

orange System einen Übergang ${}^2H - {}^4\Sigma(A {}^2H - X {}^4\Sigma)$ darstellt.

Im blaugrünen System sind die Banden 0,0 und 1,0 analysiert. Für das orangefarbene System ist bisher nur die Analyse des $A {}^2H_3$ -Terms fertiggestellt. In beiden Systemen sind kleine Störungen gefunden worden. Die nachstehenden Konstanten sind wie folgt errechnet:

$X {}^4\Sigma$	$B''_0 = 0,5137 \text{ cm}^{-1}$	$D''_0 = 0,59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
$A {}^2H_3$	$B'_0 = 0,5044 \text{ cm}^{-1}$	$D'_0 = 0,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
$B {}^2\Sigma$	$B''_0 = 0,4831 \text{ cm}^{-1}$	$D''_0 = 0,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
	$B_1 = 0,4805 \text{ cm}^{-1}$	$D_1 = 0,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$

Eine ausführlichere Arbeit wird im Arkiv für Fysik veröffentlicht werden. Eine Untersuchung der Rotationsstruktur der analogen LaO-Banden ist in Arbeit.

Physikalisches Institut der Universität Stockholm, Stockholm

LARS ÅKERLIND

Eingegangen am 17. Februar 1961

Zusammenhang zwischen Röntgenreflexverbreiterung von Aluminiumpulvern und der Warmhärte daraus gewonnener Preßkörper

Die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, insbesondere die hohe Warmfestigkeit der nach den Vorschlägen von IRMANN¹⁾ hergestellten Aluminium-Sinterwerkstoffe, waren in den letzten Jahren öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen²⁾. Diese

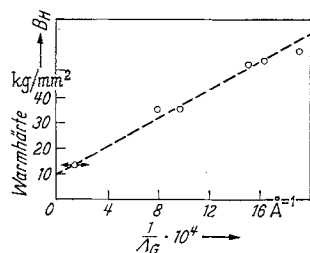


Fig. 1. Brinellhärte bei 350° C in Abhängigkeit von der reziproken Teilchengröße

ergaben, daß das Aluminiumoxyd als heterogener Legierungsbestandteil eine wesentliche Voraussetzung für die hohe Warmhärte ist, daß aber, wie LENEL, BACKENSTO und ROSE³⁾ deutlich zeigten, der Oxyd-gehalt selbst kein direktes Maß für die Warmhärte darstellt.

Zur Klärung dieser Fragen wurde an Aufnahmen von Aluminiumpulvern verschiedener Herstellung die Linienverbreiterung mit dem Zählrohr-Interferenz-Goniometer quantitativ gemessen. Die anfangs gemessenen Halbwertsbreiten wurden nach der Methode von KOCHENDÖRFER³⁾ korrigiert und ausgewertet. Bei den später durchgeführten Integralbreitenmessungen diente zur Korrektur der Breite die Methode von VAN NIEKERK, SCHÖNING und HAUL⁴⁾. Die Auswertung zur Ermittlung von Teilchengröße und Gitterverzerrung (Eigenspannung II. und III. Art) geschah nach der Darstellung von HALL⁵⁾, die für die beiden Grenzfälle einer linear- und quadratisch-additiven Zusammensetzung der Teilchengrößen- und Verzerrungsbreite zur reduzierten Breite angewendet wurde.

Neben den technischen Pulvern umfaßten die Messungen auch Pulver, die in einer Laborkugelmühle unter Variation des Mahlmediums (Benzol, Petroläther, Butylacetat) und unter einstellbarem Argon/Sauerstoff-Partialdruckverhältnis hergestellt worden waren, und schließlich eine Probe von Aluminiumfeilspänen aus Reinstaluminium.

Die Auswertungen ergaben Verbreiterungen durch Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen. Die Gesamtverbreiterung ist, absolut betrachtet, klein, jedoch im Vergleich zu den Verbreiterungen an Aluminiumfeilspänen von Reinstaluminium auffallend groß. Die Kohärenzbereiche kommen in einigen Fällen bis auf 500 Å herunter und sind im Durchschnitt um den Faktor 10 bis 100 kleiner als bei kaltverformtem Reinstaluminium ohne feinverteilte Oxydeinlagerung. Proben mit besonders kleinen Teilchen zeigen auch auffallend starke Gitterverzerrungen. Bei den meisten Proben konnte deutlich ein Anisotropieeinfluß auf die Verbreiterung festgestellt werden. Die Prüfung auf Stapelfehler an einem stark verbreiterten, den Anisotropieeffekt zeigenden technischen Pulver ergab erwartungsgemäß keine Anzeige für das Vorliegen von Stapelfehlern in merklichem Umfang.

