

	R <sup>1</sup>	n	K <sub>p</sub> [°C/Torr]		R <sup>2</sup>	K <sub>p</sub> [°C/Torr]
(1a)	H	1	130—150/10 <sup>-3</sup> [a]	(4a)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62—63/0,05
(1b)	CH <sub>3</sub>	1	120—130/10 <sup>-3</sup> [a]	(4b)	CH <sub>3</sub>	46—47/0,05
(1c)	H	2	150/10 <sup>-3</sup> [a, b]	(4c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[c]
(2a)	H	1		(4d)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55/0,01
(2b)	CH <sub>3</sub>	1		(5a)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62—63/0,01
(2c)	H	2		(5b)	CH <sub>3</sub>	46/0,4

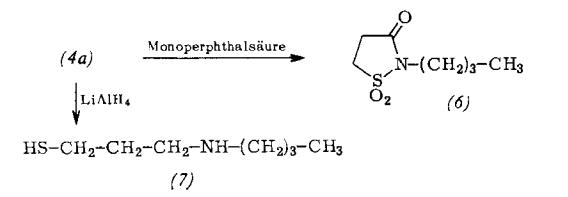
[a] Badtemperatur.

[b] Zersetztlich.

[c] Zersetzt sich bei der Destillation.

dung, wobei vermutlich [4] intermediär Carbonsäureamide mit  $\omega$ -Sulfensäurefunktion auftreten, denn unter den Folge-Substanzen fanden wir stets deren Disproportionierungsprodukte mit Disulfid-Natur, nämlich die (1) entsprechenden Amide. Wesentlich beständiger ist (4d), ebenfalls ein farbloses Öl, mit tertiär gebundenem S-Atom.

Oxydation mit überschüssiger Monoperphthalsäure in Äther/Chloroform wandelt (4a) in N-Butyl-propansultam-3-on (6) um [5], während Lithiumalanat-Reduktion in Äther unter Ringöffnung zu 3-(Butylamino)-propan-1-thiol (7) (K<sub>p</sub> = 82—84 °C/0,2 Torr) führt.



Eingegangen am 22. November 1963 [Z 620]

- [1] R. Schneider, Dissertation, Universität Freiburg/Br., 1963.
- [2] H. Brintzinger, K. Pfannenstiel, H. Koddebusch u. K. E. Kling, Chem. Ber. 83, 87 (1950).
- [3] Kürzlich gelang N. Kharasch u. R. B. Langford, J. org. Chemistry 28, 1901 (1963), die Darstellung von 4-Chlorthio-butyrylchlorid (1c) auf anderem Wege.
- [4] N. Kharasch: Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris 1961, Bd. I, S. 351.
- [5] Der Name Propansultam-3-on wurde von H. Baganz u. G. Dransch, Chem. Ber. 93, 784 (1960), vorgeschlagen.

## Über hydrothermales Sintern

Von Prof. Dr. R. Brill und I. Melczynski

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Es ist bekannt, Metallpulver thermisch zu sintern. Einen ähnlichen Effekt kann man bei einigen Metallpulvern erreichen, wenn man sie mit Wasser behandelt. Dieser Effekt wurde durch Zufall entdeckt, als wir versuchten, Carbonyleisenpulver in einem Soxhlet-Apparat mit Wasser zu waschen. Nach mehrstündiger Extraktion hatte sich aus dem Pulver ein fest zusammenhängender Kuchen gebildet. Wir fanden, daß die Eisenteilchen immer zusammenbacken, wenn man sie so lagert, daß sie in engem Kontakt miteinander stehen und sie dann mit warmem Wasser behandelt oder in Wasser kocht. Die dabei erhaltenen hydrothermal gesinterten Körper sind immerhin so fest, daß sie sich auf der Drehbank bearbeiten lassen. Dabei nimmt die freigelegte Oberfläche das für metallisches Eisen typische Aussehen an. Die Oberfläche läßt sich auch auf Hochglanz polieren. Unter dem Mikroskop zeigt die polierte Fläche eine körnige Struktur. Stark metallisch glänzende Partikel sind neben schwach reflektierenden und einigen dunklen Hohlräumen vorhanden. Das Röntgendiagramm läßt neben den Linien des  $\alpha$ -Eisens die des Eisen-spinells erkennen. Beim Erhitzen in Wasser hat also offensichtlich die Oberfläche der Eisenteilchen mit Wasser reagiert, wobei als wesentliche Endstufe die wasserfreie Spinellphase

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entstanden ist, die die einzelnen Eisenpartikel fest untereinander verbindet.

Ganz ähnliche Effekte lassen sich an Aluminium und Zink beobachten. Dabei wurde von käuflichem Al- bzw. Zn-Pulver ausgegangen. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß Böhmit bzw. ZnO die Metallteilchen verbinden.

