

Beim Erhitzen in Argon schmilzt sie bis 330 °C nicht. Bei höheren Temperaturen färbt sie sich dunkel. An der Luft zersetzt sie sich nur langsam.

Die Verbindung ist nicht pyrophor wie  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ <sup>[1]</sup>, verfärbt sich aber unter reinem Sauerstoff bei der CH-Analyse sehr rasch zu einem schwarzen Zersetzungprodukt. Um das Americium als  $\text{AmO}_2$  quantitativ zurückzugewinnen, ist ein sehr vorsichtiges Verglühen erforderlich. Andernfalls treten Verluste durch Verflüchtigung auf.

Die Lösungen in Benzol und Tetrahydrofuran sind gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff sehr empfindlich.

Mit Wasser und verdünnten Säuren zerstellt sich die Substanz unter Gasentwicklung und Abscheidung von weißen Flocken primär zu einer rosaarbenen Am(III)-Lösung.

Die IR-Spektren, aufgenommen an polykristallinen Proben in Nujol und Hostaflon, beweisen das Vorliegen von symmetrischen Fünfringen [intensive, charakteristische Banden bei 768/788 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 843 cm<sup>-1</sup> und 1010 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{CH}}$ )]. Die hohe spezifische Radioaktivität des Präparats erforderte bei der Aufnahme der IR-Spektren eine besondere Kompensationstechnik, wodurch in Hostaflon bisher nur Banden bei ca. 3040 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CH}}$ ) und ca. 1480 cm<sup>-1</sup> ( $\omega_{\text{CC}}$ ) nachgewiesen werden konnten.

Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß  $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  dem  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  analog gebaut ist. Die höhere Sublimationstemperatur, die höhere thermische Stabilität, das Lösungsverhalten und die im Vergleich mit  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  bei niedrigeren Wellenzahlen liegende Absorption bei 768/788 cm<sup>-1</sup> sprechen dafür, daß  $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  den Cyclopentadienylkomplexen der Lanthaniden<sup>[3]</sup> ähnlicher ist als  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ <sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 30. November 1965 [Z 107]

[\*] Außerhalb des abgeschirmten Handschuhkastens wurde nur eine unwesentliche Neutronendosis auf Grund der Reaktion  $\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$  festgestellt.

[1] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 77, 866 (1965).

[2] E. O. Fischer, P. Laubereau, F. Baumgärtner u. B. Kanellakopulos, J. organometal. Chem., im Druck.

[3] E. O. Fischer u. H. Fischer, J. organometal. Chem. 3, 181 (1965).

## Zusammenhänge zwischen Coulomb-Potentialen und Protonenlagen bei kristallinen Hydroxoverbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. G. v. Schnering

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Herrn Professor Wilhelm Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen zur Konstitution komplexer Hydroxide<sup>[1]</sup> war es notwendig, Angaben über die Positionen der Protonen zu gewinnen. Die direkte Bestimmung dieser Positionen (Neutronenbeugung, Kernresonanz) ist bei kristallinen Stoffen nicht schnell und einfach durchzuführen. Wir fanden nun, daß man mit einfachen Potentialberechnungen Aussagen über die Protonenlagen bei solchen Verbindungen erhalten kann<sup>[2]</sup>.

Voraussetzung: In kristallinen Hydroxoverbindungen erzeugen die als Punktladungen dargestellten Gitterbausteine an den Orten der Protonen Minima der elektrostatischen Potentiale. Durch Berechnung der Potentialprofile in der Nachbarschaft der Protonenträger sollten sich die Potentialminima und damit die Lagen der Protonen festlegen lassen.

Einschränkung: Es genügt, das Potentialprofil auf jeweils einer Kugeloberfläche zu berechnen, welche im Abstand  $r_0$  den Protonenträger umgibt, wenn man für  $r_0$  den wahrscheinlichen Abstand  $d(\text{O}-\text{H})$  annimmt<sup>[3]</sup>. Man verzichtet so auf die schwierige Berechnung des Gleichgewichtsabstandes  $d(\text{O}-\text{H})$  zugunsten der Ermittlung des Bindungsvektors  $(\text{O}-\text{H})$ . Die Position des Protons ergibt sich dann näherungsweise aus  $r_0$  und  $(\text{O}-\text{H})$ .

