

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 -Iba2; $Z = 4$). 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	pyk.: 3,83	4
	b = 11,47	röntg.: 3,86	
	c = 14,16		
$\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,86	pyk.: 3,37	4
	b = 11,21	röntg.: 3,42	
	c = 13,68		
$\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,83	pyk.: 2,85	4
	b = 11,11	röntg.: 2,83	
	c = 13,49		

Die Alkalithiomanganate(II) haben Schichtenstruktur: Eine Folge von Mangan- und Cäsiumpschichten, die jeweils durch eine Schwefelschicht getrennt sind, steht senkrecht zur Plättchenachse c. Die Anordnung der Manganschichten ist stets gleich, während die Cäsiumpschichten „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.

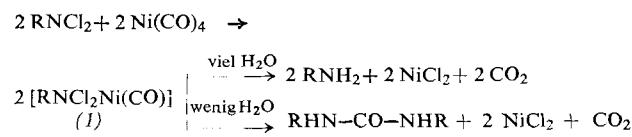
Eingegangen am 19. November 1965 [Z 111]

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

Die Reaktion von Alkyldichloraminen mit Nickeltricarbonyl^[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 Nickeltricarbonyl bei -10°C in Benzol drei Mol Kohlenmonoxyd 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 Nickeltricarbonyl; beim Eindampfen der Zersetzungslösung hinterbleibt die stöchiometrische Menge Nickel(II)-chlorid. Vorsichtige Hydrolyse von (1), $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, mit D_2O 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).

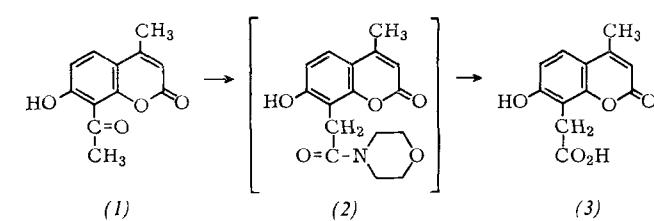
Synthese von 4-Methyl-ostenolsäure durch Willgerodt-Kindler-Reaktion^[1]

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

Chemische Abteilung der Troponwerke, Köln-Mülheim

Die Willgerodt-Kindler-Reaktion (Umwandlung von Ketonen in ω -Carbonsäureamide gleicher Kettenlänge^[2]) ist bisher nicht zur Darstellung von Carbonsäure-Derivaten des Cumarins angewendet worden. Entsprechend vom Umbelliferon abgeleitete Verbindungen wurden vielmehr durch Abbau von Naturstoffen gewonnen.

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



0,03 Mol (1), 0,045 Mol Morpholin und 0,06 g-Atom Schwefel wurden 4 Std. auf 140°C erhitzt. Nach Zusatz von 32 ml eines Gemisches aus Eisessig, konz. H_2SO_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, 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 $\text{Fp} = 240\text{--}242^\circ\text{C}$.

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

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