

Sci. USSR. (Doklady) 17, 399 (1937). — ³) WURM, K., u. H. J. MEISTER: Z. Astrophysik 13, 199 (1937). — ⁴) PHILLIPS, J.G.: Astrophysic J. 111, 314 (1950).

A New Quenchable High-Temperature Polymorph of FeSO₄

Merck analyzed reagent grade FeSO₄ · 7 H₂O was used. The main impurity was 0.025% Mn. The experiments were carried out in the simple squeezer high-pressure high-temperature apparatus¹). The sample was first heated to approximately 500° C at a very low pressure (less than 1 kilobar) to drive off water vapour, and then brought to the desired conditions of temperature and pressure. In most of the runs, despite precautions, oxidation took place, and only a mixture of magnetite and hematite was obtained on quenching at pressure. However, in a few cases no oxidation took place.

A new high-temperature polymorphous form of FeSO₄ was found as the product of runs made at 800 to 850° C, 5 kilobars. Under ordinary conditions, of course, ferrous sulphate would oxidize or decompose at this temperature, but pressure has the effect of preventing decomposition until much higher temperatures are reached. The X-ray powder diffraction pattern of the high-FeSO₄ was obtained at 25° C in a Philips high angle diffractometer, using filtered CoK_α radiation (λ = 1.7889 Å). The powder data are given in the Table.

Table. Powder data for High-FeSO₄ (CoK_α)

d _{obs}	d _{calc}	hkl	I	d _{obs}	d _{calc}	hkl	I	d _{obs}	d _{calc}	hkl	I
4.338	4.335	020	35	2.384	2.383	200	10	1.975	1.973	140	7
4.184	4.177	110	40	2.330	2.330	122	10	1.950	1.949	202	10
3.650	3.650	021	75	2.323	2.323	131	5	1.902	1.902	212	5
3.560	3.557	111	50	2.042	2.042	103	15	1.827	1.825	042	15
2.673	2.672	022	40	2.003	2.004	023	10	1.779	1.779	222	7
2.628	2.632	112	100	1.998	1.998	132	10	1.694	1.694	004	7
2.474	2.473	130	30		1.996	221					

The diffraction pattern was different from that of ordinary FeSO₄^{2a)}. However, it was entirely similar to those of high-CoSO₄^{2b)} and the ordinary modifications of ZnSO₄ and CuSO₄. All the observed peaks could be explained on the basis of the following orthorhombic unit-cell dimensions:

a₀ = 4.765 ± 0.008 b₀ = 8.671 ± 0.008 c₀ = 6.777 ± 0.008 Å

These values may be compared with those for High-CoSO₄^{2b)},

viz. a₀ = 4.738 Å b₀ = 8.603 Å c₀ = 6.699 Å

The selection rules in the present case appear to be:

hkl: all allowed h0l: sum even
hko: all allowed, okl: h even.

From this it follows that the possible space groups are D_{2h}¹⁸-Pbnm and C_{2v}⁹-Pbn2. The high-FeSO₄ pattern is very similar to those of high-CoSO₄, ZnSO₄ and CuSO₄. KOKKOROS and RENTZEPERIS³⁾ concluded that ZnSO₄ and CuSO₄ are isomorphous, and probably belong to the space group D_{2h}¹⁸-Pbnm. Their conclusion was based on the holohedral appearance of their single crystals, and on the fact that they succeeded in working out a satisfactory structure only for this space group. Consequently, we may conclude that Pbnm is the most probable space group for high-FeSO₄, thereby adding one member to the isomorphous list CuSO₄, ZnSO₄, high-CoSO₄.

The calculated density of high-FeSO₄ at 25° C, assuming 4 molecules per unit cell, is 3.601 g/cm³ at 25° C. This can be compared with the calculated density of low-FeSO₄ of 3.707 g/cm³^{2a)}.

The crystallographic relations between high and low-FeSO₄ are made clearer if one compares the above unit-cell values for high-FeSO₄ with the former^{2a)} values for low-FeSO₄:

a₀ = 5.261 b₀ = 8.013 c₀ = 6.454 Å; space group D_{2h}¹⁷-Cmcm.

Attempts were made to determine the exact transition temperature and the P-T curve, but in most of the

cases oxidation took place, and the study had to be abandoned.

