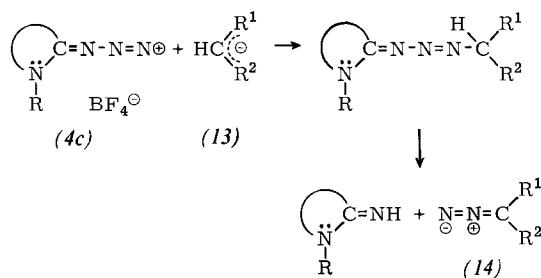
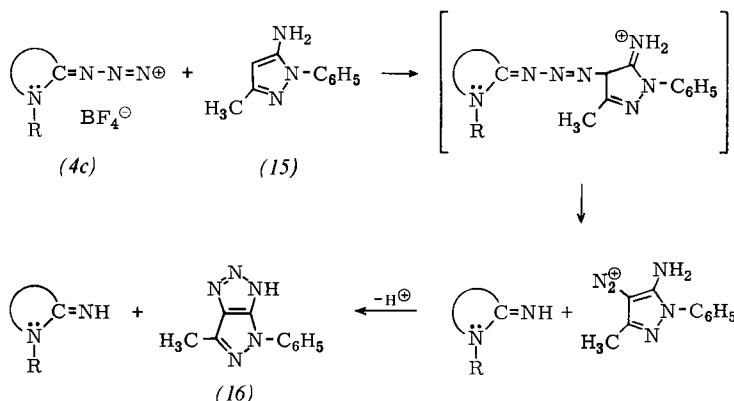


4. Addition von Anionen reaktiver Methylenverbindungen (13) oder Hydroxyaromaten unter Diazogruppenübertragung oder Azogruppenübertragung (Synthese von Diazo-verbbindungen und Azofarbstoffen)<sup>[5]</sup>. Beispiele für (14) sind



Diazomeldrumsäure (46% Ausbeute), 4-Diazo-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (96%), 2,4,6-Tris(diazo)-1,3,5-cyclohexantrion (95%).

5. Addition heteroaromatischer Amine wie (15) unter Bildung kondensierter Triazole (16).



[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 13. November 1969 in Freiburg] [VB 218]

[\*] Prof. Dr. H. Balli  
Institut für Farbenchemie der Universität  
CH-4056 Basel, St. Johannvorstadt 10/12 (Schweiz)  
[1] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).

- [2] G. Henseke u. G. Hanisch, Liebigs Ann. Chem. 643, 184 (1961); H. Quast, Dissertation, Universität Marburg 1963.  
[3] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 663, 96 (1963).  
[4] S. Hünig, H. Balli u. H. Quast, Angew. Chem. 74, 28 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 47 (1962).  
[5] H. Balli u. V. Müller, Angew. Chem. 76, 573 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 644 (1964); H. Balli u. R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 699, 133 (1966).

## Auflösen von Steinkohlen bei Temperaturen unter 200 °C

Von G. Kölling [\*]

Steinkohlen sind unterhalb 200 °C in den meisten Lösungsmitteln nur wenig löslich. „Spezifische“ Lösungsmittel jedoch wie Phenole, Pyridinbasen und einige Amine lösen sie bis zu 40% auf.

Nach Alkylierung mit Alkylchloriden und AlCl<sub>3</sub> bei 50 °C oder mit Olefinen, HF und BF<sub>3</sub> bei 80 °C steigt die Löslichkeit weiter an. Noch günstiger wirkt eine Acylierung mit höheren Fettsäurechloriden und AlCl<sub>3</sub> bei 50 °C, welche Steinkohlen mittleren Inkohlungsgrades bis auf inerte Anteile löslich macht.

Die so vorbehandelte Kohlensubstanz kann weiter untersucht werden. Nach Abzug der eingeführten Gruppen betragen die mittleren Molekulargewichte etwa 3000. Zu einer ähnlichen Größenordnung führte die Extrapolation der Werte für die mittleren Molekulargewichte, die van Krevelen<sup>[11]</sup> und andere an Teilextrakten gewonnen hatten.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 27. November 1969 in Mülheim/Ruhr] [VB 219]

- [\*] Prof. Dr. G. Kölling  
Bergbau-Forschung G.m.b.H.  
43 Essen-Kray, Frillendorfer Straße 351  
[1] H. N. M. Dormans und D. W. van Krevelen, Fuel 39, 273 (1960).

