

kleiner als man es für ein starres Gitter erwarten würde [2]. Ein ähnlich überraschendes Ergebnis hatten Relaxationsstudien [2]: bei einer Arbeitsfrequenz von etwa 14 MHz traten Maxima der Spin-Gitter-Relaxation bei 77 °K (*o*-Xylo), 51 °K (*p*-Xylo) und 16 °K (*m*-Xylo) auf. Die Relaxationsstärke nahm zu tieferen Temperaturen hin nur sehr langsam ab. Dieses Verhalten kann durch statistische Umorientierungsprozesse der Methylgruppen durch Tunnelleffekt beschrieben

[2] J. Haupt u. W. Müller-Warmuth, unveröffentlicht.

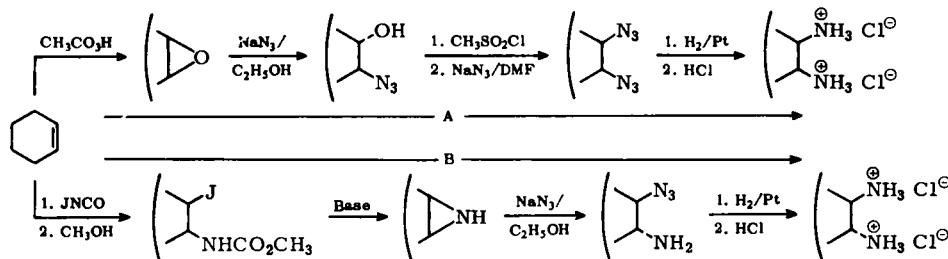
werden. Dieser Mechanismus ist auch noch bei tiefsten Temperaturen im Torsions-Grundzustand wirksam. Bei der Relaxation sind Engpässe bei der Energieübertragung zwischen verschiedenen Freiheitsgraden des organischen Festkörpers zu beachten. Als Potentialfunktion dient ein Cosinus-Gesetz mit zwei Gliedern für die Anteile mit sechs- und dreizähliger Symmetrie. Die Behindungspotentiale liegen zwischen 0,2 und 2,3 kcal/mol.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 27. Juli 1967] [VB 102]

## RUNDSCHEAUS

**Tris(triphenylphosphin)kobalt-dihydrid,  $H_2Co(P(C_6H_5)_3)_3$**  (1), ein Komplex, der molekularen Stickstoff bindet, wurde von A. Misono, Y. Uchida, T. Saito und K. M. Song durch Reaktion von Co(III)-Acetylacetonat, Triphenylphosphin und Triisobutyl-aluminium in Äther bei 10 °C unter Durchleiten von  $H_2$  hergestellt; gelbe Kristalle, 50 % Ausbeute. Der Komplex ist sehr luftempfindlich und zersetzt sich bei 77 °C im Vakuum unter Entwicklung von  $H_2$  und Benzol. Unter  $N_2$  ändert sich die Farbe der Benzollösung von Braun nach Rot, und durch Petroläther lassen sich orangefarbene Kristalle  $N_2Co(P(C_6H_5)_3)_3$  ausfällen. (1) tauscht CO gegen Wasserstoff aus und hydriert Äthylen bei Raumtemperatur. / J. chem. Soc. (London) 1967 C, 419 / -Ma. [Rd 729]

**Eine Methode zur stereospezifischen Synthese vicinaler Diamine entwickelten G. Swift und D. Swern**, indem sie sterisch reine Verbindungen über stereospezifisch und in guten Ausbeuten ablaufende Reaktionen umsetzen. Die zu den Stereoisomeren führenden Wege A und B seien für Cyclohexen schematisch dargestellt:



Insbesondere für die stereospezifische Synthese aliphatischer vicinaler Diamine bringt die Methode einen bemerkenswerten Fortschritt. Aus *trans*-3-Hexen wurden *meso*-3,4-Diamino-hexan-dihydrochlorid (Weg B) und *threo*-3,4-Diamino-hexan-dihydrochlorid in 72- bzw. 35-proz. Ausbeute gewonnen. Da sowohl *cis*- als auch *trans*-4-Methyl-2-penten rein eingesetzt werden konnten, war es möglich, den eindeutigen und glatten Verlauf aller chemischen Reaktionen von Weg A und Weg B zu prüfen, indem man beide Verbindungen sowohl nach Weg A als auch nach Weg B umsetzte: jeweils die beiden auf inversen Wegen erhaltenen der insgesamt vier Produkte sind in allen Eigenschaften gleich (nach Weg A 62-71 % Ausb., nach Weg B 59-60 %). / J. org. Chemistry 32, 511 (1967) / -Jg. [Rd 747]