Messungen nach dem Tempern der Proben bis auf 500° C ergaben nur geringfügige Vergrößerung der Kohärenzbereiche. Die Gitterverzerrungen der gemahlten Pulver blieben größtenteils erhalten; die der Feilspäne des Reinstaluminium heilten praktisch aus.

Die röntgenographischen Messungen der Teilchengröße konnten in Zusammenhang mit der Warmhärte der aus den Pulvern hergestellten Sinterpreßkörpern gebracht werden (s. Fig. 1).

Diese Darstellung rechtfertigt die Annahme, daß in den Ausgangspulvern mit kleiner Primärteilchengröße bereits die Voraussetzungen für die hervorragende Warmfestigkeit der Festkörper gegeben sind. Dafür sprechen auch die noch nach dem Tempern auf 500° C vorliegenden Gitterverzerrungen. Die offensichtliche Behinderung der Rekristallisation wird verursacht durch die in ihrer Kleinheit das Pulverkorn aufbauenden, durch Ein- bzw. Auflagerung dünner Oxydlamellen stabilisierten Kristallite.

Dagegen zeigten kugelige Aluminiumpulver (Kristallitgröße etwa 20 µ), die durch Pressen eine hohe Kaltverformung erhalten hatten, starke Verzerrungen, aber keine meßbare Teilchengrößenverbreiterung. Beim Tempern heilten die Gitterverzerrungen wieder vollständig aus.

Eine Erklärung für die große Härte läßt sich aus der Versetzungstheorie herleiten, indem man annimmt, daß die feste Bindung des Sauerstoffs an das Aluminium die Diffusion der Versetzungen zu der Oberfläche des Kristalliten hin behindert und somit die Versetzungen, die beim Mahlprozeß in großem Umfang entstehen, sich aufstauen. Für eine Aufstauung der Versetzungen sprechen die Eigenspannungen, da nach U. DEHLINGER⁶⁾ Eigenspannungen nur solange bestehen, als Versetzungen im Inneren des Werkstückes vorhanden sind.

Institut für anorganische Chemie der Universität, Frankfurt a.M. (Direktor: Prof. Dr. P. ROYEN)

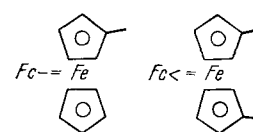
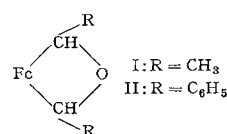
H. ROMEIS und P. ROYEN

Eingegangen am 2. Februar 1961

- ¹⁾ IRMANN, R.: Techn. Rundschau [Bern] 41, 19 (1949). — ²⁾ IRMANN, R.: Aluminium 33, 250 (1957). — GRANT, N. J., u. O. PRESTON: Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 209, 349 (1957); J. Metals 9 (1957). — LENEL, F. V., A. B. BACKENSTO jr. u. M. V. ROSE: Trans. Amer. Inst. Min. and Metallurg. Eng. 209, 124 (1957); J. Metals 9 (1957). — ³⁾ KOCHENDÖRFER, A.: Z. Kristallogr. 105, 393 (1944). — ⁴⁾ NIEKERK, J. N. VAN, F. L. R. SCHÖNING u. R. A. W. HAUL: Proc. Phys. Soc. [London] B 65, 528 (1952). — ⁵⁾ HALL, W. H.: Proc. Phys. Soc. [London] A 62, 741 (1949). — ⁶⁾ DEHLINGER, U.: Z. Metallkunde 50, 126 (1959).

