

die für eine Carbonylgruppe charakteristisch ist. Ein konstitutioneller Unterschied zwischen beiden Modifikationen ist an Hand der IR-Spektren mit Sicherheit auszuschließen²⁾.

Dagegen ergab nun die Messung der Röntgenbeugung, daß die Kristallstruktur der beiden Modifikationen verschieden ist. Zwei hervorragende Maxima bei 3,64 und 3,84 Å in der roten Modifikation kommen in der gelben nicht vor. Das Maximum von 2,86 Å ist niedrig in der gelben, hoch in der roten Modifikation; beim Maximum von 2,80 (2,81) Å ist es umgekehrt. Weiterhin hat die gelbe Modifikation einen dublett-artigen scharfen Peak bei 1,98/1,99 Å, dem bei der roten ein einfacher, in der Basis breiterer Peak bei 2,01 gegenübersteht.

Damit ist erwiesen, daß der Unterschied zwischen den beiden Modifikationen lediglich auf der Kristallstruktur beruht.

Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode (Direktor: Prof. Dr. W. FLAIG)

HEINRICH RUHEMANN

Eingegangen am 4. August 1965

¹⁾ BAUMGARTEN, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1624 (1924). —

²⁾ RUHEMANN, H.: Diss. Braunschweig 1964.

Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen

Kalium, Rubidium und Cäsium bilden mit Graphit Einlagerungsverbindungen vom Typ MeC_8 , MeC_{24} , MeC_{36} , MeC_{48} und MeC_{64} , während von Natrium nur eine Verbindung NaC_{64} nachgewiesen ist. Die Einlagerung von Lithium in Graphit war bis jetzt noch nicht gelungen. Die von HEROLD¹⁾ angegebene Verbindung LiC_4 wurde in Frage gestellt²⁾.

Durch Umsetzung von Lithiumdampf mit Graphit gelang die Darstellung von Graphiteinlagerungsverbindungen. Als Ausgangsmaterialien wurden natürlicher oder synthetischer, spektroskopisch reiner Graphit und Lithium der Reinheit 99,98%, ferner Graphit-Einkristalle verwendet. Analytische und röntgenographische Untersuchungen ergaben die Existenz von LiC_6 , LiC_{12} und LiC_{18} , die allerdings bisher nicht frei von der benachbarten Phase erhalten wurden und auch durch etwas Lithiumcarbid Li_2C_2 verunreinigt waren. Die Verbindungen kristallisieren hexagonal mit den folgenden Gitterkonstanten:

LiC_6 (hell-messingglänzend): $a = 4,29_0$, $c = 3,73_7$ Å, Raumgruppe D_{6h}^{17} , 6 C in j), 1 Li in b). Der Abstand der Kohlenstoffebenen des Graphits ist durch die Lithiumeinlagerung erweitert. Die Kohlenstoffebenen sind in identischen Lagen. Der C-C-Abstand innerhalb der Kohlenstoffebenen ist etwas vergrößert.

LiC_{12} (dunkel-kupferglänzend): $a = 4,29_0$, $c = 7,02_9$ Å. Li befindet sich in jeder zweiten Schicht. Es wurde bisher kein Anhaltspunkt für eine größere Identitätsperiode in Richtung der c-Achse gefunden; demnach sind alle Kohlenstoffebenen in identischen Lagen.

LiC_{18} (stahlblau): $a = 4,2_8$, $c = 10,4_4$ Å. Li ist in jeder dritten Schicht; die Diagramme lassen keine genaue Angabe der Gitterkonstanten zu.

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Universität

ROBERT JUZA und VOLKER WEHLE

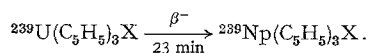
Eingegangen am 3. August 1965

¹⁾ HEROLD, A.: Bull. soc. chim. France 1955, 999. — ²⁾ HENNING, G. R.: Progress in Inorg. Chem. 1, 187 (1959).

Über die Existenz von Tri-cyclopentadienyl-neptunium(IV)-halogenid

Ähnlich wie in früheren Fällen^{1abc)} haben wir versucht, die chemischen Eigenschaften präparativ noch unbekannter Verbindungen, hier von den Tri-cyclopentadienyl-neptunium(IV)-halogeniden noch vor der präparativen Synthese^{2ab)} im einzelnen zu bestimmen, indem wir trägerfreie radioaktive Moleküle der gesuchten Verbindung durch β -Umwandlung herstellten.

