

Prior to the publications of PENSE and SANDERS such 'remembrance' of former lattices offered me the only explanation for the crystal behaviour of precious opal. Admittedly this behaviour is now easily explained by the effect of packed spheres. In the particular case of opal gel, however, the mutual adjustability for the 'deliberate' arrangement is not granted. Therefore, for the present time, I think that the hypothesis of the spherulites growing according to a pre-existent pattern is indispensable and quite compatible with experience as well. We do hope that the systematic review of the extensive former literature on opal in the light of recent findings by means of the electron microscope will soon lead to a decision on the *genetic* question and therewith to a definite solution of precious opal's 'last' secret.

**Zusammenfassung.** Im Jahre 1933 konnte der Verfasser anhand umfangreicher goniometrischer Messungen nachweisen, dass im Edelopal – einem nahezu röntgenamorphen Gel – irgendwelche dreidimensionalen, lichtoptisch wirksamen, periodischen Systeme (Beugungsgitter) wirksam sind. Über die Geometrie, insbesondere über die Symmetrie dieser Systeme, konnten genaue und verbindliche Angaben gemacht werden; über ihre materielle Natur hingegen war beim damaligen Stand der Untersuchungsmethoden nichts zu ermitteln.

Vor einigen Jahren ist es nunmehr PENSE (Mainz, Institut für Mineralogie) gelungen, im Abdruckver-

fahren diese Beugungsgitter elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen. Sie bestehen aus regelmässig im Raum verteilten kleinen Höhlen, die sich zwanglos als Zwickel zwischen dichtgepackten, gleich grossen Kügelchen – vermutlich Chalcedon-Sphärolithen – ausdeuten lassen. Der Edelopal ist damit nach Kunststofflatices und gewissen Viren ein weiteres Beispiel für «Kristalle aus übermolekularen Bausteinen».

Es liegt nahe, den Edelopal auch genetisch gleich zu erklären wie die entsprechenden Produkte des Lebens bzw. der organischen Chemie, nämlich aus dem einfachen Packungseffekt ursprünglich im Dispersionsmittel gegeneinander beweglicher Kügelchen im Verlauf eines Sedimentations- oder Abquetschungs Vorgangs. Gewisse Beobachtungen scheinen mir aber diese an sich gewiss plausible Erklärung hier zu verbieten: Edelopal pflegt nämlich in ausgesprochenen Pseudomorphosen nach Fossilien, Oolithen u. ä. Bildungen aus kristallinem Calcit aufzutreten, und zwar bei oft bester Erhaltung feinsten morphologischer Details. Dieser Befund verträgt sich schlecht mit der Annahme von erst nachträglich sich ordnenden, vorgebildeten Sphärolithen. Eher könnte man daran denken, dass ein schon in den nachher verdrängten Kristallen bestehender Übrhythmus lichtoptisch wirksamer Periode (verschränkte Gleitlamellen, Entmischungen u. dgl.) den Verteilungsplan der Sphärolithzentren bestimmt hat. Dabei sei daran erinnert, dass lichtoptisch wirksame Systeme bei einigen Kristallarten beschrieben sind.

## SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

### Über einige Reaktionen des Selentrioxids

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> berichteten wir über die Reaktion des Selentrioxids mit wasserfreiem Fluorwasserstoff, die nach der Gleichung  $\text{SeO}_3 + \text{HF} = \text{HSeO}_3\text{F}$  zur noch unbekannten Fluoroseleensäure führte. Inzwischen haben M. SCHMIDT und I. WILHELM<sup>2</sup> auch die Chloroseleensäure auf analogem Wege hergestellt. Da über Eigenschaften und Reaktionen von Selentrioxid bisher nur wenig bekannt ist, interessierten wir uns für weitere Umsetzungen dieser Verbindung und suchten daher nach geeigneten Lösungsmitteln. M. SCHMIDT benützt flüssiges  $\text{SO}_2$ <sup>3</sup>. Dieses Lösungsmittel bedingt jedoch eine tiefe Arbeitstemperatur, ausserdem löst es  $\text{SeO}_3$  nur in begrenztem Masse. Wir fanden nunmehr, dass sich  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{POCl}_3$  gut als Lösungsmittel für  $\text{SeO}_3$  eignen. Beim

Eindampfen der Lösungen erhält man  $\text{SeO}_3$  unverändert zurück. Wir haben die Lösung von  $\text{SeO}_3$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  durch ihr IR-Spektrum charakterisiert (Figur) und dieses mit dem bekannten Spektrum von  $\text{SeO}_3$  in festem Zustand<sup>4</sup> verglichen. Die dort auftretenden Banden finden sich auch im Lösungsspektrum (Tabelle), daneben erscheinen im letzteren eine Reihe von zusätzlichen Banden.

Mit solchen  $\text{SeO}_3$ -Lösungen lassen sich die folgenden neuen Umsetzungen durchführen. So konnten wir zeigen,

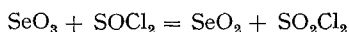
<sup>1</sup> H. BARTELS und E. CLASS, *Helv. chim. Acta* 45, 179 (1961).

<sup>2</sup> M. SCHMIDT und I. WILHELM, *Chem. Ber.* 97, 876 (1964).

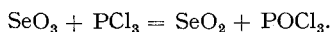
<sup>3</sup> M. SCHMIDT und I. WILHELM, *Chem. Ber.* 97, 872 (1964).

