

die halbe Darstellungszeit, so erhält man 100 % Radikal. Daß vollkommene Dissoziation vorliegt, wird auch dadurch bestätigt, daß Temperaturerhöhung keine Zunahme, sondern nur eine beschleunigte Abnahme des Radikalgehalts bewirkt. Es ist überraschend, daß eine tert.-Butylgruppe in 5-Stellung die Wirkung der 2-ständigen tert.-Butylgruppe so verstärkt, daß keine Radikalassoziation mehr stattfindet. Auch bei der Dissoziation der Tetraaryläthane spielt demnach der sterische Effekt wie bei den Hexaaryläthanen eine bedeutende Rolle.

Das ESR-Spektrum von (1) zeigt die durch das Proton am zentralen Kohlenstoffatom bewirkte Aufspaltung in zwei Liniengruppen mit einem Abstand von 15,2 Gauss.

Eingegangen am 11. November 1965 [Z 105]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] J. Coops, W. Th. Nauta et al., *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 59, 1109 (1940); 60, 245 (1941).

[2] W. Theilacker u. F. Thater, *Angew. Chem.* 69, 328 (1957).

[3] K. H. Fleurke, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1963.

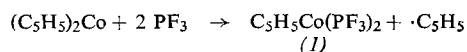
Bis-(trifluorosphin)-cyclopentadienyl-kobalt (1)

Von Doz. Dr. Th. Kruck, Prof. Dr. W. Hieber und
Dipl.-Chem. W. Lang

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Bis-(trifluorosphin)-cyclopentadienyl-kobalt (1) entsteht mit 20–30 % Ausbeute bei der Umsetzung von Dicyclopentadienyl-kobalt mit 300 atm PF_3 bei 170 °C:



Die Ähnlichkeit von Trifluorosphin und Kohlenoxid im komplexchemischen Verhalten^[2] führt dazu, daß dieser erste Vertreter der Trifluorosphin-cyclopentadienylmetall-Komplexe in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend dem CO-Analogen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ ^[3] gleicht. Die tiefrote, in organischen Mitteln gut lösliche Verbindung (1) ist eine ölige Flüssigkeit, $F_p = -8^\circ\text{C}$, $K_p = 51^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$. Ihre Beständigkeit gegen Luftsauerstoff ist gering, wie dies für einen Trifluorosphinkomplex mit einem Zentralmetall der (formalen) Oxidationsstufe +1 zu erwarten ist. Dagegen ist sie im zugeschmolzenen Röhrchen bis 195 °C stabil.

Kernresonanz- und IR-Daten bestätigen eine Struktur mit π -gebundenem, pentagonal symmetrischem Cyclopentadienyl-Liganden. Das ^1H -NMR-Signal des Aromaten liegt mit $-5,02 \cdot 10^{-6}$ (gemessen an der flüssigen Reinsubstanz gegen Tetramethylsilan) in dem für eine solche Struktur zu erwartenden Bereich; eine Aufspaltung durch Koppelung des Kernspins der H-Atome mit denen der P- und F-Kerne wurde nicht beobachtet. Im IR-Spektrum treten die für den π -gebundenen Cyclopentadienyl-Ring charakteristischen Frequenzen bei 1112 cm^{-1} (C–H-Deformationsschwingung) und 327 cm^{-1} (Metall-Ring-Schwingung) mit mittlerer Intensität auf. Die P–F-Valenzfrequenzen liegen bei 905 (sst), 856 (sst) und $842 \text{ (sst) cm}^{-1}$ ^[4]. Sie sind damit nur geringfügig gegenüber denen des freien Trifluorosphins verschoben. Daraus kann auf einen beträchtlichen π -Bindungsanteil der Metall-P-Bindung geschlossen werden.

Eingegangen am 19. November 1965 [Z 112]

[1] XIII. Mitteilung über Metalltrifluorosphin-Komplexe. – XII. Mitteilung: Th. Kruck u. W. Lang, *Z. anorg. allg. Chem.* (1966), im Druck.

[2] Vgl. Th. Kruck u. K. Baur, *Chem. Ber.* 98, 3070 (1965).

[3] E. O. Fischer u. R. Jira, *Z. Naturforsch.* 10b, 355 (1955); T. S. Piper, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, *J. inorg. nucl. Chem.* 1, 165 (1955).

[4] sst = sehr stark.

