

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:  $\text{C}_{2v}^{12}\text{-Iba}_2$ ;  $Z = 4$ ). 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 Cäsiumschichten, die jeweils durch eine Schwefelschicht getrennt sind, steht senkrecht zur Plättchenachse  $c$ . Die Anordnung der Manganschichten ist stets gleich, während die Cäsiumschichten „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  $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  2,87 und 2,96 Å). Sie werden dadurch ermöglicht, daß die um die Mn-Teilchen tetraedrisch angeordnete Schwefelumgebung über Kantenverknüpfungen vernetzt ist.

Magnetische Messungen an  $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$  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]

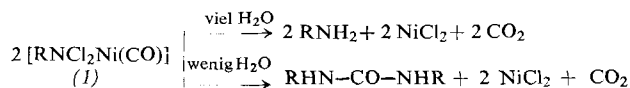
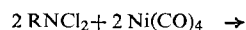
[1] Vgl. Versuche über „Schwefelmangan-Schwefelkalium“ von A. Völker, Liebigs Ann. Chem. 59, 35 (1846).

## Die Reaktion von Alkyldichloraminen mit Nickeltetracarbonyl [1]

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 Nickeltetracarbonyl bei  $-10^\circ\text{C}$  in Benzol drei Mol Kohlenmonoxyd pro Mol Nickelcarbonyl. Es fällt ein farbloser und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag (1) mit einem Verhältnis  $\text{Ni:N} = 1:1$  aus.



Eintragen von (1) in Wasser liefert äquimolare Mengen des Ausgangsamins und Nickel(II)-chlorid (Kohlendioxid 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 Nickeltetracarbonyl; beim Eindampfen der Zersetzungslösung hinterbleibt die stöchiometrische Menge Nickel(II)-chlorid. Vorsichtige Hydrolyse von (1),  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , mit  $\text{D}_2\text{O}$  liefert den N,N'-deuterierten Harnstoff, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -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. 1, 264 (1962).

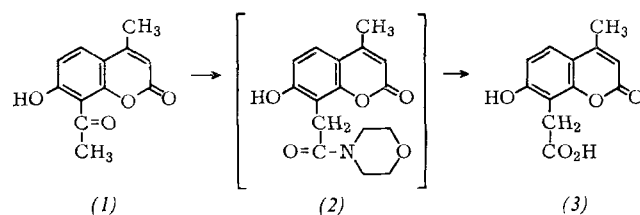
## Synthese von 4-Methyl-osthenolsäure durch Willgerodt-Kindler-Reaktion [1]

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



0,03 Mol (1), 0,045 Mol Morpholin und 0,06 g-Atom Schwefel wurden 4 Std. auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Zusatz von 32 ml eines Gemisches aus Eisessig, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser (80:12:18 v/v) wurde 4–6 Std. zum Sieden erhitzt, das heiße Gemisch anschließend in 500 ml heißes Wasser gegossen, aufgeköcht 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  $\text{Fp} = 240\text{--}242^\circ\text{C}$ .

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,  $\text{Fp} = 167\text{--}170^\circ\text{C}$ , gewinnen. Entsprechend der Kindler-Reaktion aminomethylierter Phenole nach Mansfield<sup>[5]</sup> wurde aus der Mannich-Base 4-Methyl-8-dimethylaminomethylumbelliferon das 4-Methylumbelliferon-8-N,N-dimethylthioformamid [Nadeln vom  $\text{Fp} = 250\text{--}260^\circ\text{C}$  (Zers.)] und daraus die 4-Methyl-