Die rechnerische Prüfung erfolgte an Verbindungen, deren Protonenlagen bekannt sind. Die Übereinstimmung zwischen der Lage der Potentialminima im Abstand  $r_0$  vom Protonenträger und dem Experiment ist erstaunlich gut (vgl. Tabelle).

Verbindung	$(xyz)_H$ exp.	$(xyz)_H$ ber.	
LIOH	$z \approx 0,42$ [4]	$z = 0,42$	symmetr. bedingt
Ca(OH) <sub>2</sub>	$z \approx 0,425$ [5]	$z = 0,42$	
Al(OH)	0,909 [6]	0,91	Potent. bei OI ungünstiger
Diaspor	0,412 0,750	0,42 0,75	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,1880 [7]	0,20	
ferroelektr.	-0,0375	-0,02	
Form	0,1355	0,14	

Weitere Rechnungen wurden für Azurit  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ <sup>[8]</sup> und für  $\alpha\text{-KNH}_2$ <sup>[9]</sup> durchgeführt. Nach Messungen mit polarisierter IR-Strahlung<sup>[10]</sup> liegt beim Azurit der Bindungsvektor  $(\text{O}-\text{H})$  in der Ebene (010) und ist gegen [100] um  $138 \pm 5^\circ$  geneigt. Die Rechnung ergibt eine sehr geringe Neigung aus der Ebene (010) heraus (etwa  $5^\circ$  in Richtung [010]) und eine Neigung gegen [100] von  $140 \pm 5^\circ$ . Mit  $r_0 = 0,98 \text{ \AA}$  folgt daraus  $(xyz)_H = 0,75; 0,18; 0,61$ . — Für  $\alpha\text{-KNH}_2$  ergibt sich Übereinstimmung mit den Annahmen von Juza und Mitarbeitern<sup>[9]</sup>.

Somit scheint bei kristallinen Hydroxoverbindungen zwischen dem Verlauf der elektrostatischen Potentiallinien in der Nachbarschaft der protonentragenden Teilchen und den Positionen der Protonen ein direkter Zusammenhang zu existieren, mit dessen Hilfe man die Lage der Protonen abschätzen kann. Darüber hinaus läßt sich das Auftreten „geknickter“ Wasserstoffbrückenbindungen auf die Wechselwirkungen der Protonen mit den anderen Gitternachbarn zurückführen und der Winkel O—H···O recht genau berechnen.

Eingegangen am 18. November 1965 [Z 110]

[1] H. G. Schnering, Angew. Chem. 77, 1090 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1094 (1965).

[2] H. G. Schnering, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1963.

[3] Vgl. G. E. Bacon: Neutron Diffraction. University Press, Oxford 1962.

[4] H. Dachs, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik Kristallchem. 112, 60 (1959).

[5] W. R. Busing u. H. A. Levy, J. chem. Physics 25, 742 (1956).

[6] W. R. Busing u. H. A. Levy, Acta crystallogr. 11, 798 (1958).

[7] H. A. Levy, S. W. Peterson u. J. H. Simonsen, Physic. Rev. 93, 1120 (1954).

[8] G. Gattow u. J. Zemann, Acta crystallogr. 11, 866 (1958).

[9] R. Juza, H. Jacobs u. W. Klose, Z. anorg. allg. Chem. 338, 171 (1965).

[10] W. Gebert, E. Tillmanns u. J. Zemann, Tagung Sektion Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Marburg 1965.

## Kalium-, Rubidium- und Cäsiumthiomanganat(II)

Von Dr. W. Bronger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Herrn Professor Wilhelm Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Nach dem Erhitzen eines Gemisches von Manganpulver, Schwefel und Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumcarbonat auf 750 bis 850 °C in einer Stickstoffatmosphäre und Erkalten der Schmelze ließen sich durch Behandlung mit Wasser die drei ternären Verbindungen  $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  isolieren. Sie fallen als granatische, plättchenförmige Kristalle an. Die Darstellung analysenreiner, nicht