Eine schonende Methode zur Dehydratisierung von Ferrocenyl-carbinolen

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Ferrocenyl-äthynyl-carbinole machten wir die Beobachtung, daß bei der Chromatographie von Ferrocenyl-äthyl-carbinol ($\text{Fc} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $n_D^{20} = 1,6100$), dem Reduktionsprodukt von $\text{Fc} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ (Schmp. 81 bis 83°), an saurem Aluminiumoxyd („WOELM“, Akt.-Stufe I) eine ungesättigte Verbindung (Schmp. 25°) entstand. Nach Analysendaten, IR-Spektrum und Hydrierungsbefund handelte es sich dabei um Propenyl-ferrocen ($\text{Fc} \cdot \text{CH} = \text{CHCH}_3$), das bei der Hydrierung n-Propyl-ferrocen ($\text{Fc} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, $n_D^{20} = 1,5880$) lieferte; dieses konnte seinerseits durch Reduktion von Propionyl-ferrocen ($\text{Fc} \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$) gewonnen werden. Diese schonende Methode zur Dehydratisierung, die unseres Wissens keine Parallele in der Benzolchemie besitzt, schien auch insofern von Interesse, als bisher auch in der Ferrocenreihe zur Wasserabspaltung nur ziemlich drastische Methoden herangezogen worden waren¹⁾. Das neue Verfahren konnte auch auf weitere Ferrocenyl-carbinole ausgedehnt werden, wobei sich neben der Chromatographie an einer Säule auch kurzes Schütteln (15 bis 30 min) einer Benzollösung des Carbinols mit der 5 bis 10fachen Menge an saurem Al_2O_3 bei Zimmertemperatur (oder kurzes Erwärmen) als anwendbar und — vor allem bei größeren Ansätzen — wegen der Zeit- und Materialersparnis als vorteilhaft erwies.



Methyl-äthyl-ferrocenyl-carbinol [$\text{Fc} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $n_D^{20} = 1,5907$] gab dabei in glatter Reaktion $\text{Fc} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCH}_3$ (Schmp. 30 bis 35°), das zum entsprechenden Isobutylferrocen [$\text{Fc} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $n_D^{20} = 1,5825$] hydriert werden konnte, welches auch aus $\text{Fc} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3)\text{C} \equiv \text{CH}$ (Schmp. 49°) durch Hydrierung unter gleichzeitiger Hydrogenolyse der

OH-Gruppe zugänglich ist; aus Ferrocenyl-methyl-carbinol erhielt man in 50%iger Ausbeute monomeres Vinyl-ferrocen (Schmp. 45 bis 48°)^{1b)}, 2). (Unter den gleichen Bedingungen entstand aus Phenyl-methyl-carbinol kein Styrol.) Es scheint, besonders was die Einfachheit der Synthese dieser interessanten Verbindung betrifft, unsere Darstellung den bisher beschriebenen Methoden [Pyrolyse des Carbinols oder seines Acetates mit Al_2O_3 bei 200°: Ausbeuten 21 bzw. 56%^{1b)}; Behandlung von $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{J}^-$ mit Lauge: 3%²⁾] überlegen zu sein.

Eine Stütze für die Annahme, daß die leichte Dehydratisierbarkeit auf die große Bildungstendenz und Stabilität von Ferrocenyl-carbenium-Ionen³⁾ vom Typ $\text{Fc} \cdot \text{C}^+ <$ zurückzuführen sein dürfte (E1-Mechanismus), erblicken wir in der Umsetzung von $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ⁴⁾ mit (saurem) Al_2O_3 , wobei wir in der Wärme (sehr wahrscheinlich durch elektrophile Substitution durch das intermediär anzunehmende Kation $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2^+$) ein polymeres Produkt $(-\text{Fc} \cdot \text{CH}_2-)_n$ erhielten, während Reaktion bei Zimmertemperatur in guten Ausbeuten den Bisferrocenylmethyl-äther ($\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{Fc}$, Schmp. 134 bis 136°)⁴⁾ lieferte.

Ähnliche Ergebnisse, d.h. Ätherbildung erhielt man im Falle der heteroannularen Glykole $\text{Fc}(\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2)_2$ und $\text{Fc}(\text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, wobei die überbrückten zyklischen Äther I und II (Schmp. 102 bis 103° bzw. 197 bis 198°) entstanden, die auch aus den Glykolen mit p-Toluolsulfochlorid in der Hitze erhalten werden konnten⁵⁾. Beim erstgenannten Glykol bildete sich mit Al_2O_3 (besonders in der Wärme) bis gegen 25% des instabilen 1,1'-Divinyl-ferrocens $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, das nach Hydrierung als Diäthylferrocen ($n_D^{20} = 1,5765$) identifiziert wurde.

Vom symmetrischen Bis-ferrocenyl-glykol $\text{Fc} \cdot \text{CHOH}(\text{CH}_2)_4\text{CHOH} \cdot \text{Fc}$ (Schmp. 145 bis 149°), das durch oxydative Kupplung von $\text{Fc} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}\equiv\text{CH}$ und Hydrierung des entsprechenden Diacetylen-glykols zugänglich war, gelangte man über die ungesättigte Verbindung ($\text{Fc} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2-$)₂ zum 1,6-Diferrocenyl-hexan. Beide Verbindungen sind viskose Öle, die durch ihr IR-Spektrum charakterisiert wurden.

