 1953; b) B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 330 (1954); c) K. Starke u. A. T. Casey, Master's Thesis, Vancouver B.C., April 1953; H. Hardt, Vortrag Bonn 1962 (Angew. Chem. 74, 500 (1962)).

[3] R. Stolz, demnächst erscheinende Dissertation, Marburg/L. 1963.

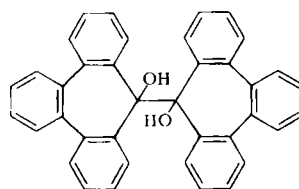
[4] Mit Berrang, Arold, Murawski u. v. Elsner, unveröffentl. 1962/3.

Hexabenzooctalen aus Tribenzotropen

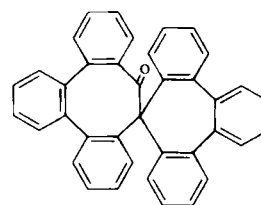
Von Dr. W. Tochtermann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Tribenzotropen (1) erhält man leicht aus dem Diels-Alder-Addukt von Furan an 4,5-Dehydro-2,3; 6,7-dibenzotropen [1] durch katalytische Hydrierung und anschließende Wasser-

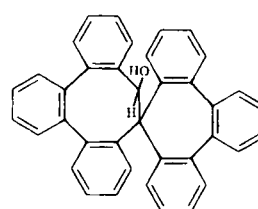


(2)

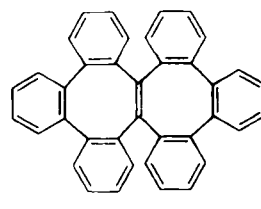


(3)

abspaltung. Reduktion von (1) mit Magnesium/Magnesiumjodid in Äther/Benzol führt zum Pinakol (2) ($F_p = 220$ bis 221°C ; 30–35%), das mit Eisessig/Schwefelsäure oder mit Phosphorperoxyd in Xylol glatt Pinakol-Umlagerung



(4)



(5)