

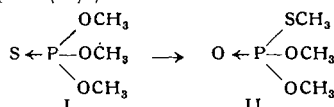
Piperidin-N-sulfonsäure-äthylester K_p 0,01 mm 90–95 °C
 Diäthylamin-N-oxy-sulfonsäure-methylester K_p 0,01 mm 75 °C
 Piperidin-N-sulfonsäure F_p 198 °C (Zers.; aus Wasser)
 N-oxy-acetyl-piperidin K_p 10 mm 76 °C
 N-Oxy-acetyl-diäthylamin K_p 10 mm 46–48 °C
 Die Temperatur-Angaben bei 0,01 mm Hg beziehen sich auf das Luftbad.
 Eingegangen am 19. Februar 1957 [Z 439]

Zum Verhalten von Thionophosphorsäureestern bei höheren Temperaturen

Von Dr. G. HILGETAG, Dipl.-Chem. G. SCHRAMM
 und cand.-chem. H. TEICHMANN

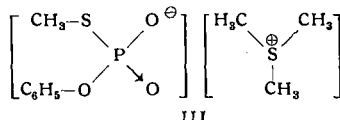
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
 der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Es ist mehrfach die Ansicht geäußert worden, daß Thionophosphorsäureester bei höheren Temperaturen sich mit mehr oder weniger guten Ausbeuten immer in die isomeren Thiolphosphate umlagern lassen^{1, 2)}, z. B. Trimethyl-thionophosphat (I) in Trimethyl-thiophosphat (II)¹⁾.

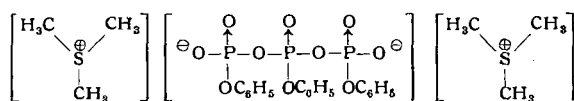


Bei Untersuchungen an einigen Thionophosphaten haben wir gefunden, daß im obigen Sinne eindeutig verlaufende Isomerisierungen an gewisse konstitutive Voraussetzungen geknüpft sind.

Nahezu quantitative Isomerisierungen erhielten wir nur bei den Monoalkyl-diaryl-thionophosphaten (z. B. bei Diphenyl-methyl-thionophosphat und Bis-(p-nitrophenyl)-methyl-thionophosphat). Dagegen zeigten Dimethyl-aryl-thionophosphate und I ein abweichendes Verhalten. In diesen Fällen erhielten wir nach dem Verschwinden des Thionoschwefels statt der jeweils erwarteten isomeren Thiolester sirupöse Reaktionsprodukte, die in der Hauptsache aus kondensierten Phosphaten und vor allem aus einem Gemisch verschiedener Trimethyl-sulfoniumphosphate bestehen. Z.B. konnten wir aus dem nach 14 h Erhitzen des Dimethyl-phenyl-thionophosphats auf 135 °C anfallenden Reaktionsgemisch die Substanzen III und IV als kristallisierte Reaktionsprodukte isolieren, deren Konstitution durch Synthese sichergestellt wurde. IV ist, wie durch Syntheseveruche wahrscheinlich gemacht werden konnte, erst sekundär aus einem Thioltriphosphat entstanden.



III



IV

Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Gruppen von Thionophosphaten drückt sich auch in den Kurvenbildern aus, die den zeitlichen Verlauf der Abnahme des Thionoschwefels bei einer gewählten Reaktionstemperatur darstellen.

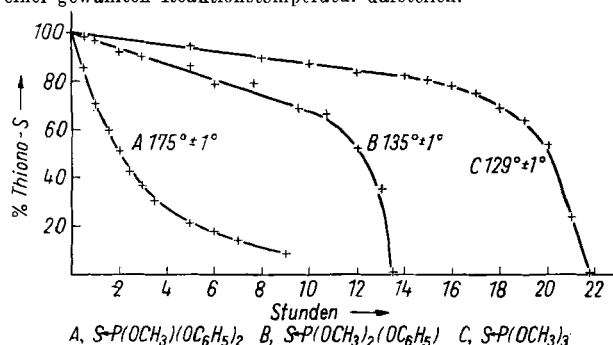


Bild 1. Zeitliche Abnahme des Thionoschwefels

- ¹⁾ E. G. Emmett u. H. O. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1911, 713.
²⁾ G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen; Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., S. 54, 75. A. Henglein, G. Schrader u. R. Muhlmann, Z. analyt. Chem. 141, 276 [1954]. A. Henglein u. G. Schrader, Z. Naturforsch. 10b, 12 [1955]. R. L. Metcalf u. R. B. March, J. econ. Entomol. 46, 288 [1953]. T. R. Fukuto u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 76, 5103 [1954].