## RUNDSCHAU

Synthesen mit Perfluoralkyl-Radikalen aus Perfluoralkyl-jodiden teilt N. O. Brace mit. Aus Alkencarbonsäuren werden in hoher Ausbeute Addukte des Typs

RCH<sub>2</sub>—CHJ—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—COOH (1) mit 2 mol Base erhalten (R = Perfluoralkyl). Die Dehydrohalogenierung von

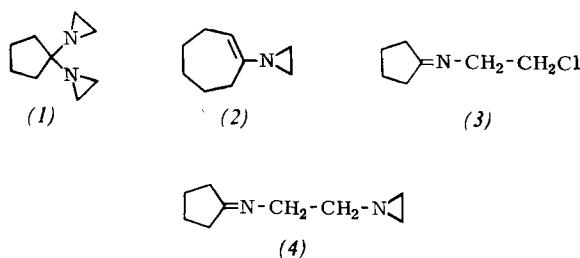
CF<sub>3</sub>—(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CHJ—CH<sub>2</sub>—COOH (1) mit 2 mol Base liefert CF<sub>3</sub>—(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—CF=CH—CH=CH—COOH (2), mit 1 mol Base ein Gemisch von

CF<sub>3</sub>—(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH=CH—COOH und (1). Bei der Hydrolyse von RCH<sub>2</sub>—CHJ—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COOH entsteht

dagegen nur RCH=CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COOH, wie es für derartige Verbindungen typisch ist. / 158. ACS Meeting 1969, Abstracts of Papers, FLUO 42 / —Ma. [Rd 119]

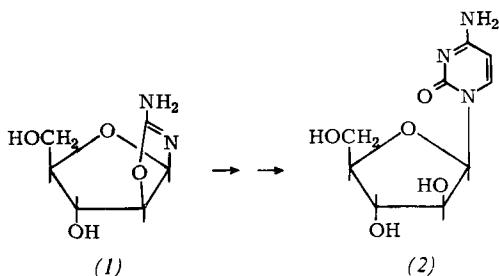
Die TiCl<sub>4</sub>-katalysierte Addition von Aziridin an cyclische Ketone untersuchten Su C. Kuo und W. H. Daly. In Gegenwart von Triäthylamin entstehen aus C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Ketonen Verbindungen vom Typ (1)–(4). Das Produktverhältnis hängt von der Ringgröße des Ketons und dem Molverhältnis

Keton :  $TiCl_4$  ab. Cycloheptanon und Cyclooctanon bilden ca. 20% Enamine, Cyclopentanon und Cyclohexanon kein Enamin. Alle Aziridin-Verbindungen zersetzen sich bei Raumtemperatur zu niedermolekularen Polyaziridinen. /



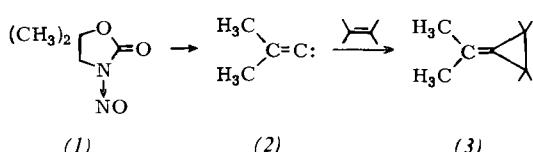
158. ACS Meeting, 1969, Abstracts of Papers, ORGN 106 / —Ma. [Rd 122]

**Eine neue einfache Synthese für  $\beta$ -Cytosin-arabinosid (2)**, das bei einigen Formen akuter Leukämie Erwachsener wirksam ist (Remission in vivo ca. 30%), wurde von *L. E. Orgel* und *R. A. Sanchez* entwickelt. Arabinose, Cyanamid und  $NH_3$  geben in wäßrigem Methanol ein Aminooxazolin-Derivat (1) (80%), das durch Umsetzung mit Cyanacetylen in Dimethylacetamid und durch anschließende Hydrolyse (2) liefert (90%). (2) ist wie 6-Mercaptopurin oder 5-Fluoruracil ein auf schnell wachsende Zellen wirkendes Antimetabolit-



Chemotherapeutikum. / Chem. Engng. News 47, Nr. 42, S. 30 (1969) / —Ma. [Rd 121]