Experimentelle Details und weitere Ergebnisse der Dehydratisierung von Ferrocenyl-carbinolen mit saurem Al_2O_3 werden im Zusammenhang mit Untersuchungen über Ferrocenyl-äthynyl-carbinole in den Mh. Chem. veröffentlicht werden.

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Regierung der USA bestens.

Organisch-chemisches Institut der Universität, Wien

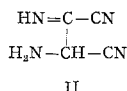
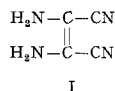
K. SCHLÖGL und A. MOHAR

Eingegangen am 16. Januar 1961

1) a) RIEMSCHEIDER, R., u. D. HELM: Chem. Ber. 89, 155 (1956). — b) ARIMOTO, F.S., u. A.C. HAVEN jr.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 6295 (1955). — 2) LEDNICER, D., u. CH. R. HAUSER: J. Org. Chemistry 24, 43 (1959). — 3) Siehe z.B.: RICHARDS, J.H., u. E.A. HILL: J. Amer. Chem. Soc. 81, 3484 (1959). — TRIFAN, D.S., u. R. BACSKAI: Tetrahedron Letters 1960, No. 13, 1. — 4) SCHLÖGL, K.: Mh. Chem. 88, 601 (1957). — 5) Siehe hierzu auch die Darstellung von 1,1'-(Dimethylenoxy)-ferrocen: RINEHART jr., K.L. et al.: J. Amer. Chem. Soc. 82, 4111 (1960).

Zur Konstitution der tetrameren Blausäure

Für die tetramere Blausäure werden zwei Strukturen diskutiert, das symmetrische Diamino-maleinsäure-dinitril (I)¹⁾ und das unsymmetrische Amino-imino-bernsteinsäure-dinitril (II)²⁾.



Für die unsymmetrische Struktur II haben vor allem HINKEL und WATKINS³⁾ einen triftigen Beweis beigebracht, da es ihnen gelang, mit der rechtsdrehenden D-Campfersulfonsäure ein stark linksdrehendes Salz zu erhalten und damit eine optische Aktivierung wahrscheinlich zu machen, was nur mit der Struktur II zu vereinbaren ist. Andererseits haben physikalisch-chemische Untersuchungen (UV- und IR-Spektren) in neuerer Zeit gezeigt, daß die tetramere Blausäure nur die Struktur I haben kann⁴⁾.

Wenn man nun die Ergebnisse von HINKEL und WATKINS genauer betrachtet, so läßt sich folgendes feststellen: Die tetramere Blausäure gibt mit (+)-D-Campher-β-sulfonsäure ein rechtsdrehendes Salz, das beim Erhitzen in siedendem Essigester in ein viel höher schmelzendes und stark links-

drehendes Salz übergeht. Aus diesem linksdrehenden Salz läßt sich aber nur die inaktive Base isolieren. Es sieht also so aus, als ob durch das Erhitzen eine „asymmetrische Umlagerung II. Art“ eingetreten wäre, was man als Beweis für eine optische Aktivierung werten kann.

Einen ähnlichen Effekt haben nun SCHREIBER und SHRINER⁵⁾ bei aromatischen Aminen beobachtet. Salze der (+)-D-Campher-β-sulfonsäure mit p-Phenylendiamin, mit p-Nitroanilin und auch mit Anilin selbst zeigen in Lösung Mutarotation, die Rechtsdrehung geht im Laufe der Zeit in eine starke Linksdrehung über. Eine asymmetrische Umlagerung kommt dafür nicht in Frage. SCHREIBER und SHRINER konnten beweisen, daß diese Mutarotation auf die Bildung von Ketimin zurückzuführen ist, indem sie Ketimine aus (+)-D-Campher-β-sulfonsäure und primären aromatischen Aminen darstellten, die starke Linksdrehungen aufwiesen. Sekundäre aromatische Amine zeigen dementsprechend einen solchen Effekt nicht, aber auch bei Salzen mit primären aliphatischen Aminen treten derartige Mutarotationserscheinungen nicht auf. I wird man nun nicht mit einem aliphatischen, sondern eher mit einem aromatischen o-Diamin vergleichen. o-Phenylendiamin wiederum gab, wie wir feststellen konnten, mit 2 Mol (+)-D-Campher-β-sulfonsäure in Methanol zunächst eine Drehung von $[\text{M}]_D^{25} + 141,5^\circ$, die nach 2 Std schon bei -71° lag. Eine weitere Beobachtung war in diesem Falle wegen starker Verfärbung der Lösung nicht möglich. Es ist deshalb außerordentlich wahrscheinlich, daß das linksdrehende Salz der tetrameren Blausäure in Wirklichkeit ein Ketimin ist und keine „asymmetrische Umlagerung II. Art“ vorliegt. Damit entfällt der Nachweis einer optischen Aktivierung, und der eingangs genannte Beweis für die Struktur II der tetrameren Blausäure wird gegenstandslos, so daß man diese Struktur nicht mehr zu diskutieren braucht.