Ammonothermalsynthese von Magnesium- und Berylliumamid

Von Prof. Dr. R. Juza und Dipl.-Chem. H. Jacobs

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Herrn Professor Karl Freudenberg
anlässlich des 80. Geburtstages gewidmet

Die Herstellung von Metallamiden aus Metall und flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur oder gasförmigem Ammoniak von 1 atm bei höherer Temperatur hat ihre Grenzen. Mit Barium, Strontium und Calcium beispielsweise ist die Umsetzung möglich, mit Magnesium erhält man bei höherer Temperatur kein Amid und mit flüssigem Ammoniak erhielten wir nach 1,5 Jahren bei Raumtemperatur nur geringe Mengen von röntgenamorphem Magnesiumamid^[1]. Wir sind dazu übergegangen, präparativ mit flüssigem Ammoniak bis zum kritischen Punkt ($132,5^\circ\text{C}$, 111,5 atm) und im überkritischen Gebiet mit Ammoniakdrücken bis 4000 atm zu arbeiten. Dafür wurden Autoklaven aus Vakumelt ATS 115 entwickelt, die einschließlich der Dichtungen beheizt werden. Die Präparate befinden sich in Silberröhrchen. Der im Autoklav herrschende Druck wird über das spezifische Volumen des Ammoniaks berechnet.

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ wurde bei 250°C und 2500 atm im Verlauf von 40 Stunden quantitativ als feinkristallines Präparat erhalten. Bei Zugabe eines Mineralisators (NaN_3 , das sich zu NaNH_2 umsetzt) und Temperaturen von 300 bis 350°C erhielten wir Präparate, die für röntgenographische Einkristalluntersuchungen verwendet werden können. $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$, das aus BeJ_2 ^[2] oder $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ ^[3] und Ammoniak bei Raumtemperatur nicht hergestellt werden konnte, erhielten wir bei 360°C und 2500 atm aus dem Metall in fünf Tagen in gut kristallisierter Form.

Mit dem Verfahren haben wir auch Imide oder Nitride erhalten. So setzt sich Beryllium mit Ammoniak bei 400°C und 200 atm in etwa einer Woche zu reinem kubischem Be_3N_2 um, während man im Ammoniakstrom bei 1000°C nur nach mehrmaligem Erhitzen und Zerkleinern zum Ziel kommt.

Bei der Untersuchung von Metallamiden besteht vielfach die Schwierigkeit, daß die Präparate nur in röntgenamorpher oder schlecht kristallisierter Form entstehen. Mit dem beschriebenen Verfahren, das der Hydrothermalsynthese nachgebildet ist, werden sich solche Schwierigkeiten häufig vermeiden lassen. So kann man das röntgenamorphe, aus $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Ammoniak erhaltene $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ ohne Schwierigkeiten rekristallisieren.

Eingegangen am 13. November 1965 [Z 109]

[1] Vgl. R. Juza, *Angew. Chem.* 76, 290 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 471 (1964).

[2] R. W. Bergstrom, *J. Amer. chem. Soc.* 50, 657 (1928).

[3] R. Masthoff u. Ch. Vieroth, *Z. Chem.* 5, 142 (1965).

Adsorption von Methylenblau an Tonmineralen

Von Prof. Dr. U. Hofmann, Dipl.-Chem. H. Kottenhahn und
Dr. S. Morcos

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit hatten wir gefunden^[1], daß die Adsorption von Methylenblau an Kohlenstoff eine gute Möglichkeit zur Bestimmung der Größe der Oberfläche gibt.

Methylenblau ist ein quaternäres Ammoniumchlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+\text{Cl}^-$. Daher wurde vermutet, daß Tonminerale Methylenblau als Kation eintauschen^[2]. Die Tabelle zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Stets liegt die aufgenommene

R	X	Amin	Solvens	T [°C]	Urethan	Ausb. [%]
CH ₃	OAc	Piperidin	Dimethoxyäthan	0	N-Methoxycarbonylpiperidin	60
CH ₃	Br	Piperidin	THF	0	N-Methoxycarbonylpiperidin	67
CH ₃	OAc	Diäthylamin	Dimethoxyäthan	0	N-Methoxycarbonyldiäthylamin	56
CH ₃	Br	Diäthylamin	THF	0	N-Methoxycarbonyldiäthylamin	59
CH ₃	OAc	Isopropylamin	Methanol	0	N-Methoxycarbonylisopropylamin	63
C ₂ H ₅	Cl	Piperidin	Dimethoxyäthan	0	N-Äthoxycarbonylpiperidin	59
C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	Piperidin	Dimethoxyäthan	20	N-Benzylloxycarbonylpiperidin	43
C ₂ H ₅	OAc	Äthanolamin	Dimethoxyäthan	25	N-Äthoxycarbonyläthanolamin	68
CH ₃	OAc	Glycinäthylester	Dimethoxyäthan	25	N-Methoxycarbonylglycinäthylester	84
CH ₃	OAc	Anilin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonylanilin	53
CH ₃	OAc	p-Toluidin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonyltoluidin	86
CH ₃	OAc	α-Naphthylamin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonyl-α-naphthylamin	35

Menge Methylenblau nahe bei dem Wert für die austauschfähigen Kationen und ist von der Größe der Oberfläche praktisch unabhängig. Auch die Art der Kationen hat keinen Einfluß.