Wir gingen zur radiochemischen Synthese des gesuchten Tri-cyclopentadienyl-neptunium-halogenids von Tricyclopentadienyl-uran-chlorid- bzw. -fluorid-²³⁹U aus:



Das β -aktive Ausgangsmolekül, dessen Umwandlung in die Neptuniumverbindung verfolgt wurde, erhielten wir durch Neutronenbestrahlung von Tri-cyclopentadienyl-uran-halo-

genid. Zur Unterdrückung der Uranspaltung wurden die Proben während der Neutronenbestrahlung mit einer 1 mm starken Cadmiumfolie umhüllt. Das Uran-239 zerfällt nach der Neutronenbestrahlung mit 23 min Halbwertszeit in Neptunium-239, das wiederum eine Halbwertszeit von 2,3 Tagen besitzt und ebenfalls ein β -Strahler ist. 4 Std nach der Neutronenbestrahlung, wenn das Uran-239 weitgehend zerfallen war und keine merkliche Neptuniummenge mehr nachgebildet wurde, kam die Probe zur Sublimation. Durch das Gamma-spektrum von Neptunium-239 im Sublimat konnte das Vorliegen einer flüchtigen Cyclopentadienyl-Verbindung des Neptuniums einwandfrei nachgewiesen werden. Die Neptunium-Retention in der flüchtigen Verbindung lag bei 90%.

Die Liganden des Ausgangsmoleküls und die üblichen Retentionsmöglichkeiten des Neptuniums bei der β -Umwandlung lassen noch die Möglichkeit der Bildung von ebenfalls hypothetischen Tri-cyclopentadienyl-neptunium, $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, und Tetra-cyclopentadienyl-neptunium, $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$, zu, die aus diesem Grunde noch diskutiert werden müssen.

Die von uns erhaltene Neptunium-cyclopentadienyl-Verbindung kann unzersetzt noch bei 230° C sublimiert werden. Diese Temperaturstabilität, die den bisher bekannten Cyclopentadienyl-metall-halogeniden der Aktiniden völlig entspricht, weist auf Tri-cyclopentadienyl-neptunium-halogenid hin, und durch dieses Verhalten kann zumindest das Vorliegen von Tri-cyclopentadienyl-neptunium weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Unterscheidung zwischen noch möglichem Tetra-cyclopentadienyl-neptunium und Tri-cyclopentadienyl-neptunium-halogenid wurde durch Sublimation unter fraktionierenden Bedingungen durchgeführt: Ein Gemisch wägbarer Mengen von Tetra-cyclopentadienyl-uran und Tri-cyclopentadienyl-uran-halogenid, in dem eine Uran-Neptunium-Umwandlung in der beschriebenen Weise vorausgegangen war, wurde durch eine Fraktioniersäule derart sublimiert, daß vom Ausgangsgemisch der Tetracyclopentadienyl-Komplex thermisch vollständig zerstört und nur die reine Tri-cyclopentadienyl-halogen-Verbindung am Sublimationsfinger aufgefangen wurde. Unter diesen Arbeitsbedingungen folgte das Neptunium eindeutig der Tri-cyclopentadienyl-halogen-Verbindung. Bei weiterer Sublimation verblieb dann auch die Neptunium-Verbindung konstant in der Tri-cyclopentadienyl-halogen-Fraktion. Diese Befunde lassen sich nach allen bisherigen Erfahrungen nur mit dem Vorliegen der Tri-cyclopentadienyl-halogen-Verbindung des Neptuniums, $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}$, verstehen.

Weitere Versuche an den radioaktiven Molekülen dieser Verbindung zeigten, daß diese Neptunium-Verbindung neben der schon erwarteten Fähigkeit zur leichten Verflüchtigung und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln noch eine relativ hohe Temperaturbeständigkeit bis 230° C und eine nicht sehr große Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff besitzt.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung durchgeführt. Ebenso danken wir Herrn Professor Dr. H. J. BORN für sein Interesse und das Überlassen von Institutsmitteln. Der Betriebsgruppe des Forschungsreaktors München danken wir für die Bestrahlungen.

Kernforschungszentrum Karlsruhe und Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, München

F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER und P. LAUBEREAU

Eingegangen am 9. August 1965

¹⁾ BAUMGÄRTNER, F., E. O. FISCHER u. U. ZAHN: Chem. Ber. a) 91, 2336 (1958); b) 94, 2198 (1961); c) Naturwissenschaften 49, 156 (1962). — ²⁾ PALM, CHR., E. O. FISCHER u. F. BAUMGÄRTNER: a) Tetrahedron Lett. 6, 253 (1962); — b) Naturwissenschaften 49, 279 (1962).

Zur Chemie des Larixols aus Lärche

Aus dem Harz der Lärche (*Larix europaea* D.C.) isolierte erstmalig WIENHAUS¹⁾ eine kristalline Substanz der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$, die nach Verseifen Essigsäure und einen Alkohol ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$) lieferte. Für beide Verbindungen wurde als Bezeichnung Larixylacetat bzw. Larixol vorgeschlagen²⁾. Nach Untersuchungen von WIENHAUS u. Mitarb.²⁾ sowie HAEUSER³⁾ gehört Larixol der Diterpenreihe an und ist als zweiwertiger Alkohol aufzufassen. Im folgenden sollen einige eigene Untersuchungen über das Larixol beschrieben werden.

Bei der Aufarbeitung von Lärchenbalsam wurden 10 bis 11% Terpinolöl neben 40 bis 43% nichtflüchtigen Neutral-