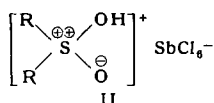
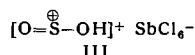


schon unter Zersetzungsdrücken zwischen 300 Torr und mehr als Atmosphärendruck ab. Aus der Wärmetönung dieser Zerfallsreaktion von nur 5–6 kcal/Mol folgt, daß die Bildung der H-Brückenaddukte zur Stabilisierung der Salze erforderlich ist.

2.) Sulfone bilden mit SbCl_5 Addukte, die mit HCl in „Sulfoniumium¹⁰)-hexachlorantimonate“ (II) übergehen. Diese zeigen in flüssigem SO_2 die erwartete Leitfähigkeit.



3.) In flüssigem Schwefeldioxyd leitet weder eine Lösung von SbCl_5 noch eine solche von HCl allein nennenswert den elektrischen Strom. Löst man aber gleichzeitig HCl und SbCl_5 , so steigt die Leitfähigkeit stark an, was für die Bildung des Salzes III in Lösung spricht. Versuche zur Isolierung von III als Eindampf-



rückstand scheiterten, weil alles HCl vor dem überschüssigen SO_2 abdestilliert. In Lösung scheint dagegen das Bildungsgleichgewicht zugunsten des Salzes verschoben zu sein. Denn 1. wird die Leitfähigkeit durch überschüssiges HCl nicht mehr viel gesteigert, 2. sind die λ -Werte mit denen anderer Salze vergleichbar und 3. ordnen sie sich gegen \sqrt{c} auf einer Geraden an.

Eingegangen am 19. September 1956 [Z 399]

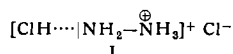
Über Hydrazinium(2+)-Salze^{11, 12)}

Von Prof. Dr. F. KLAGES und Dr. HANS WOLFF¹³⁾

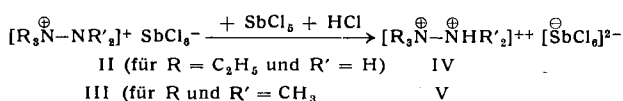
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die Frage der Existenzfähigkeit von Hydrazinium(2+)-Salzen ist im Hinblick auf die „adjacent charge rule“¹⁴⁾ von Interesse, denn in Anlehnung an diese Regel sollten auch mesomeriefreie Molekeln mit gleichnamig geladenen Nachbaratomen, wie z. B. das $\text{H}_3\text{N}^+\text{-NH}_3^+$ -Ion, energiereich und damit relativ unbeständig sein.

Um die Möglichkeit der Vortäuschung eines Hydrazinium(2+)-Salzes durch eine H-Brücken-Verbindung, wie sie etwa beim



Hydrazin-dihydrochlorid im Sinne von I gegeben ist, streng auszuschließen, wurde die Darstellung der Hexachloroantimonate IV und V in Analogie zu der der nicht-tertiären Oxonium-Salze¹⁵⁾ im Sinne der folgenden Gleichung in Angriff genommen:



Die noch intakte Hydrazin-Struktur wurde für IV durch Regeneration von II bestätigt. Beide Salze erwiesen sich bis zu ihrem Fp (189 °C für IV; 258 °C für V) als beständig. In kristallisiertem Zustand ist also keine besondere Labilität der N–N-Bindung zu erkennen.

Trotz dieser Befähigung des Hydrazin-Systems zur Bildung von Dionium-Salzen scheiterten Versuche, das II entsprechende Chlorid mit Dimethylsulfat am nicht geladenen N-Atom zu methylieren, weil bei etwa 150 °C Zersetzung eintritt. Die Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß zwar zunächst Methylierung zum Hydrazinium(2+)-Salz erfolgt, daß dieses aber sofort zerfällt. Danach ist die N–N-Bindung in Lösung merklich unbeständiger als in den festen Salzen und als die ungeladene N–N-Bindung der freien Hydrazin-Basen¹⁶⁾ (Zersetzungsbeginn oberhalb 200–250 °C).

In dem aus Tetramethylhydrazin¹⁷⁾ und CH_3J zugänglichen Pentamethylhydrazinium(1+)-jodid und den aus diesem gewonnenen Salzen III und V ist der bisher höchste Alkylierungsgrad des

Hydrazins erreicht. Versuche, V mit Diazomethan zum Hexamethylhydrazinium(2+)-Salz mit dem höchstmöglichen Alkylierungsgrad zu methylieren, scheiterten bisher.

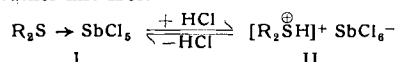
Eingegangen am 19. September 1956 [Z 400]

Über nicht-tertiäre Sulfonium-Salze¹⁾

Von Prof. Dr. F. KLAGES und A. GLEISSNER²⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Im Gegensatz zum Sauerstoff zeigt der zweiwertige Schwefel bei einer merklich größeren Beständigkeit der trialkylierten Onium-Salze eine nur sehr geringe Tendenz, mit Säuren unter Bildung nicht-tertiärer Onium-Salze zu reagieren. Die Darstellung der zunächst untersuchten Dialkyl- und Diaryl-sulfonium-hexachloroantimonate geschieht in Analogie zu der der entsprechenden Oxonium-Salze³⁾ entweder durch Umsetzen der SbCl_5 -Addukte (I) der Thioäther mit HCl :



oder (besser) unter Umgehung der Stufe der SbCl_5 -Addukt durch gleichzeitige Einwirkung von SbCl_5 und HCl auf die Thioäther.

