

eine schwache Bindung der Metallatome untereinander hin, woraus eine K. Z. von 11 für Uran resultieren würde. In Tab. 3 sind sämtliche Abstände angeführt.

Es wäre von Interesse, die Lage der Metalloidatome durch Neutronenbeugung zu prüfen, zumal hier die erste Bor-Kohlenstoff-Metall-Struktur vorliegt. Die Verknüpfung von Bor und Kohlenstoff ist bereits aus der Struktur von B_4C genau bekannt.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) in UBC

| | |
|-----|------------|
| U—U | 3,58; 3,74 |
| U—C | 2,35; 2,40 |
| U—B | 2,57; 2,75 |
| B—C | 1,65 |
| B—B | 1,92 |

Im Dreistoff: Th—B—C bestehen nach den bisher vorliegenden Befunden mindestens 4 ternäre Kristallarten, wovon eine ebenfalls nahe der Zusammensetzung ThBC liegt. Ihre Struktur scheint zu den für UBC geltenden Bauprinzipien in engem Verhältnis zu stehen*. Über diese Untersuchungen, insbesondere über strukturechemische Ergebnisse, soll in der Folge berichtet werden.

Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487, zustande.

* Einer weiteren ternären Phase kommt die Formel ThB_2C zu. Sie kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten: $a = 3,872$ und $c = 3,812$ Å. Es ergibt sich ein (1) Formelgewicht in der Elementarzelle; die Thorium-Atome liegen in der Punktlage: 000. Die Struktur dürfte sich vom C 32-Typ herleiten.

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 2. Mitt.

Kurze Mitteilung

Von

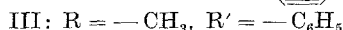
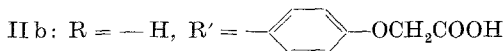
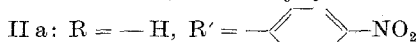
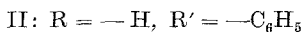
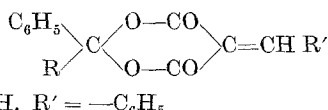
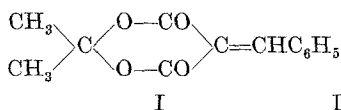
Gertrude Adametz, J. Swoboda und F. Wessely

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

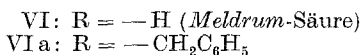
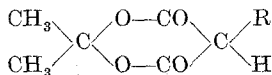
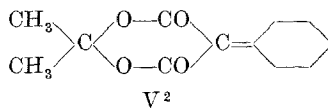
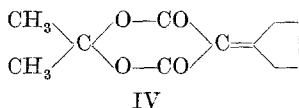
(Eingegangen am 10. Mai 1961)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit haben wir beiläufig mitgeteilt, daß sich die Verbindungen I-III in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser wie einprotonige Säuren titrie-

ren lassen¹ und beim Ansäuern zum größten Teil wieder regenerierbar sind.



Diese Versuche haben wir an I, II und einigen anderen Verbindungen II a, II b, IV, V nachgeprüft und durch Bestimmung der pK'-Werte* einiger solcher Verbindungen ergänzt.



Auch diese Verbindungen lassen sich wie einprotonige Säuren (II b zweiprotonig) titrieren und werden beim Ansäuern zum größten Teil regeneriert. Wir verfolgten den Titrationsverlauf potentiometrisch in einer Mischung von Methanol-Wasser (60:40) bei der Titration mit 0,1n NaOH im gleichen Lösungsmittelgemisch.

Aus den gefundenen Potentialen des Halbäquivalenzpunktes ermittelten wir an Hand einer Eichkurve (mV beim Halbäquivalenzpunkt gegen pK), die mit Verbindungen bekannter pK-Werte (z. B. Essigsäure) unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, die nachstehend angegebenen pK'-Werte. Die Tabelle zeigt, daß die darin angeführten Verbindungen stärkere Säuren sind als Essigsäure (pK = = pK' = 4,76).

¹ J. Swoboda, J. Derkosch und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

² H. R. Snyder und C. W. Kruse, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1942 (1958).

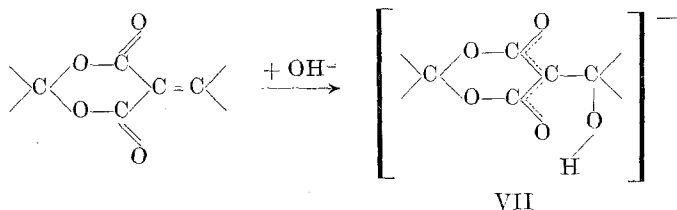
* Da pK-Werte definitionsgemäß auf wäßrige Lösungen bezogen sind, wie unsere Zahlen aber in teilweise nichtwäßrigem Medium ermittelten, sollen sie als pK'-Werte bezeichnet werden. Sie sind mit den pK-Werten identisch, wenn sich die Acidität der von uns verwendeten Eichsubstanzen beim Übergang von Wasser zu unserem Titrationsmedium in gleichem Maße ändert wie die unserer untersuchten Verbindungen.