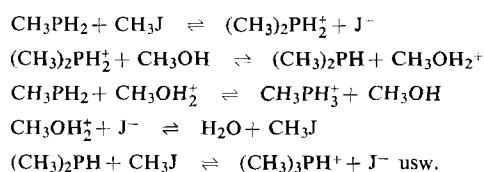
**Die Reaktion des Carbens 2-Methylpropyliden mit Olefinen** untersuchten *M. S. Newman* und *T. B. Patrick*. Die Behandlung von 5,5-Dimethyl-N-nitrosooxazolidon (1) mit Li-Äthanat in Gegenwart von Olefinen liefert Isopropyliden-cyclopropane (3) in 30–55-proz. Ausbeute. Die Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über das intermediär gebildete ungesättigte Carben (2), das sich ans Olefin addiert. Konkurrenzreaktionen mit mehreren Olefinen zeigten, daß (2) elektrophil ist und leichter mit Cyclohexen als mit Tetramethyl-



äthylen reagiert. / 158. ACS Meeting 1969, Abstracts of Papers, ORGN 96 / —Ma. [Rd 123]

**Die Fraktionierung der Wasserstoffisotope beim Entwässern von  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$**  untersuchte *K. Heinzinger*. Bekanntlich sind in diesem Hydrat vier Wassermoleküle an Kupfer komplex gebunden, das fünfte ist über Wasserstoffbrücken im Kristall fixiert. Das D/H-Verhältnis dieser beiden Wassersorten unterscheidet sich um 5.7%; das Cu-koordinierte Wasser ist reicher an H. Innerhalb des zum Entwässern des Hydrats bei Raumtemperatur notwendigen Zeitraums von mehreren Tagen findet kein Isotopenaustausch im Festkörper statt. Unterhalb 50 °C wird beim Entwässern das Cu-koordinierte Wasser zuerst abgegeben. / Z. Naturforsch. 24a, 1502 (1969) / —Hz. [Rd 139]

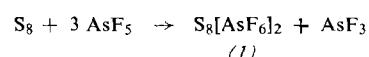
**Eine einfache Methode zur Darstellung der Methylphosphine,  $H_nP(CH_3)_{3-n}$  ( $n = 0-2$ ), beschreiben *K. D. Crosbie* und *G. M. Sheldrick*. Methylphosphin entsteht mit 87-proz. Ausbeute bei der Reduktion von Dimethyl-methylphosphonat,  $CH_3PO(OCH_3)_2$ , mit  $LiAlH_4$  in Monoglyme. In methanolischer Lösung wird es durch Methyljodid während 24 Std. quartiert, wobei sich Gleichgewichte der folgenden Art einstellen:**



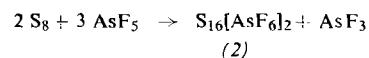
Bei entsprechender Reaktionsführung eignen sich diese Systeme zur Darstellung von Dimethyl- bzw. Trimethylphosphin mit ca. 70-proz. Ausbeute. / J. inorg. nuclear Chem. 31, 3684 (1969) / —Bl. [Rd 125]

$\alpha$ -Ag<sub>3</sub>NSeO<sub>3</sub> ist nicht salzartig, sondern aus Ag<sub>3</sub>NSeO<sub>3</sub>-Molekülen aufgebaut, die eine dreizählig Symmetriechse besitzen und als Doppelhelix in der rhomboedrischen Raumgruppe R3c ( $a_r = 6.184 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86.35 \pm 0.01^\circ$ ;  $d_{\text{exp}} = 6.63$ ,  $d_{\text{ber}} = 6.56 \text{ g cm}^{-3}$ ) angeordnet sind. NAg<sub>3</sub>- und SeO<sub>3</sub>-Gruppen mit nahezu tetraedrischer Konfiguration sind zueinander ekliptisch mit einem Diederwinkel von 11.1° angeordnet; die Abstände betragen: AgN  $2.178 \pm 0.018$ , SeN  $1.667 \pm 0.050$  und SeO  $1.670 \pm 0.015 \text{ \AA}$ . Die Doppelhelix-Struktur des mit einem automatischen Diffraktometer von *J. K. Fawcett*, *V. Kocman*, *S. C. Nyburg* und *R. J. O'Brien* untersuchten Ag<sub>3</sub>NSeO<sub>3</sub> ist eine Folge des kurzen intermolekularen AgO-Abstandes von  $2.217 \pm 0.015 \text{ \AA}$  bei einem NAgO-Winkel von  $173.8 \pm 1.5^\circ$ . / Chem. Commun. 1969, 1198 / —HB. [Rd 126]