National Physical Research Laboratory, Council for Scientific and Industrial Research, P. O. Box 395, Pretoria, Union of South Africa

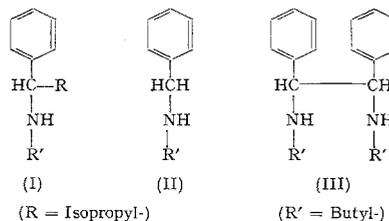
CARL W. F. T. PISTORIUS

Eingegangen am 19. November 1960

¹) GRIGGS, D.T., and G.C. KENNEDY: Amer. J. Sci. 254, 722 (1956). — ²) PISTORIUS, C.W.F.T.: a) Indian J. Phys. 33, 363 (1959); b) Acta crystallogr. (in press). — ³) KOKKOROS, P.A., and P.J. RENTZEPERIS: Acta crystallogr. 11, 361 (1958).

Über den Einfluß von Mangan(II)-chlorid auf die Reaktion zwischen Grignard-Verbindungen und Schiffischen Basen*)

Die Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumjodid, die normalerweise zu dem Addukt α-Phenyl-α-butylamino-β-methylpropan (I) neben wenig monomeres Hydrierungsprodukt Benzylbutylamin (II) führt, liefert in Anwesenheit von Mangan(II)-chlorid durch dimerisierende Reduktion als weitere Nebenprodukte meso- und racem-N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenyläthylendiamin (III)¹⁾.



Eingehendere Untersuchungen dieser Umsetzungen in Gegenwart von Mangansalz haben nunmehr gezeigt, daß die Ausbeute an Dimerprodukt nicht nur mit der Gegenwart des Mangansalzes in Zusammenhang steht, sondern auch noch von der Halogenkomponente der für die Umsetzung benutzten Grignard-Verbindung abhängig ist.

Tabelle. Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Anwesenheit von 2,5 mol-% Mangan(II)-chlorid*)

Grignard-Verbindungen	Gesamtumsatz val-%	Ausbeuten					A _R : A _M
		I**)	II	III		Gesamtval-%	
		val-%	val-%	racem-val-%	meso-val-%		
C ₆ H ₅ · MgJ	54,5	14,7	7,1	17,3	15,4	43,7	1,1:1
C ₆ H ₅ · MgBr	76,2	17,1	4,5	32,1	22,5	54,6	1,4:1
C ₆ H ₅ · MgCl	94,0	13,4	Spuren	72,0	8,6	80,6	8,3:1

*) Normalansatz: 0,05 mol Benzylidenbutylamin, 0,1 mol Grignard-Verbindung und 0,0025 mol Mangan(II)-chlorid.

***) I α-Phenyl-α-butylamino-β-methylpropan (normales Addukt). II Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt). III N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenyl-äthylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt). Die Ausbeuten sind ausgedrückt in Äquivalentprozenten (val-%) der entstandenen Amine, bezogen auf den Aminostickstoff der vorgelegten Schiffischen Basen.

Wie die Tabelle zeigt, steigt die Gesamtausbeute an Dimerprodukt (Meso- und Racemform) vom Jodid über das Bromid zum Chlorid an, und zwar bei Anwesenheit von 2,5 mol-% Mangan(II)-chlorid im Verhältnis Jodid:Bromid:Chlorid auf jeweils etwa das Eineinhalbfache, so daß mit Isopropylmagnesiumchlorid eine etwa 2¹/₂mal höhere Ausbeute erzielt wird als mit der Jodidverbindung. Die Ausbeute an normalem Additionsprodukt wird dabei nur wenig verändert, wohl aber vermehrt sich der Gesamtumsatz an Schiffischer Base, der beim Jodid etwa 54%, beim Bromid 76% und beim Chlorid 94% der Vorlage beträgt.

Weiterhin wird das Verhältnis der Ausbeuten an Racemform (A_R) und Mesoform (A_M) durch die Halogenkomponente beeinflusst. Das Verhältnis A_R/A_M beträgt bei der Umsetzung von Isopropylmagnesiumjodid 1,1, beim -bromid 1,4 und beim -chlorid 8,3. Das Chlorid vermag also offenbar in hohem Maße die Bildung der Racemform gegenüber der Mesoform zu fördern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Förderung der Arbeit

durch Sachbeihilfen, der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (Borah) zu besonderem Dank verpflichtet.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München

H. SCHÖNENBERGER, H. THIES, A. ZELLER und K. BORAH

Eingegangen am 22. November 1960

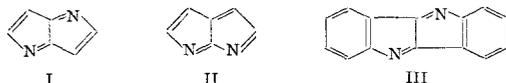
*) Vorläufige 9. Mitteilung über Reaktionen Schiffischer Basen.