Es ist interessant, daß dieses Verbacken der Pulverteilchen der genannten Metalle immerhin zu einer Struktur führt, die mechanisch fest genug ist, um die Einlagerung von anderen Metallen, die für sich nicht hydrothermal sintern, oder auch von inerten Stoffen in beträchtlichen Mengen zu gestatten. Für die technische Anwendung scheint die mechanische Festigkeit der hydrothermal gesinterten Festkörper nicht ganz ausreichend zu sein. Immerhin lassen sie sich mit Nichtmetallen, z. B. Papier und Kunststoffen, bei der Herstellung leicht fest verbinden.

Wir beabsichtigen nicht, die hydrothermale Sinterung vom wissenschaftlichen oder technischen Gesichtspunkt aus weiter zu bearbeiten.

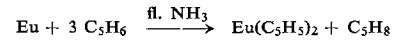
Eingegangen am 25. November 1963 [Z 622]

## Europium-dicyclopentadienyl

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. Hartmut Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch Umsetzen der blauen Lösung von metallischem Europium in flüssigem Ammoniak mit Cyclopentadien im Verhältnis 1:3,1, thermischen Abbau des gelben Reaktionsrückstandes bei 200 °C im Hochvakuum und anschließendes rasches Erhitzen auf 420—440 °C wurde gelbes Europium-dicyclopentadienyl in 20-proz. Ausbeute als kristallines Sublimat gefäßt, die erste ein zweiwertiges Lanthanid enthaltende „sandwich“-Verbindung. Die nach



sich bildende, in flüssigem Ammoniak und Dimethylformamid lösliche, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung zeigt mit 7,62 B. M. [1] nahezu den für das Eu<sup>2+</sup>-Ion zu erwartenden Paramagnetismus (7,9 B. M.). Der daraus zu folgernde salzartige Charakter ist nach der Lage der  $\gamma_{\text{CH}}$ -Frequenz im IR-Spektrum bei 739 cm<sup>-1</sup> nur ganz schwach von kovalenten, zentrischen  $\sigma$ -Bindungsanteilen überlagert. Das Vorliegen symmetrischer Fünfringe ist aus der  $\nu_{\text{CH}}$ -Bande bei 3077 cm<sup>-1</sup>, der  $\omega_{\text{CC}}$ -Bande bei 1435 cm<sup>-1</sup> und der  $\delta_{\text{CH}}$ -Bande bei 1007 cm<sup>-1</sup> zu folgern. Die Ähnlichkeit von  $\nu_{\text{Eu}^{2+}}$  und  $\nu_{\text{Sr}^{2+}}$  mit 1,09 bzw. 1,10 Å und der gleiche Bindungscharakter prägen sich in der Übereinstimmung der entsprechenden Frequenzen von  $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  [2] (739, 3077, 1435 und 1008 cm<sup>-1</sup>) und von  $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  aus.

Eingegangen am 22. November 1963 [Z 621]

[1] Nach Untersuchungen von K. E. Schwarzhan.

[2] E. O. Fischer u. G. Stölzle, Chem. Ber. 94, 2107 (1961).

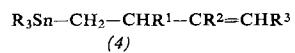
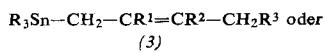
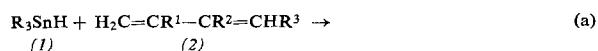
## 1,2- und 1,4-Hydrostannierung von konjuguierten Dienen

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. R. Sommer

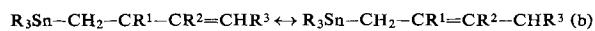
Chemisches Institut der Universität Gießen

Die Hydrostannierung von  $\alpha$ -Olefinen [1] verläuft radikalisch [2, 3]. Es erschien somit nötig, das Verhalten von konjuguierten Dienen zu prüfen. Butadien, substituierte Butadiene (2) und Cyclopentadien werden bei 60—80 °C glatt radikalisch hydrostanniert. Radikalfänger hemmen, Radikalförderer beschleunigen stark. Man erhält nach (a) als Hauptprodukt das

1.4-Addukt (3), daneben in nur geringer Menge das 1.2-Addukt (4) [4]. (3) hat zumindest ganz überwiegend trans-Konfiguration (starke Absorption bei 950–960 cm<sup>-1</sup>). Der Trialkylstanny-Rest greift nach Möglichkeit am nichtsubstituierten Ende des konjuguierten Systems (2) an. Kann nach (b) ein



primäres C-Atom radikalisch werden ( $\text{R}^3 = \text{H}$ ), so reagiert dieses bevorzugt mit dem H aus einem weiteren Molekül (1): man erhält ca. 80 % 1.4-Addukt (3). Sind nur sekundäre C-Atome radikalisch ( $\text{R}^3 = \text{Methyl}$ ), so steigt die Ausbeute an 1.2-Addukt (4) auf ca. 35 %. Beim Dimethylbutadien ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) ist das tertiäre C-Atom anscheinend bevorzugt radikalisch [linke Grenzform in (b)], was zu einem



erhöhten Anteil (4) führt. Den gleichen Effekt beim Phenylbutadien ( $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) verursacht wohl die Neigung zur Erhaltung des Styrol-Systems. Analog wie (1) reagiert auch Diisobutylzinn-dihydrid.

