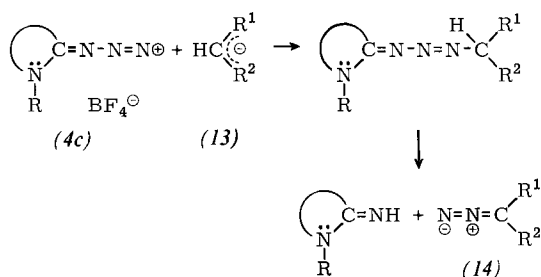
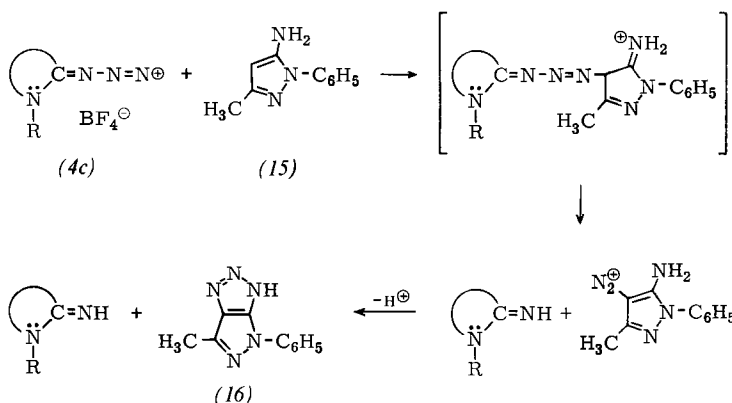


4. Addition von Anionen reaktiver Methylenverbindungen (13) oder Hydroxyaromaten unter Diazogruppenübertragung oder Azogruppenübertragung (Synthese von Diazoverbindungen und Azofarbstoffen)^[5]. Beispiele für (14) sind



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. Johannsvorstadt 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 AlCl₃ bei 50 °C oder mit Olefinen, HF und BF₃ bei 80 °C steigt die Löslichkeit weiter an. Noch günstiger wirkt eine Acylierung mit höheren Fettsäurechloriden und AlCl₃ 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^[1] 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

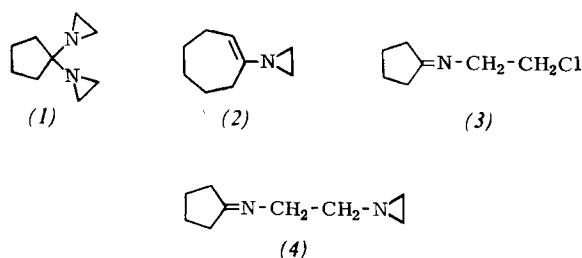
Synthesen mit Perfluoralkyl-Radikalen aus Perfluoralkyljodiden teilt N. O. Brace mit. Aus Alkencarbonsäuren werden in hoher Ausbeute Addukte des Typs

RCH₂-CHJ-(CH₂)_n-COOH (n = 1-16) erhalten (R = Perfluoralkyl). Die Dehydrohalogenierung von CF₃-(CF₂)₃-CH₂-CHJ-CH₂-COOH (1) mit 2 mol Base liefert CF₃-(CF₂)₂-CF=CH-CH=CH-COOH (2), mit 1 mol Base ein Gemisch von CF₃-(CF₂)₃-CH₂-CH=CH-COOH und (1). Bei der Hydrolyse von RCH₂-CHJ-CH₂-CH₂-COOH entsteht

dagegen nur RCH=CH-CH₂-CH₂-COOH, wie es für derartige Verbindungen typisch ist. / 158. ACS Meeting 1969, Abstracts of Papers, FLUO 42 / -Ma. [Rd 119]

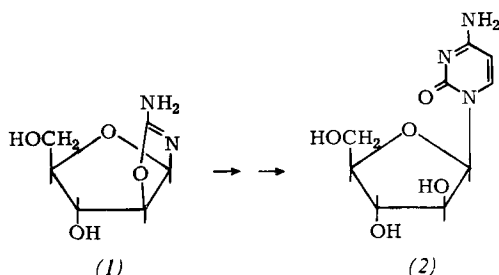
Die TiCl₄-katalysierte Addition von Aziridin an cyclische Ketone untersuchten Su C. Kuo und W. H. Daly. In Gegenwart von Triäthylamin entstehen aus C₅- bis C₈-Ketonen Verbindungen vom Typ (1)-(4). Das Produktverhältnis hängt von der Ringgröße des Ketons und dem Molverhältnis

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. /



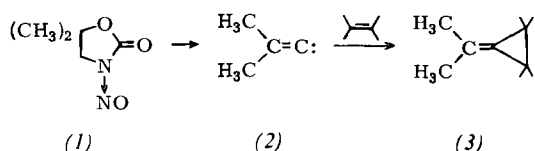
158. ACS Meeting, 1969, Abstracts of Papers, ORGN 106 / —Ma. [Rd 122]

Eine neue einfache Synthese für β -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]

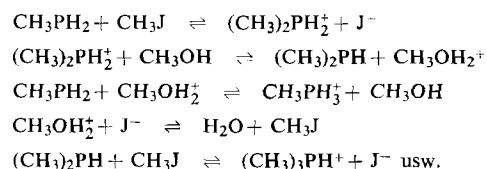
Die Reaktion des Carbens 2-Methylpropylen mit Olefinen untersuchten M. S. Newman und T. B. Patrick. Die Behandlung von 5,5-Dimethyl-N-nitrosooxazolidon (1) mit Li-Äthanolat in Gegenwart von Olefinen liefert Isopropyliden-cyclopropane (3) in 30–55-proz. Ausbeute. Die Reaktionen verlaufen wahrscheinlich 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 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]