**Verbindungen mit den Schwefel-Kationen  $S_8^{2+}$  und  $S_{16}^{2+}$**  erhielten *R. J. Gillespie* und *J. Passmore* als kristalline Hexafluorarsenate(v) nach



bzw.



in HF bei 0 °C. Beide Salze zeigen das IR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von  $[AsF_6]^-$ . (1) ist blau ( $\lambda_{\text{max}}$  bei 599 nm) und kristallisiert in der Raumgruppe P<sub>2</sub>1/c mit  $Z = 16$   $S_8AsF_6$ ; da die asymmetrische Einheit 4  $S_4AsF_6$  enthält und die Substanz bei Raumtemperatur diamagnetisch ist, kommen als Kationen nur  $S_8^{2+}$  oder  $S_{16}^{2+}$  in Frage: aufgrund der Analogie zu  $Se_8^{2+}$  wird  $S_8^{2+}$  bevorzugt. (1) und (2) (rot) verhalten sich beim Erwärmen (auf  $\approx 100^\circ C$ ) reversibel paramagnetisch, vermutlich durch Dissoziation nach  $S_{2n}^{2+} \rightleftharpoons 2 S_n^+$ . / Chem. Commun. 1969, 1333 / —HB. [Rd 134]

**Hochmolekulare Phosphoroxidfluoride** existieren nach massenspektrometrischen Untersuchungen von *D. W. Muenow*, *O. M. Uy* und *J. L. Margrave* im Reaktionsprodukt aus  $P_4O_{10}$  und  $PtF_4$ . Die beiden Stoffe setzen sich bei Raumtemperatur rasch und unter erheblicher Wärmeentwicklung um. In den mit 15 V-Elektronen erzeugten Spektren der aus einer Knudsen-Zelle verdampften Produkte traten Massenlinien mit m/e-Werten bis ca. 1000 auf, die den Molekülionen  $P_nO_{2n-1}F_{n+2}^+$  ( $n = 1-13$ ),  $P_nO_{2n}F_{n+2}^+$  ( $n = 2-11$ ) und  $P_nO_{2n+1}F_{n+2}^+$  ( $n = 2-10$ ) zugeordnet werden. Es wird angenommen, daß die Ionen des erstgenannten Typs von linearpolymeren Molekülen der Struktur

$F_2P(O)O[-PF(O)O]_mP(O)F_2$  stammen; die bekannten Oxidfluoride  $POF_3$  und  $P_2O_3F_4$  sind die ersten Glieder dieser homologen Reihe. Für die Stammoleküle der beiden anderen Ionenarten werden keine Strukturvorschläge gemacht. / J. inorg. nuclear Chem. 31, 3417 (1969) / —Bl. [Rd 124]

**Das Dipolmoment von Tris(2,4-pentandionato)aluminium** ermittelten *R. D. Nelson jr.* und *C. E. White*. Die Molrefraktion benzolischer Lösungen dieser Verbindung wurde im fernen Infrarot mit Hilfe eines HCN-Lasers (Wellenlänge 337  $\mu\text{m}$ ) sowie im Zentimeterwellengebiet gemessen. Die Differenz zwischen beiden Polarisationswerten ergibt den Anteil, der auf Umorientierung von Dipolen beruht. Das Dipolmoment beträgt 1.1 D; es röhrt daher, daß bei vielen Pentandionaten die O-Metall-O-Ebene um etwa 20° gegen die durch das C-O-Gerüst des Liganden definierte Ebene geneigt ist, wie durch Röntgenbeugung festgestellt wurde. Ungewöhnlich kurze dielektrische Relaxationszeiten können durch Umklappen der Ligandenebene um die O-O-Achse gedeutet werden. / *J. physic. Chem.* 73, 3439 (1969) / —Hz. [Rd 137]