<sup>4</sup> R. PAETZOLD und H. AMOULONG, *Z. anorg. Chem.* 337, 225 (1965).

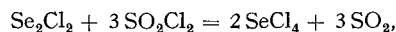
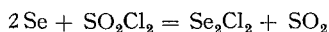
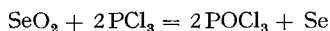
dass eine  $\text{SeO}_3$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sich mit Thionylchlorid nach der Gleichung



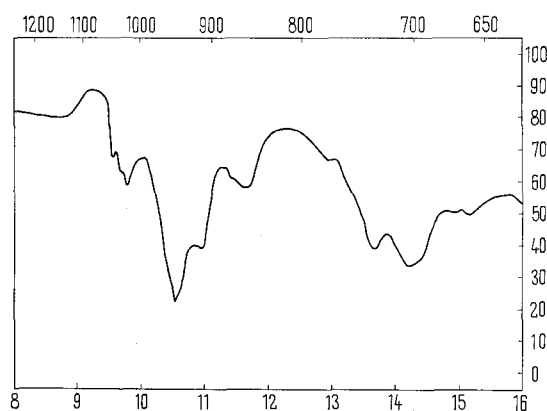
in exothermer Reaktion unter Bildung von Selendioxid umgesetzt. Diese Reaktion lässt sich bei  $-10^\circ\text{C}$  auch in  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel durchführen, wobei das entstandene  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  spektroskopisch und nach Hydrolyse als  $\text{BaSO}_4$  nachgewiesen werden kann. Mit Phosphortrichlorid reagiert  $\text{SeO}_3$ , wenn man  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel verwendet, analog nach der Gleichung



Lässt man hingegen eine Lösung von  $\text{SeO}_3$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel auf  $\text{PCl}_3$  einwirken, so entsteht nicht das erwartete  $\text{SeO}_2$ ; dieses setzt sich vielmehr in bekannter Weise<sup>5</sup> weiter um nach den Gleichungen



so dass als Endprodukt  $\text{SeCl}_4$  erhalten wird.



SeO <sub>3</sub> gelöst		(SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> krist.	
cm <sup>-1</sup>	μ	cm <sup>-1</sup>	μ
1055	9,5 s	1055	9,5 st
1035	9,65 s (sch)	1044	9,6 st
1025	9,75 m		
952	10,5 st	956	10,55 st
913	10,95 m		
862	11,6 m	827	12,1 s
735	13,6 m	735	13,6 st (sch)
704	14,2 st		
674	14,85 ss	674	14,85 sst

s = schwach; m = mittelstark; st = stark; sch = Schulter; sst = sehr stark; ss = sehr schwach.

**Summary.** Selenium trioxide may be dissolved in sulphuryl chloride and in phosphoryl chloride at room temperature without decomposition. Reactions of selenium trioxide with thionyl chloride and phosphorus trichloride are carried out in sulphuryl chloride as a solvent. For the first time, an IR-spectrum of dissolved selenium trioxide is recorded.

E. CLASS<sup>6</sup>

*Institut für anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz), 21. Dezember 1965.*

<sup>5</sup> A. MICHAELIS, Z. Chemie (2), 6, 467 (1870). – H. DANNEEL und F. SCHLOTTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 212, 225 (1933).

<sup>6</sup> Zu Dank verpflichtet sind wir Herrn Prof. Dr. H. ERLNMEYER für wertvolle Anregungen und Ratschläge, Herrn Dr. B. PRIJS für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

## The Rubremetinium and Rubremetaminium Cations

Emetine (I) can be converted by means of mild oxidizing agents such as ferric chloride, iodine, bromine or mercuric acetate into optically active, orange-red salts of a quaternary, monoacidic base<sup>1</sup>. The cation of these salts is called the rubremetinium cation. Similarly emetamine (II), a minor Ipecacuanha alkaloid<sup>2</sup>, can be dehydrogenated by bromine and by mercuric acetate to give a corresponding but different product based upon the rubremetaminium cation<sup>3,4</sup>.

Of the various structures suggested for the rubremetinium cation, only two have deserved serious consideration<sup>1</sup>; these are (IV)<sup>5</sup>  $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_2^+$  and (III)<sup>6</sup>  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_2^+$ . There is strong chemical evidence<sup>1</sup> in support of the former structure and the results obtained from the preparation of model compounds<sup>7,8</sup> are in agreement. Confirma-

tion of structure (IV) by physical methods is outlined below.

The NMR spectrum of rubremetinium chloride (see Figure) shows a broad multiplet at  $8.32\tau$  corresponding to the methylene protons of the ethyl side chain. When the position and multiplicity of this signal are compared with the signals given by the ethyl side chain of the salt (V) measured under the same conditions<sup>9</sup> (triplet 3H at  $8.64\tau$  and quartet 2H at  $7.18\tau$ ) it is clear that in the rubremetinium cation, the ethyl residue is attached to a CH group and not to a pyridinium nucleus in keeping with structure (IV).

The NMR spectrum of rubremetaminium chloride run in  $\text{CDCl}_3$  also shows a broad multiplet centred at  $8.3\tau$  (cf. rubremetinium chloride above). This is in agreement with structure (IV, double bond at 3', 4') rather than with structure (III, double bond at 3', 4'). Further, when carefully controlled conditions are used, rubremetinium