Die Dialkylsulfonium-Salze rauchen an der Luft und zersetzen sich mit Wasser unmeßbar rasch unter Rückbildung der Thioäther. Ihre Zersetzungsdrücke liegen mit 0 °-Werten > 100 Torr wesentlich höher als die der Dialkyl-oxonium-Salze. Die Salznatur konnte durch Leitfähigkeitsmessung in flüssigem SO_2 bestätigt werden. Ein weiterer Strukturbeweis ist in der Methylierbarkeit des Dimethyl- zum Trimethylsulfoniumsalz mittels Diazomethans zu erblicken. Eingegangen am 19. September 1956 [Z 401]

Zur Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoff-Chemie

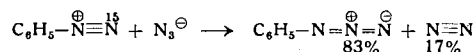
Von Prof. Dr. R. HUISGEN und Dr. I. UGI

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

In der Hoffnung, zu einem Aluminium-chelat des Aryl-pentazols zu gelangen, ließen wir das kovalente Aluminiumazid⁴⁾ auf o-Chinon-diazide in abs. Tetrahydrofuran bei –40 °C einwirken. Wenngleich als isolierbares Produkt nur das o-Oxy-aryl-azid auftrat, war auffallend, daß der Diazo-Stickstoff deutlich in zwei Stufen sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit freigesetzt wurde.

Das gleiche Phänomen wurde auch beim Umsatz des Benzoldiazonium-chlorids mit Lithiumazid in Methanol beobachtet. Ein System von Parallelreaktionen führte zu dem letztlich in 98,5 % Ausbeute entstehenden Phenyl-azid. In Methanol bei –51,5 °C wurden 75 % des Diazonium-Stickstoffs in einer Reaktion erster Ordnung mit Halbwertszeit von 4,2 min freigesetzt. Erst bei wesentlich höherer Temperatur folgten die restlichen 25 % Stickstoff; bei –0,8 °C wies die volumetrische Verfolgung wieder auf eine Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 13,7 min. Die Unabhängigkeit der RG-Konstanten von der Konzentration und vom Lithiumazid-Überschuß zeigte, daß die Vereinigung des Benzol-diazonium-Ions mit dem Azid-Anion in einer unmeßbar raschen, vorgelagerten Stufe geschehen muß; schon nach wenigen sec bei –50 °C war das Kupplungsvermögen gegenüber β -Naphthol erloschen.

Das Ausmaß der beiden Reaktionswege, die sich in der „primären“ und „sekundären“ Stickstoff-Entwicklung zu erkennen geben, erwies sich als lösungsmittelabhängig. Gegenüber 75 : 25 % in Methanol und 74 : 26 % in Methylglykol ergab die graphische Approximation eines in Wasser bei 0 ° ausgeführten Versuchs ein Verhältnis von 65 : 35 % für erste und zweite Reaktion. Dieses Verhältnis zeigt eine klare Beziehung zu den schönen Versuchen von K. Clusius und H. Hürzeler⁵⁾ mit ¹⁵N-Markierung, von denen einer angeführt sei. (Die Prozentzahlen kennzeichnen den Weg der Markierung):



Als Hauptweg wurde von diesen Autoren der Zerfall des intermediären Benzol-diazo-azids erkannt. Von der Nebenreaktion, die zum Auftreten des ¹⁵N im molekularen Stickstoff führte, konnte lediglich ausgesagt werden, daß sie nicht dem Sandmeyer-Typ entspricht.

¹⁾ 9. Mittell. über Oxonium-Salze; 8. Mittell. vorstehend.

²⁾ A. Gleissner, Diplomarbeit München 1956.

³⁾ F. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

⁴⁾ E. Wiberg u. H. Michaud, Z. Naturforsch. 9b, 495 [1954].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 37, 798 [1954].

¹⁰⁾ Statt des schon für andere Zwecke gebräuchlichen Ausdrucks „Sulfoniumium“ im Sinne der Nomenklaturvorschläge von H. Reiny, ebenda.

¹¹⁾ 8. Mittell. über Onium-Salze; 7. Mittell. vorstehend.

¹²⁾ Bezügl. Nomenklatur vgl. H. Remy, diese Ztschr. 68, 613 [1956].

¹³⁾ H. Wolf, Dissert. München 1956.

¹⁴⁾ L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, New York, S. 199f.

¹⁵⁾ Vgl. F. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

¹⁶⁾ O. Westphal, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 765 [1941].

¹⁷⁾ J. B. Class, J. G. Aston u. T. S. Oakwood, J. Amer. chem. Soc. 75, 2937 [1953].