**Die Strukturen der Ionen  $\text{JF}_6^+$  und  $\text{JF}_6^-$**  untersuchten *S. Bokshpan*, *J. Soriano* und *J. Shamir* mit Hilfe des Mößbauer-Effektes von  $^{129}\text{J}$ .  $\text{JF}_6^+\text{AsF}_6^-$  wurde aus  $\text{AsF}_5$  und  $\text{JF}_7$ ,  $\text{Cs}^+\text{JF}_6^-$  aus  $\text{CsF}$  und  $\text{JF}_5$  hergestellt;  $\text{JF}_5$  und  $\text{JF}_7$  waren mit  $^{129}\text{J}$  auf 85% angereichert.  $\text{JF}_6\text{AsF}_6$  zeigt im Mößbauer-Spektrum eine einzige Linie, was für eine oktaedrische Anordnung der F-Atome um das Jod spricht. Das kompliziertere Spektrum von  $\text{CsJF}_6$  kann am besten gedeutet werden, wenn man sich sechs Fluoratome und ein Elektronenpaar in Form einer fünfseitigen Bipyramide um das Jod angeordnet denkt, wobei das Elektronenpaar eine äquatoriale Position besetzt. Aus den chemischen Verschiebungen kann geschlossen werden, daß bei der gedachten Bildung von  $\text{JF}_6^+$  aus den Atomen durchschnittlich 0.93 Elektronen vom Jod auf jedes Fluor übergehen, bei  $\text{JF}_6^-$  0.88; diese Werte unterscheiden sich kaum von denen bei  $\text{JF}_7$  bzw.  $\text{JF}_5$ . / *Chem. Physics Letters* 4, 241 (1969) / —Hz. [Rd 136]

**Die Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit Kupfer-Oberflächen** studierten *J. J. F. Scholten* und *J. A. Konvalinka*; es bildet sich ein Oberflächenoxid,  $\text{N}_2$  wird desorbiert. Die Aktivierungsenergie der Reaktion nimmt mit dem Bedeckungsgrad der Oberfläche zu. Der Übergang von Oberflächenoxidation zur Oxidation

im Innern zeigt bei nicht zu hoher Temperatur eine Inkubationszeit. Bei 90 °C und 200 Torr  $\text{N}_2\text{O}$  findet man einen Bedeckungsgrad von etwa 1 (ein O-Atom pro 2 Cu-Atome an der Oberfläche). Da die weitere Sauerstoffsaufnahme stark gehemmt ist (Aktivierungsenergie ca. 20 kcal/mol), eignen sich diese Reaktionsbedingungen zur reproduzierbaren Ermittlung der Größe freier Cu-Oberflächen an Katalysatoren. / *Trans. Faraday Soc.* 65, 2465 (1969) / —Hz. [Rd 142]

**Die Verdampfung von Graphit** untersuchten *J. T. Clarke* und *B. R. Fox*. Graphitfäden (Querschnitt  $0.4 \times 1 \text{ mm}$ ) wurden im Vakuum oder in Helium durch starke Stromimpulse auf 2500 bis 3400 °K geheizt. Bei 3400 °K war die Verdampfungsgeschwindigkeit groß genug (ca.  $6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), um direkt die Verdampfungswärme daraus zu bestimmen; sie beträgt bei 3400 °K 102 kcal  $\text{mol}^{-1}$ . Zusammen mit bei niedrigeren Temperaturen ermittelten thermodynamischen Daten von Graphit und seinen Verdampfungsprodukten lassen die Versuchsergebnisse darauf schließen, daß mindestens oberhalb von 3000 °K Graphit als  $\text{C}_2$  verdampft. / *J. chem. Physics* 51, 3231 (1969) / —Hz. [Rd 138]

**Die Gleichgewichte im System Nitrosylbromid/Brom/Stickstoffmonoxid** untersuchten *H. Feilchenfeld*, *J. Kenat* und *S. Manor* durch spektrophotometrische Analyse der Dampfphase. Bei Überschuß von  $\text{Br}_2$  liegt in der flüssigen Phase unter 25 °C vorwiegend  $\text{NOBr}_3$ , über 40 °C vorwiegend  $\text{NOBr}$  vor. Bei NO-Überschuß (2.8 atm) findet man als Kochpunkt von  $\text{NOBr}$  14—15 °C; die aus den Meßwerten abgeleitete Dampfdruckgleichung

$$10 \log p(\text{Torr}) = 8.368 - 1577.64/T (\text{°K})$$

ergibt 14.5 °C. Ältere Angaben für diesen Kochpunkt lagen zwischen —2 und +30 °C. Die Verdampfungswärme von  $\text{NOBr}$  beim Kochpunkt unter Atmosphärendruck beträgt 7.2 kcal/mol. / *Trans. Faraday Soc.* 65, 2350 (1969) / —Hz. [Rd 141]