Zur Analyse der Gemische (3) + (4) war u. a. wichtig, daß sich (3) mit Jod bei 0–20 °C selektiv titrieren ließ, wobei die allylständige Alkylstannygruppe rasch und quantitativ abgespalten wird. Zahlreiche mögliche Isomere wurden auch auf anderem Wege dargestellt.

Tabelle 1. Hydrostannierung von Dienen nach (a) bei 70–75 °C.  
Katalysator: Azoisobuttersäure-nitril: Überschuß an Dien: 100 %.

Dien	Organozinn-hydrid	Addukt (Ausb. (3) + (4) 75–96 %)		
		Kp [°C/Torr]	% 1.4 (3)	% 1.2 (4)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	120–122/44	80	20
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	103–106/12	81 [a]	19
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	109–111/12	68	32
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	100–103/12	66	34
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ (5)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	100–101/0,1 [b]	72	28
(5)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	Fp = 69 °C [b]	≥ 95	≤ 5
(5)	$(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$	180–185/12	70	30
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	—	64	36
Cyclopentadien	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	110–113/12 [c]	87	13
Cyclopentadien	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	Fp = 84 °C [b]	≥ 94	≤ 6

[a] Enthält sehr wenig vom inversen 4.1-Addukt.

[b] Aus Äthanol.

[c] Nebenprodukt: Addukt an dimeres Cyclopentadien, Kp = 167 °C/12 Torr.

Eingegangen am 26. November 1963 [Z 623]

[1] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Chimia 16, 122 (1962). Dort weitere Literatur.

[2] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961); Liebigs Ann. Chem. 659, 27 (1962).

[3] W. P. Neumann u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[4] D. J. Cooke, G. Nickless u. F. H. Pollard (Chem. and Ind. 1963, 1493) rechnen bei der Addition von Trimethylzinn-hydrid an Piperylen lediglich mit dem 1.2-Addukt, ohne auf die Möglichkeit der 1.4-Addition einzugehen. Als Ursache für das Auftreten mehrerer Produkte nehmen sie die cis-trans-Isomerie des Piperylens an.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

31. August 1963 in Sitten

#### Aus den Vorträgen:

##### Über die Struktur von Pimaricin

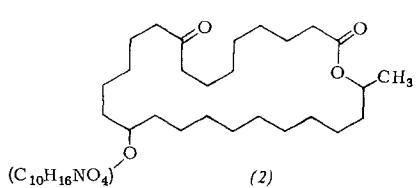
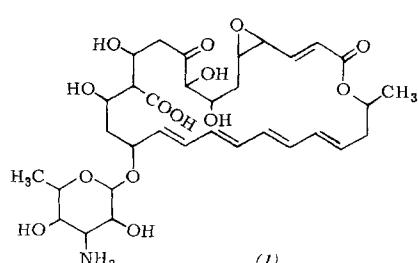
O. Ceder, Stockholm (Schweden)

Es wurde eine erneute Strukturuntersuchung des Polyen-Antibiotikums Pimaricin beschrieben. Die Resultate führten zu Formel (1). Die Struktur ist in Übereinstimmung mit einer Acetat-Biogenese und unterscheidet sich wesentlich von einem früheren Vorschlag [1].

Durch Abbau zu 12-Methylhexacosan, 2-Tetradecyl-dodecandicarbonsäure, 9-Oxohexacosansäure, 5,9-Epoxyhexacosansäure und Hexacosansäure konnten das Kohlenstoffgerüst und die Stellungen von zwei Carboxyl-Gruppen und zwei Sauerstoff-Funktionen in Pimaricin bestimmt werden. Die Identifizierung der erwähnten Verbindungen wurde durch Hochtemperatur-Gaschromatographie, magnet. Kernresonanz und Massenspektrometrie bedeutend erleichtert. Die Lage der Aminohexose Mycosamin und die Größe des makrocyclischen Lactonringes wurden mit Hilfe von (2) ermittelt.

[1] J. B. Patrick u. R. P. Williams, J. Amer. chem. Soc. 80, 6689 (1958).

Die Lage des Tetraensystems und der übrigen Sauerstoff-Funktionen wurde durch Chromsäure- und Perjodat-Oxyda-



tionen, Retroaldol-Reaktionen und spektroskopische Methoden festgelegt.