Das Beispiel zeigt andererseits, daß man bei der Auswertung von Mutarotationserscheinungen und von „asymmetrischen Umlagerungen II. Art“ bei Salzen der (+)-D-Campher-β-sulfonsäure mit primären Aminen sehr vorsichtig sein muß, wenn es nicht gelingt, das primäre Amin selbst in optisch aktiver Form zu erhalten.

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover

W. THEILACKER

Eingegangen am 25. Januar 1961

4) GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, E.: Roczn. Chem. 8, 165 (1928). — Chem. Abstr. 22, 4475 (1928). — 5) HINKEL, L.E., G.O. RICHARDS u. O. THOMAS: J. Chem. Soc. [London] 1937, 1432. — 6) HINKEL, L.E., u. T.I. WATKINS: J. Chem. Soc. [London] 1940, 1206. — 7) WEBB, R.L., S. FRANK u. W.C. SCHNEIDER: J. Amer. Chem. Soc. 77, 3491 (1955). — BREDERECK, H., G. SCHMÖTZER u. H.-J. BECHER: Liebigs Ann. Chem. 600, 87 (1956). — 8) SCHREIBER, R.S., u. R.L. SHRINER: J. Amer. Chem. Soc. 57, 1306, 1445, 1896 (1935).

Synthese des 10-Methylchinolizidins

1-Brom-4-phenoxybutan (II) wurde nach M. HAMDARD¹⁾ aus 1,4-Dibrombutan I und Phenol in wäßrig-alkalischer Lösung in 60%iger Ausbeute (Lit. 80%) dargestellt. — $\text{Kp}_{12} = 145$ bis 147° (Lit. $\text{Kp}_{18} = 153$ bis 156°); Schmp. 39 bis 40° (Isopropanol) (Lit. 41°).

II ließ sich in Toluol mit Propiophenon bei Gegenwart von Natriumamid zu Phenyl-1-(ω-phenoxybutyl)-äthylketon III kondensieren, Ausbeute 60 bis 90% d. Th. — $\text{Kp}_{0.07} = 162$ bis 165° (Kolonne). $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2$ (282,39). Ber.: C 80,80; H 7,85; O 11,35. Gef.: C 80,42; H 8,05; O 11,49.

Dinitrophenylhydrazon von III, Schmp. 91 bis 93° (Äthanol) gelbe Kriställchen. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$ (462,51). Ber.: C 64,90; H 5,67; N 12,1; O 17,35. Gef. C 64,87; H 6,18; N 11,55; O 17,36.

III wurde mit einem Mol Brom-phenoxybutan in Toluol gelöst durch Natriumamid zu 1,1-Di(ω-phenoxybutyl)-äthylphenylketon IV umgesetzt. Ausbeute = 62% d. Th. Dickflüssiges Öl, $\text{Kp}_{0.15} = 215$ bis 220° , das bei längerem Stehen der n-propanolischen Lösung im Eisschrank mikrokristallin erstarrte, Schmp. 45 bis 46° (n-Propanol). $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (430,5). Ber.: C 80,80; H 7,95; O 11,16. Gef.: C 80,31; H 7,95; O 12,00.

Dinitrophenylhydrazon, hellgelbes Pulver, Schmp. 77 bis 78° (n-Propanol). $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ (610,72). Ber.: C 68,80; H 6,27; N 9,16; O 15,75. Gef.: C 68,80; H 6,23; N 9,16; O 15,93.

Wurde IV mit 1,1 bis 1,2 Mol Natriumamid in absolut. Toluol erhitzt und anschließend mit der berechneten Menge Wasser versetzt, so fand Austausch der Phenyl- gegen die Aminogruppe statt unter Bildung von α, α'-Di(ω-phenoxy-