1) THIES, H., H. SCHÖNENBERGER u. K. BORAH: Naturwissenschaften 46, 378 (1959).

Über Diazpentalene, eine neue Verbindungsklasse

Nachdem W. TREIBS¹⁾ erstmals Benzologe des Azpentalens aus Cyclotrimethylenindolen (z. B. Benzylindol) erhalten hatte, versuchten wir *Diazpentalen I*, aber auch seine Isomeren, z. B. II, mit verschiedener gegenseitiger Lage der beiden Ringstickstoffatome auf analoge Weise darzustellen und auf ihren chemischen Charakter hin zu untersuchen.

Durch Dehydrierung des Dindols²⁾ mit S. Se und Katalysatoren konnte das Dibenzhomologe von I (III) trotz vieler Abwandlungen der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. In einer Vortragsdiskussion in Bonn wies Prof. B. HELFERICH den Unterzeichneten auf die chinoiden Struktur von III hin. Daraufhin unternommene Versuche der oxydativen Dehydrierung des Dindols führten nach anfänglichen Fehlschlägen schließlich mit geeigneten Oxydationsmitteln, z. B. Chloramin, bequem zu II, das daher auch als Dehydrodindol bezeichnet werden kann.



II kristallisiert in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 205° und sublimiert leicht. Es konnte bisher nicht quarteriert werden und ist eine äußerst schwache Base, die erst in ziemlich konzentrierten Säuren zur Salzbildung befähigt ist. In organischen Lösungsmitteln löst es sich mit bläulicher Farbe. Durch naszierenden Wasserstoff wird Dindol regeneriert.

Das Spektrum von III im UV-Gebiet ist außerordentlich charakteristisch mit zwei ausgeprägten schmalen Banden bei 268 (log ϵ 465) und 277 (log ϵ 477) m μ , von denen die letztere steil nach dem langwelligen Gebiet hin abfällt. Im Sichtbaren sind vier Banden bei 435 (ϵ 2900), 458 (ϵ 3050), 494 (ϵ 1900) und 585 (ϵ 300) m μ vorhanden. Im IR-Spektrum ist die NH-Schwingung des Dindols verschwunden und eine N-Bande nachweisbar.

Untersuchungen der Synthese des Grundkörpers I, seiner Isomeren Benzologen und Derivate sind im Gange.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität

W. TREIBS

Eingegangen am 30. November 1960

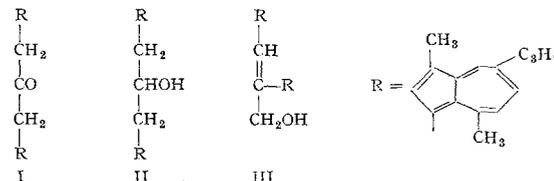
1) TREIBS, W.: Naturwissenschaften 46, 170 (1959). — 2) HELFERICH, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1202 (1917).

Über neuartige Kondensationen an Azulenen

Nachdem wir 1957¹⁾ durch SeO₂-Oxydation von Guajazulen in Aceton als Hauptprodukt einen kristallisierten blauen Körper vom Schmp. 200 bis 201° erhalten hatten, den wir zunächst als Diquajazulenyläther ansprachen, ergab eine in den beiden letzten Jahren durchgeführte Untersuchung mit ROLAND VOGT²⁾, daß vielmehr die Verbindung I (fast gleiche Analysenzahlen) vorlag. Sie war durch Oxydation von Aceton zu Dihydroxyaceton und dessen Kondensation im Momente des Entstehens mit zwei Molekülen Guajazulen am Kohlenstoffatom 3 entstanden. Sie konnte mit Lithiumalanat zum entsprechenden Alkohol II reduziert werden. Der Versuch der Synthese des Ketons I durch Kondensation von Guajazulen mit Dihydroxyaceton, das zur Vermeidung von Selbstpolymerisation aus seinem 2,4-Dinitrophenylhydrat nach H. COLLATZ und I. ST. NEUBERG³⁾ durch Kochen mit Furfurol in Freiheit gesetzt wurde, führte zu einem isomeren ungesättigten Alkohol vom Schmp. 104°, der durch Enolisierung des Dihydroxyacetons zum Endiol und dessen Kondensation mit zwei Molekülen Guajazulen am C-Atom 3 zu III entstanden sein dürfte.