durch MnS verunreinigter Alkalithiomanganate ist abhängig von der Temperaturführung bei der Herstellung der Präparate. Die Auswertung von Drehkristall- und integrierten Weissenbergdiagrammen um [010] und [001] sowie von Guinieraufnahmen ergab für  $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  eine rhombische Elementarzelle (Raumgruppe:  $C_{2v}^1\text{-Iba}2$ ;  $Z = 4$ ). Patterson-, Fourier- sowie Differenzsynthesen längs [010] führten zu den Koordinaten der Mn-, Cs- und S-Teilchen mit einem Zuverlässigkeitswert von  $R = 0,16$  für alle beobachteten Reflexe. Aus der Intensitätsverteilung der schwachen Reflexe (h1l) und (h3l) ergab sich eine statistische Verteilung von vier Mn-Teilchen auf die Punktlagen 4a und 4b. Bei Einbeziehung der acht weiteren in den Positionen 8c liegenden Mn-Teilchen in eine statistische Besetzung wurde eine schlechtere Übereinstimmung zwischen  $F_o$ - und  $F_c$ -Werten erhalten. Parameterwerte:

4 Mn statistisch verteilt auf 4a und 4b mit z jeweils gleich 0,000.

8 Mn in 8c mit  $x = 0,000$ ;  $y = 0,250$ ;  $z = 0,000$ .

8 Cs in 8c mit  $x = 0,249$ ;  $y = 0,125$ ;  $z = 0,249$ .

8 S in 8c mit  $x = 0,746$ ;  $y = 0,126$ ;  $z = 0,099$ .

8 S in 8c mit  $x = 0,253$ ;  $y = 0,124$ ;  $z = 0,901$ .

Aus Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer und Guinier sowie aus Intensitätsrechnungen mit den für  $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  ermittelten Parameterwerten wurde für  $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  ein der Cäsiumverbindung analoger Strukturtyp gefunden.

	Gitterkonstanten [Å]	Dichten	Z
$\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,92 b = 11,47 c = 14,16	pyk.: 3,83 röntg.: 3,86	4
$\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,86 b = 11,21 c = 13,68	pyk.: 3,37 röntg.: 3,42	4
$\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,83 b = 11,11 c = 13,49	pyk.: 2,85 röntg.: 2,83	4

Die Alkalithiomanganate(II) haben Schichtenstruktur: Eine Folge von Mangan- und Cäsiumpflichten, die jeweils durch eine Schwefelschicht getrennt sind, steht senkrecht zur Plättchenachse c. Die Anordnung der Manganschichten ist stets gleich, während die Cäsiumpflichten „auf Lücke“ gepackt sind, d. h. erst jede dritte Schicht – bei den umgebenden Schwefelschichten sogar erst jede fünfte – ist mit der ersten identisch. Bemerkenswert sind in diesem Strukturtyp die relativ kurzen Mn–Mn-Abstände (beim  $Cs_2Mn_3S_4$  2,87 und 2,96 Å). Sie werden dadurch ermöglicht, daß die um die Mn-Teilehen tetraedrisch angeordnete Schwefelumgebung über Kantenverknüpfungen vernetzt ist.

Magnetische Messungen an  $K_2Mn_3S_4$ ,  $Rb_2Mn_3S_4$  und  $Cs_2Mn_3S_4$  zwischen 90 und 700 K. zeigten einen weitgehend temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Dies deutet auf relativ starke Mn–Mn-Wechselwirkungen innerhalb der Mn-Schichten.

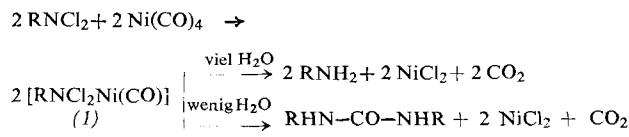
Eingegangen am 19. November 1965 [Z 111]

[1] Vgl. Versuche über „Schwefelmangan-Schwefelkalium“ von A. Völker, Liebigs Ann. Chem. 59, 35 (1846).