**Zwei L-Asparaginasen** (L-Asparagin-amido-hydrolase EC 3.5.1.1.), von denen nur eine Antitumor-Aktivität zeigt, isolierten H. A. Campbell et al. aus *Escherichia coli*. B. L-Asparaginase ist seit längerem als das wirksame Antitumor-Agent im Serum von Meerschweinchen bekannt, während dieses Enzym aus Hefe oder *Bacillus coagulus* keine Wirksamkeit zeigt. Die beiden neuen Enzyme unterscheiden sich in ihren Löslichkeitseigenschaften, dem chromatographischen Verhalten und ihrer Aktivität in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Autoren reicherter die antitumor-wirksame Fraktion 90-fach an. Eine Glutaminase-Aktivität von 2 % scheint ein Charakteristikum des Enzyms zu sein. / Biochemistry 6, 721 (1967) / -Scha. [Rd 725]

**Die Fluorierung von Chlorcyan liefert** nach J. B. Hynes, B. C. Bishop und L. A. Bigelow unter schonenden Bedingungen interessante, zugleich Cl und N enthaltende Fluorierungsprodukte. Im direkten Verfahren wurde durch  $N_2$  verdünntes  $ClCN$  bei 94 °C in reines  $F_2$  eingedüst ( $F_2 : ClCN : N_2 = 5,3 : 1 : 10$ ); beim indirekten Verfahren wurde ein  $Cl_2 : ClCN$ -

$CF_3NCIF$	$K_p \approx -32,8$ °C; farbl. stab. Gas; erste , organ.“ Verb. d. Formel $RNCIF$ ; typ. massenspektr. Komponente: $ClN^+$
$CCl_2NF_2$	wenig; farbl. stab. Gas; typische massenspektr. Komponenten: $CF^+, Cl^+, CF_2^+, CF_3N^+, CCIF_2^+, CF_4N^+$
$CF_3N=NCClF_2$	$K_p \approx 5,8$ °C; gelbe Flüssig.; Verdünnng.-wärme = 5,86 kcal·mol <sup>-1</sup> ; Trouton-Konst. = 21,0 cal·grad <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
$CF_3NCl_2$	$K_p = 14,9$ °C; Verdünnng.-wärme = 6,1 kcal·mol <sup>-1</sup> ; geg. verd. Alkali sehr beständig; photolyt. zu $CF_3N^- NCF_3$

Gemisch (1:6 bis 2:1) bei -196 °C auf überschüssiges  $AgF_2$  kondensiert und der Autoklav innerhalb 20 Std. auf Raumtemperatur gebracht. In beiden Fällen wurde das Gemisch durch Rektifizierung und Gaschromatographie getrennt. / Inorg. Chem. 6, 417 (1967) / -Jg. [Rd 746]

**Die Tricyanvinylierung von Aromaten ohne elektropositive Substituenten** mit Tetracyanäthylen (TCNE) gelingt nach R. Henderson und W. A. Sheppard, wenn man das Tetracyanäthylen durch Komplexbildung mit  $AlCl_3$  elektrophiler macht. So reagieren Benzol, Toluol, Fluorbenzol und Naphthalin (siehe Tabelle), nicht aber Durol (sterisch bedingt) und Chlorbenzol. Das Benzolderivat beispielsweise wird durch 1-stdg. Kochen einer tief rotbraunen TCNE/ $AlCl_3$ -Lösung

Ar	$Ar-C(CN)=C(CN)_2$	
	$F_p$ (°C)	Ausb. (%)
$C_6H_5$	98,3-99,2	35
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	115,5-117	23
<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	122-123	17
$\beta$ -Naphthyl	174-178	20

(Molverh. 1:1) in Benzol, chromatographische Trennung an  $Al_2O_3$ , Umkristallisation aus Benzol oder Acetonitril und Sublimation gewonnen. / J. org. Chemistry 32, 858 (1967) / -Jg. [Rd 749]