Tonmineral	Oberfläche nach BET [m ² /g] [a]	Austauschf. Kationen [mVal/100 g]	Methylenblau-Aufnahme [mVal/100 g]	Kationen-Art
Schnaittenbacher Kaolin OF	6	1,9	1,4	Ca, Mg
Zettlitzer Kaolin	22	6,3	6,3	Ca, Mg
Kolloid-Kaolin, Chodau	23	9,85	10,15	Ca, Mg
Kaolinit-Ton IL, Provins	70	17,9	17,2	Ca, H
Illit, Füzerradvany	37	18,6	17,8	NH ₄
Halloysit, Djebel Debar	66	9,2	10,8	Ca, Mg
Halloysit, Marokko	61	24,4	21,9	Ca, Mg
Montmorillonit, Wyoming	[b]	82	84	Na
Montmorillonit, Niederbayern	[b]	93	96	Ca, Mg
Montmorillonit, Schweiz	[b]	106	111	Ca, Mg

[a] Gefriergetrocknete Präparate.

[b] Die Gesamtoberfläche der Montmorillonite beträgt einschließlich der durch die innerkristalline Quellung zugänglichen Oberfläche zwischen den Silicatschichten etwa 770 m²/g.

Nach der Behandlung mit Methylenblau findet man in der vom Tonmineral abgetrennten Lösung 90–100 % der Chlorid-Ionen des Methylenblaus und ca. 95 % der ursprünglich am Tonmineral gebundenen austauschfähigen Kationen. Die Menge des eingetauschten Methylenblaus ist praktisch unabhängig davon, ob die Lösung im Eintauschgleichgewicht nur noch sehr wenig oder viel Methylenblau enthält.

Eingegangen am 2. Dezember 1965 [Z 117]

[1] A. Clauss, H.-P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 35 (1957).

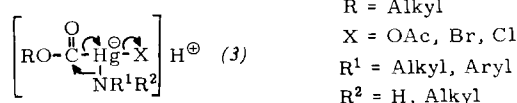
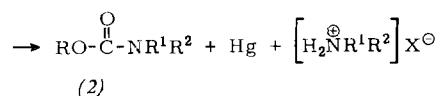
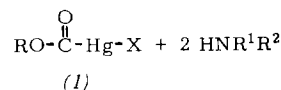
[2] J. E. Gieseking u. H. Jenny, Soil Science 42, 273 (1936); J. E. Gieseking, ibid. 47, 1 (1938).

Alkoxycarbonylierung sekundärer und primärer Amine mit Alkoxycarbonyl-quecksilber-Verbindungen

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und cand. chem. F. Gerhart

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man Alkoxycarbonyl-quecksilber-halogenide oder -acetate (1) [1] in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan mit 2 Mol eines sekundären oder primären Amins reagieren, so entstehen unter Abscheidung von Quecksilber Urethane (2).



Zwischenstufen der Umsetzungen dürften die at-Komplexe (3) sein, in denen das Stickstoffatom für den Angriff auf die Carbonylgruppe günstig fixiert ist. Mit Alkoholen liefern die Verbindungen (1) Carbonate. Da Hydroxygruppen aber wesentlich träger reagieren, ist bei Aminoalkoholen eine selektive Alkoxycarbonylierung der Aminogruppe möglich.

Eingegangen am 25. November 1965 [Z 118]

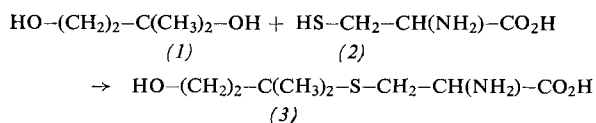
[1] W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2864 (1913).

Neue Synthese von L-Felinin

Von Prof. Dr. A. Schöberl, Dipl.-Chem. J. Borchers, Dr. H. Gräffe und Dr. Ch.-V. Grewe-Pape

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Wir fanden, daß das bisher nur schwierig zugängliche [1] L-Felinin [S-(3-Hydroxy-1,1-dimethylpropyl)-cystein (3)] in Ausbeuten bis zu 80 % dargestellt werden kann, wenn man 3-Methylbutan-1,3-diol (1) und L-Cystein (2) (Molverhältnis 2:1) 0,5 bis 1 Std. in Methanol/6 N HCl (2:3 v/v) unter Sauerstoff-Ausschluß auf 80 bis 100 °C erhitzt.



Nach Oxidation nicht umgesetzten Cysteins durch Einleiten von Luft chromatographiert man an Dowex W 50, H⁺-Form, mit 2 N NH₃. Das eluierte L-Felinin wird aus wäßriger Lösung mit Aceton umgefällt und liegt dann in reiner Form vor: R_f = 0,52 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1), Fp = 185 °C (Zers.), [α]_D²⁵ = -12,5° (c = 2 in H₂O), + 9,0 (c = 2 in 1 N HCl).

Als Nebenprodukt der Kondensation entsteht die 5,5-Dimethyl-L,L-2,10-diamino-4,8-dithiaundecan-1,11-disäure (4). Ihre Bildung wird durch längere Versuchszeiten