## Die Reaktion von Alkyldichloraminen mit Nickeltricarbonyl<sup>[1]</sup>

Von Dr. H. Bock und Dr. K. L. Kompa

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
 Tert.-butyldichloramin oder Cyclohexyldichloramin entwickelt bei der Reaktion mit überschüssigem Nickelketten-carbonyl bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Benzol drei Mol Kohlenmonoxid pro Mol Nickelcarbonyl. Es fällt ein farbloser und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag (1) mit einem Verhältnis Ni:N = 1:1 aus.



Eintragen von (1) in Wasser liefert äquimolare Mengen des Ausgangsamins und Nickel(II)-chlorid (Kohlendioxyd wurde qualitativ nachgewiesen). Vorsichtige Hydrolyse von (1) mit feuchtem Benzol oder feuchtem Diäthyläther erlaubt dagegen die Isolierung von N,N'-Dialkylharnstoff in Ausbeuten bis zu 80 %, bezogen auf umgesetztes Nickeltetra carbonyl; beim Eindampfen der Zersetzungslösung hinterbleibt die stöchiometrische Menge Nickel(II)-chlorid. Vorsichtige Hydrolyse von (1), R=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mit D<sub>2</sub>O liefert den N,N'-deuterierten Harnstoff, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur eine Protonensorte zeigt.

Eingegangen am 1. Juli 1963; in veränderter Form am 12. Oktober 1965  
[Z 86]

[1] II. Mitteilung über N-Halogenamine. — I. Mitteilung:  
*H. Bock u. K. L. Kompa*, Angew. Chem. 74, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 264 (1962).

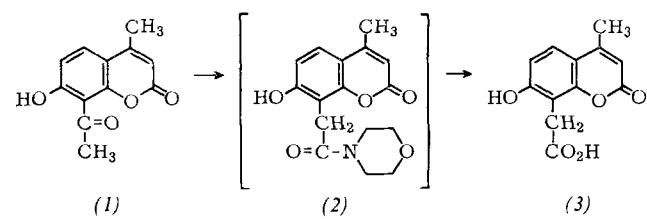
## Synthese von 4-Methyl-ostenolsäure durch Willgerodt-Kindler-Reaktion [1]

Von Dr. K.-H. Boltze und Dr. H.-D. Dell

Chemische Abteilung der Troponwerke, Köln-Mülheim

Die Willgerodt-Kindler-Reaktion (Umwandlung von Ketonen in  $\omega$ -Carbonsäureamide gleicher Kettenlänge<sup>[2]</sup>) ist bisher nicht zur Darstellung von Carbonsäure-Derivaten des Cumarins angewendet worden. Entsprechende vom Umbelliferon abgeleitete Verbindungen wurden vielmehr durch Abbau von Naturstoffen gewonnen.

Wir haben 4-Methyl-ostenolsäure (3) aus 8-Acetyl-4-methylcumarin (1)<sup>[3]</sup> durch Willgerodt-Kindler-Reaktion dargestellt.



0,03 Mol (1), 0,045 Mol Morphin und 0,06 g-Atom Schwefel wurden 4 Std. auf 140 °C erhitzt. Nach Zusatz von 32 ml eines Gemisches aus Eisessig, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser (80:12:18 v/v) wurde 4–6 Std. zum Sieden erhitzt, das heiße Gemisch anschließend in 500 ml heißes Wasser gegossen, aufgekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure (3) aus (Rohausbeute: 81%). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser beträgt die Reinausbeute ca. 50 %. Die Säure (3) kristallisiert in schwach rosa Nadeln vom Fp = 240–242 °C.

Geht man bei der Synthese nicht von (1), sondern vom 7-O-Methylderivat aus, so entsteht infolge Ätherspaltung gleichfalls die Säure (3) und nicht ihr 7-O-Methylderivat.

Analog konnten wir aus 4-Methyl-8-allylumbelliferon<sup>[4]</sup> 4-Methylumbelliferon-8-propionsäure, Fp = 167–170 °C, gewinnen. Entsprechend der Kindler-Reaktion aminomethylierter Phenole nach Mansfield<sup>[5]</sup> wurde aus der Mannich-Base 4-Methyl-8-dimethylaminomethyl-umbelliferon das 4-Methylumbelliferon-8-N,N-dimethylthioformamid [Nadeln vom Fp = 250–260 °C (Zers.)] und daraus die 4-Methyl-