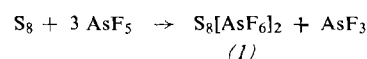
Eine einfache Methode zur Darstellung der Methylphosphine, $\text{H}_n\text{P}(\text{CH}_3)_{3-n}$ ($n = 0-2$), beschreiben K. D. Crosbie und G. M. Sheldrick. Methylphosphin entsteht mit 87-proz. Ausbeute bei der Reduktion von Dimethyl-methylphosphonat, $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, mit LiAlH_4 in Monoglyme. In methanolischer Lösung wird es durch Methyljodid während 24 Std. quarterniert, wobei sich Gleichgewichte der folgenden Art einstellen:



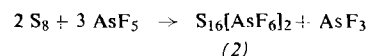
Bei entsprechender Reaktionsführung eignen sich diese Systeme zur Darstellung von Dimethyl- bzw. Trimethylphosphin mit ca. 70-proz. Ausbeute. / J. inorg. nuclear Chem. 31, 3684 (1969) / —Bl. [Rd 125]

$\alpha\text{-Ag}_3\text{NSeO}_3$ ist nicht salzartig, sondern aus Ag_3NSeO_3 -Molekülen aufgebaut, die eine dreizählige Symmetrieachse 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_3 - und SeO_3 -Gruppen mit nahezu tetraedrischer Konfiguration sind zueinander ekliptisch mit einem Diederwinkel von 11.1° angeordnet; die Abstände betragen: AgN 2.178 ± 0.018 , SeN 1.667 ± 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_3NSeO_3 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 Hexafluoroarsenate(v) nach



bzw.



in HF bei 0 °C. Beide Salze zeigen das IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{AsF}_6]^-$. (1) ist blau (λ_{max} bei 599 nm) und kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit $Z = 16$ S_4AsF_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+} infrage; aufgrund der Analogie zu Se_8^{2+} wird S_8^{2+} bevorzugt. (1) und (2) (rot) verhalten sich beim Erwärmen (auf $\approx 100^\circ\text{C}$) reversibel paramagnetisch, vermutlich durch Dissoziation nach $\text{S}_{2n}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{S}_n^+$. / 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 Molekülonen $\text{P}_n\text{O}_{2n-1}\text{F}_{n+2}^+$ ($n = 1-13$), $\text{P}_n\text{O}_{2n}\text{F}_{n+2}^+$ ($n = 2-11$) und $\text{P}_n\text{O}_{2n+1}\text{F}_{n+2}^+$ ($n = 2-10$) zugeordnet werden. Es wird angenommen, daß die Ionen des erstgenannten Typs von linear-polymeren Molekülen der Struktur $\text{F}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}[-\text{PF}(\text{O})-\text{O}]_m-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ stammen; die bekannten Oxidfluoride POF_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ 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 benzoischer Lösungen dieser Verbindung wurde im fernen Infrarot mit Hilfe eines HCN-Lasers (Wellenlänge 337 μm) 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 rührt 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. phys. Chem.* 73, 3439 (1969) / —Hz. [Rd 137]

Die Strukturen der Ionen JF_6^+ und JF_6^- untersuchten *S. Bukshpan*, *J. Soriano* und *J. Shamir* mit Hilfe des Mößbauer-Effektes von ^{129}J . $\text{JF}_6^+\text{AsF}_6^-$ wurde aus AsF_5 und JF_7 , Cs^+JF_6^- aus CsF und JF_5 hergestellt; JF_5 und JF_7 waren mit ^{129}J auf 85% angereichert. JF_6AsF_6 zeigt im Mößbauer-Spektrum eine einzige Linie, was für eine oktaedrische Anordnung der F-Atome um das Jod spricht. Das kompliziertere Spektrum von 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 JF_6^+ aus den Atomen durchschnittlich 0.93 Elektronen vom Jod auf jedes Fluor übergehen, bei JF_6^- 0.88; diese Werte unterscheiden sich kaum von denen bei JF_7 bzw. JF_5 . / *Chem. Physics Letters* 4, 241 (1969) / —Hz. [Rd 136]

Die Reaktion von N_2O mit Kupfer-Oberflächen studierten *J. J. F. Scholten* und *J. A. Konvalinka*; es bildet sich ein Oberflächenoxid, 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 N_2O findet man einen Bedeckungsgrad von etwa 1 (ein O-Atom pro 2 Cu-Atome an der Oberfläche). Da die weitere Sauerstoffaufnahme 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 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 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 Br_2 liegt in der flüssigen Phase unter 25°C vorwiegend NOBr_3 , über 40°C vorwiegend NOBr vor. Bei NO -Überschuß (2.8 atm) findet man als Kochpunkt von NOBr $14\text{--}15^\circ\text{C}$; die aus den Meßwerten abgeleitete Dampfdruckgleichung

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

ergibt 14.5°C . Ältere Angaben für diesen Kochpunkt lagen zwischen -2 und $+30^\circ\text{C}$. Die Verdampfungswärme von 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 CO_2 ausführlicher behandelt wurden. Ferner wurden spezielle Methoden (Spektralanalyse, Aktivierungsanalyse, Röntgenstrahlenstreuung, β -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, CO , COS , COCl_2 , HCN , HCNO , HCNS , HCOOH , CH_3COOH und Oxalsäure).

Als besonders wertvolle Zusammenstellung dürften außer den Ausführungen über CO und CO_2 die Kapitel über Verbrennungsmethoden und über die Bestimmung von HCN , HCNO , HCNS , COS und 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 SiO_2 in Silicaten und Flußspat sowie von Silicium in Metallen, 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 erklärlich ist jedoch das Fehlen der Bestimmung durch Spektrophotographie, Röntgenspekttralanalyse 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