Damit war bewiesen, daß sich Guajazulen überraschenderweise äußerst leicht mit Verbindungen mit einem oder mehre-

ren Hydroxylgruppen unter mildesten Bedingungen kondensiert, wodurch die Synthesemöglichkeiten an Azulenen beträchtlich erweitert werden.



Orientierende Versuche, die zur Zeit in breitem Maße von uns ausgebaut werden, ergaben, daß Azulene mit unbesetztem C 1 (\equiv 3) unverdünnt, in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Essigsäure oder schwachen Laugen, bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen, je nach der Reaktionsfähigkeit der Komponenten, sich mit organischen Verbindungen, die alkoholische, enolische oder phenolische Hydroxylgruppen besitzen, zu Substanzen von analogem Bau wie I und III kondensieren lassen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

Leipzig, Institut für organische Chemie der Universität

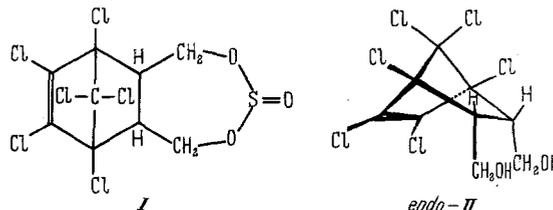
W. TREIBS

Eingegangen am 1. Dezember 1960

1) TREIBS, W.: Chem. Ber. 90, 761 (1957). — 2) VOGT, R.: Dipl.-Arbeit Leipzig 1960. — 3) COLLATZ, H., u. I. ST. NEUBERG: Biol. Z. 255, 33, 37 (1932).

Über den räumlichen Bau der Thiodan-Isomeren*)

Vom 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-2.3-bis-hydroxymethyl-cyclosulfit (I, Thiodan) existieren zwei Stereoisomere mit den Schmelzpunkten 108 bis 110° bzw. 208 bis 210°, die sich beide von dem entsprechenden *endo*-Diol (*endo*-II) ableiten. Die Zugehörigkeit des Diols zur *endo*-Reihe folgt aus seiner Beziehung¹⁾ zur 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (*endo*-III), deren *endo*-Konfiguration bereits bewiesen worden ist²⁾. Die Existenz



zweier I-Isomere muß man daher auf eine unterschiedliche Orientierung der SO₃-Gruppe zum Estersiebenring zurückführen. Die SO₃-Gruppe besitzt eine stabile nichtebene Struktur, die einer flachen dreieckigen Pyramide mit dem Schwefelatom als Spitze entspricht. Damit müssen, unabhängig von der Konstellation des Estersiebenringes (Wanne oder Sessel), zwei Formen existieren, entsprechend der Lage des dritten Sulfitsauerstoffatoms oberhalb bzw. unterhalb der Ebene des Estersiebenringes.

Zur genaueren Prüfung dieser Annahme wurden die Dipolmomente der beiden I-Isomere gemessen (Benzol, 18°C). Für das Isomere vom Schmp. 108 bis 110° ergab sich = 1,63 ± 0,12 D, für das Isomere vom Schmp. 208 bis 210° = 2,31 ± 0,05 D. Ein Vergleich mit den für die verschiedenen Raumformen berechneten Momenten ergibt, daß in beiden Isomeren der Siebenring in der Sesselform mit achsialer Lage des dritten Sulfitsauerstoffatoms in *endo*-Stellung an das Hexachlorbicyclohepten anelliert ist. In dem tiefschmelzenden I-Isomere liegt der achsiale Sauerstoff oberhalb des Esterringes (syn, d. h. der Dichlormethylenbrücke zugewandt), im höherschmelzenden Isomere unterhalb des Esterringes (anti, d. h. der Dichlormethylenbrücke abgewandt):