Bei den Verbindungen I, II, III, IV und V muß auf jeden Fall die Erklärung für die beobachtete Acidität eine andere sein als für die Verbindungen VI und VIa. Diese besitzen ein acides H, die erst-

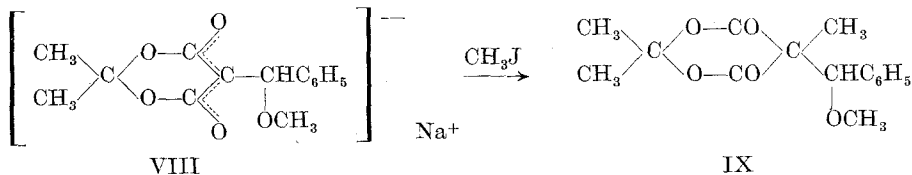
| Verbindung | pK' |
|------------|---------|
| I | 4,5 |
| V | 4,1 |
| VI | 4,0 |
| VIa | ca. 3,6 |

genannten nicht, dementsprechend sind bei ihnen auch die *Zerewitinoff*-Werte 0. Benzalmalonsäure-dimethylester läßt sich erwartungsgemäß unter vergleichbaren Bedingungen nicht titrieren. Es muß also die hohe Acidität der Säuren I—V ebenfalls mit dem starren Bau des Moleküls in Zusammenhang stehen, wie wir¹ und neuerdings auch wieder *Eistert* und *Geiss*³ für die Verbindung VI in Anlehnung an die Anschauungen von *Schwarzenbach* und *Felder*⁴ angenommen hatten.

Wir wollen das bei der Bindung des OH⁻ an I entstehende Ion VII wie unten angeben formulieren.



VII weist das gleiche mesomere System auf wie das aus VI entstehende mesomere Anion und erfährt möglicherweise noch eine weitere Stabilisierung durch H-Brückenbindung. Diese Formulierung findet eine weitere Stütze in der Isolierung eines Anlagerungsproduktes aus I und Natriummethylat (VIII), das mit CH₃J die Verbindung IX ergibt.

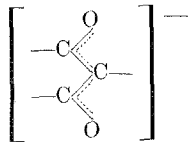


Ferner weist das UV-Spektrum von I in neutraler oder schwach saurer Lösung ein Maximum bei 320 m μ auf, während eine alkalische

³ B. *Eistert* und F. *Geiss*, Ber. dtsh. chem. Ges. **94**, 929 (1961); vgl. auch B. *Eistert* und F. *Geiss*, Tetrahedron **7**, 1 (1959).

⁴ G. *Schwarzenbach* und E. *Felder*, Helv. Chim. Acta **27**, 1701 (1944).

Lösung von I ein Maximum bei 262 $m\mu$, das für das System charakteristisch zu sein scheint³, zeigt. Daß die C=C-Bindung in I an der Anlagerung des HO⁻ beteiligt sein dürfte, geht auch daraus hervor,



daß eine Lösung von I in überschüssigem Alkali nicht katalytisch (Pd—C, Methanol) hydrierbar ist. Die obige Formulierung für VII ist auch mit quantenchemischen Berechnungen, die Herr Dr. *O. E. Polansky* ausgeführt hat und über die er in Kürze berichten wird, in voller Übereinstimmung⁵.

Wir haben auch die Reaktion von I mit CH₂N₂ untersucht. Die Verbindung zeigt ein völlig anderes Verhalten als VI. Eine methanolische Lösung von I entwickelt mit ätherischer CH₂N₂-Lösung sowohl bei —70° als auch bei Raumtemperatur stürmisch N₂. Wir haben bisher aus solchen Ansätzen zwei kristallisierende Verbindungen rein dargestellt. Bei —70° entsteht eine Verbindung A der Formel C₁₄H₁₄O₄, bei Raumtemperatur eine Verbindung B der Formel C₁₅H₁₆O₄. Beide Verbindungen verhalten sich nicht mehr als Säuren, sondern verbrauchen 2 Mol Alkali unter Verseifung der Esterbindungen; es entstehen zwei Dicarbonsäuren. Für A ist eine Cyclopropanstruktur, für B eine Cyclobutanstruktur in Betracht zu ziehen. Die restlichen, noch nicht aufgetrennten Reaktionsprodukte enthalten nur sehr wenig N, wie es bei Bildung größerer Mengen von Pyrazolinderivaten nicht zu erwarten wäre.

⁵ *O. E. Polansky*, *Mh. Chem.* **92**, im Druck.

Untersuchungen an Germanaten

Vorläufige kurze Mitteilung

Von

Penelope Papamantellos und A. Wittmann

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität
und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Bei Variation der Herstellungsbedingungen für Alkali- und Thalliumgermanate stellte sich in Fortführung früherer Untersuchungen¹ heraus,

¹ *A. Wittmann und P. Papamantellos*, *Mh. Chem.* **91**, 855 (1960).