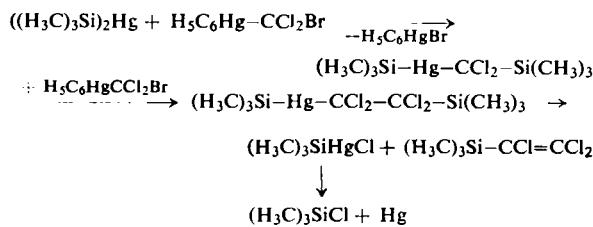
**Die Ionenaustrachereigenschaften eines Titan-Hexacyanoferrat(II)-Komplexes** der ungefährnen Zusammensetzung  $[(\text{TiO})_2(\text{OH})\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  prüften K. H. Lieser, J. Bastian, A. B. H. Hecker und W. Hild. Man erhält das gelartige Produkt, das sich trocknen (enthält summarisch noch 21 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) und sieben läßt (Korngrößen 0,1 bis > 1 mm) und in Wasser unlöslich ist, durch Fällen aus 0,5 M  $\text{TiCl}_4$ - plus 2 M  $\text{HCl}$ -Lösung mit einer 0,4 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - oder Hexacyanoeisen(II)-säure-Lösung. Eigenschaften: im Kontakt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{pH} \approx 3$ ; Austauschkapazität 1,4 bis 1,5 mval/g (theoret. 2,3 mval/g, d.h. maximal 1 austauschfähiges Proton pro  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Einheit); spez. Oberfläche 185  $\text{m}^2/\text{g}$ ; beständig in 2 M  $\text{HCl}$ , langsam zerstetlich in 5 M  $\text{HCl}$ ; ab  $\text{pH} = 4$  ( $\text{NaOH}$ -Titration) Zersetzung zu  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + Titanoxid-Gel. Die Cs-Selektivität ist sehr groß; im Konzentrationsbereich  $10^{-8}$  bis 1 mol/l ergeben sich für die Alkali- und die Erdalkalimetalle die Selektivitätsreihen  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Li}$  bzw.  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Be}$ . Trennfaktoren für einige 1:1-Lösungen bei  $\text{pH} = 2,1$  bis 2,4:  $\text{Cs}/\text{Rb} = 5,5$ ,  $\text{Cs}/\text{NH}_4 = 42,8$ ,  $\text{Cs}/\text{Li} = 23$ ;  $\text{K}/\text{NH}_4 = 9,4$ ;  $\text{Na}/\text{Li} = 12$ ;  $\text{Ba}/\text{Sr} = 4,7$ ;  $\text{Ba}/\text{Be} = 27$ ;  $\text{Sr}/\text{Ca} = 1,2$ ,  $\text{Sr}/\text{Mg} = 9,3$ . Der Austausch verläuft rasch ( $\tau_{1/2} \approx 2$  min); zwei langsamere Vorgänge mit  $\tau_{1/2} \approx 10$  min bzw. 20 Std. sind nachgeschaltet. Im pH-Bereich 2,5 bis 0 ändern sich die Verteilungskoeffizienten um Faktoren 10 bis 1000. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 815, 872 (1967) / -Jg. [Rd 740]

**Sämtliche Fluorotellursäuren  $\text{TeF}_n(\text{OH})_{6-n}$**  stellten L. Kolditz und I. Fritz her, die Glieder mit  $n = 1$  bis 4 aus Tellursäure plus Flußsäure, die Pentafluorotellursäure aus Bariumtellurat plus Fluorschwefelsäure. Das fest anfallende Fluorotellursäure-Gemisch läßt sich papier- oder säulenchromatographisch bei 0 °C an Cellulose trennen (Laufmittel: 75 ml Propanol + 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 g Trichloressigsäure), mit folgenden  $R_f$ -Werten:

n=5	n=4	n=3	n=2	n=1	n=0
0.980	0.854	0.745	0.577	0.365	0.264

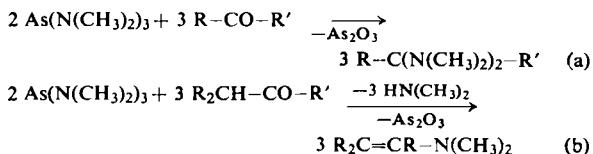
Die hauptsächlich gebildeten Di- und Tetrafluorotellursäuren sind stärker sauer als  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ; sie sind gegen schwache Basen (z.B. Pyridin, Chinolin) einbasisig, gegen starke Basen zweibasisig. — Setzt man  $\text{Te}(\text{OH})_6$  ohne stärker anzusäuern in wäßriger Lösung mit  $\text{KF}$  um, so entsteht ein auch im Kontakt mit der Lösung stabiles Produkt  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{KF}$ . Da  $\text{H}_2\text{O}-\text{IR}$ -Banden fehlen, alles Fluor direkt mit  $\text{ZrOCl}_2$  titrierbar ist und röntgenographisch ein Gemenge  $\text{Te}(\text{OH})_6 + \text{KF}$  auszuschließen ist, liegt offenbar ein Komplex mit erhöhter Te-Koordinationszahl vor. / Z. anorg. allg. Chem. 349, 175, 184 (1967) / -Jg. [Rd 741]