## LITERATUR

**Handbuch der analytischen Chemie.** Herausgeg. von *W. Fresenius* und *G. Jander* †. Teil III: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band IVa: Elemente der vierten Hauptgruppe I: Kohlenstoff, Silicium. Bearb. von *H. Grassmann* und *W. Prodinger*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967. 1. Aufl., VIII, 563 S., 110 Abb., geh. DM 153.—; geb. DM 158.—.

Im Abschnitt „Kohlenstoff“ befindet sich der Autor in der Schwierigkeit, den Stoff abgrenzen zu müssen, da eine Aufnahme aller Methoden der organischen Elementaranalyse und aller organischen Verbindungen ein uferloses Anschwellen des Bandes bewirkt hätte. Die Auswahl wurde so getroffen, daß die Verbrennungsmethoden relativ kurz, die Bestimmungsmethoden für  $\text{CO}_2$  ausführlicher behandelt wurden. Ferner wurden spezielle Methoden (Spektralanalyse, Aktivierungsanalyse, Röntgenstrahlenstreuung,  $\beta$ -Rückstreuung) und die Bestimmung von Kohlenstoff in vielen Materialien (Metallen, Carbiden, Erzen, Böden u. a.) besprochen. Schließlich folgen Kapitel über die Analyse einiger einfacher Kohlenstoff-Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Äthylenoxid,  $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCNO}$ ,  $\text{HCNS}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und Oxalsäure).

Als besonders wertvolle Zusammenstellung dürften außer den Ausführungen über  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  die Kapitel über Verbrennungsmethoden und über die Bestimmung von  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCNO}$ ,  $\text{HCNS}$ ,  $\text{COS}$  und  $\text{COCl}_2$  anzusehen sein, und es ist außerordentlich verdienstvoll, daß die weit verstreute Literatur über diese Verbindungen gesammelt wurde. Darüber, ob man die erwähnten „rein organischen“ Verbindungen nicht

besser hätte weglassen sollen, ließe sich diskutieren; zum mindesten ist die Auswahl recht willkürlich, und man erwartet ihre Besprechung in diesem Werk kaum.

Der Abschnitt „Silicium“ befaßt sich ausführlich mit der Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  in Silicaten und Flußpat sowie von Silicium in Metallen,  $\text{SiC}$  und Organosilicium-Verbindungen, wobei die gravimetrischen, titrimetrischen und photometrischen Methoden besprochen werden. Es ist sehr zu begrüßen, daß die zahlreichen Varianten dieser Verfahren hier übersichtlich zusammengestellt sind. Hervorzuheben ist ferner, daß viele Arbeitsvorschriften angegeben werden, wodurch sich der Wert des Abschnittes für den Praktiker wesentlich erhöht.

Allerdings vermißt man mehrere wichtige Methoden: Wenn die Silicium-Bestimmung durch Atomabsorption oder durch Gaschromatographie nicht erwähnt wird, so dürfte das damit zu entschuldigen sein, daß diese Methoden erst nach Fertigstellung des Manuskriptes ausgearbeitet wurden. Nicht erklärlieb ist jedoch das Fehlen der Bestimmung durch Spektrographie, Röntgenspektralanalyse und Aktivierungsanalyse, Verfahren, die nicht ganz unwichtig sind.

*R. Bock* [NB 853]

**Principles of Organic Synthesis.** Von *R. O. C. Norman*. Methuen & Co. Ltd., London 1968. 1. Aufl., XIII, 722 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 5/5.—.

Das Buch beabsichtigt, dem Studierenden, der bereits über die Grundkenntnisse der Organischen Chemie verfügt, die für die Planung und Durchführung organisch-chemischer