**Dihalogencarben-Insertion in die Si-Hg- und Ge-Hg-Bindung** tritt nach D. Seyferth, R. J. Cross und B. Prokai bei der Reaktion zwischen Bromdichlormethyl- (oder Dibromchlormethyl-)phenylquecksilber und Bis(trimethylsilyl)- bzw. Bis(trimethylgermyl)quecksilber ein (Molmengen 2:1; in Benzol bei 65–75 °C; 70 min). Als wichtigste Endprodukte erhält man



**Trihalogenvinyl-trimethylsilan oder -german** in 43 bzw. 63 % Ausbeute (Filtration; Gas-flüssig-Verteilungschromatographie). Für die plausible angegebene Reaktionsfolge ist noch ungeklärt, ob eine bimolekulare Reaktion zwischen den beiden Hg-Verbindungen oder ein  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_2\text{Br}$ -Zerfall geschwindigkeitsbestimmend ist. / J. organometallic Chem. 7, P 20 (1967) / -Jg. [Rd 744]

**Ein neues Verfahren zur Synthese von Aminalen und Enaminen** fand H. v. Hirsch in der Umsetzung von Tris(dimethylamino)-, Trispiperidino- oder Tris(1-pyrrolidinyl)arsin mit Aldehyden oder Ketonen. Aminale entstehen, wenn kein vicinaler Wasserstoff vorhanden ist (Gl. (a)); ansonsten tritt Dialkylamin-Abspaltung zu Enaminen ein (Gl. (b)).



Es wurden beispielsweise hergestellt:

Aminale	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
$\omega,\omega$ -Bis(dimethylamino)toluol	51/2	73
Bis(dimethylamino)methan	77	84
<b>Enamine</b>		
1-Piperidino-cyclohexen	70/2	75
$\alpha$ -(1-Pyrrolidinyl)styrol	75/1	25
4-Dimethylamino-N-methyl- $\Delta^3$ -piperidein	76/10	83

/ Chem. Ber. 100, 1289 (1967) / -Jg.

[Rd 745]

## LITERATUR

**Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds.** Von C. G. Overberger, J.-P. Anselme und J. G. Lombardino. Aus der Reihe „Modern Concepts in Chemistry“. The Ronald Press Company, New York 1966. 1. Aufl., VI, 115 S., geb. \$ 7.00.

Im vorliegenden Buch unternehmen die Autoren den durchaus gegückten Versuch, das riesige Stoffmaterial der organischen Verbindungen mit NN-Bindungen auf knappem Raum übersichtlich darzustellen. Neben einer theoretischen Einleitung und einem Autoren- und Sach-Register enthält der Band folgende Abschnitte: Hydrazine, Azomethine mit NN-Bindungen (Hydrazone, Azine, Osazone), Azoverbindungen, Diazoverbindungen (Aromatische Diazoniumsalze, Diazoalkane, Diazirine), Hydrazide, N-Nitrosamine (N-

Nitramine), Azide (Tetrazene, Triazene). Jedes dieser Kapitel ist sorgfältig untergliedert und mit einem eigenen Literatur-Verzeichnis versehen, in dem Übersichtsartikel und Zusammenfassungen besonders hervorgehoben sind. Die Literatur wurde bis 1965 erfaßt.

Es liegt in der Natur der Sache, daß auf 115 Seiten nur informativ über die aufgeführten Substanzklassen berichtet werden kann und daß eine zum Teil subjektiv bedingte Auswahl vorgenommen werden muß. Die Autoren haben es jedoch verstanden, diese Auswahl so günstig zu treffen, daß sich der Leser leicht einen Überblick über die Darstellung und das reaktive Verhalten, besonders aber über die Bearbeitung der Verbindungen im letzten Jahrzehnt verschaffen kann.

E. Fahr [NB 619]