Ursache des raschen Abfalls des Thionoschwefels gegen Ende der Reaktion bei den Kurven B und C ist, daß in dieser Phase durch Kondensationsreaktionen der intermediär entstehenden Thiolphosphate Dimethylsulfid gebildet wird, das in den Reaktionsablauf als „Beschleuniger“ eingreift.

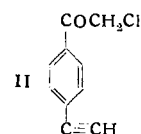
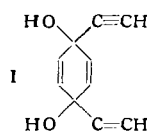
In der Gruppe der Diaryl-methyl-thionophosphate läßt sich die Isomerisierung ebenfalls durch kleine Mengen Dimethylsulfid oder durch andere nucleophile Reagentien, wie z. B. durch Dimethylanilin, Thioharnstoff oder auch durch Natrium-O,O-diphenyl-thiophosphat stark beschleunigen. Wir sind der Meinung, daß in dieser Gruppe von Thionophosphaten die nicht katalysierte echte Isomerisierung als eine kryptoionische Reaktion und die durch die oben genannten Zusätze stark beschleunigte Umlagerung als ionogene Kettenreaktion diskutiert werden kann.

Eingegangen am 18. Januar 1957 [Z 440]

Umsetzung von Chinonen mit Acetylen

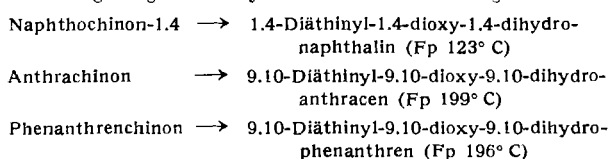
Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. H. J. SCHMIDT
 Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die Anlagerung von Acetylen an p-Benzochinon mit Natrium in flüssigem NH₃ gibt in 25 % Ausbeute 1,4-Diäthynyl-1,4-dioxy-cyclohexadien-2,5 (I) (Fp 196 °C). I ist in neutralen und alkalischen Medium beständig und kann unzersetzt sublimiert werden. Der Strukturbeweis gelang durch Hydrierung zum 1,4-Diäthyl-cyclohexandiol-1,4 (Fp 144 °C), das auch durch Anlagerung von Acetylen an Cyclohexandion-1,4 zum 1,4-Diäthynyl-cyclohexandiol-1,4 (Fp 202 °C) und nachfolgende Hydrierung erhalten wurde.

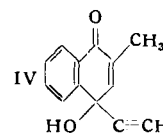
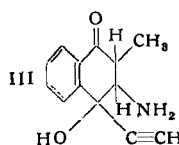


Bei der Einwirkung von verd. HCl auf I entsteht unter starker Wärmeentwicklung infolge Aromatisierung ein chlorhaltiges Produkt vom Fp 92 °C, das auf Grund der Abbaureaktionen als p-Äthynylchloracetophenon II erkannt wurde.

Die Anlagerung von Acetylen an andere Chinone ergibt:



Acenaphthenchinon liefert unter den Reaktionsbedingungen nur Acenaphthazin. 2-Methyl-naphthochinon führt zu einem Gemisch zweier Substanzen, vermutlich III und IV. III läßt sich leicht in IV überführen, z. B. durch Erhitzen über den Fp oder beim Erwärmen mit konz. Sodälösung.

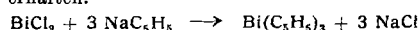


Eingegangen am 25. Februar 1957 [Z 442]

Wismut-tri-cyclopentadienyl

Von Doz. Dr. E. O. FISCHER und cand. chem. S. SCHREINER
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der T.H. München

Durch Umsetzung von BiCl₃ mit NaC₅H₅ in polaren, protonen-inaktiven Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran) in der Kälte und Umkristallisation unter sehr schonenden Bedingungen aus Petroläther wurde rotoranges Wismut-tri-cyclopentadienyl Bi(C₅H₅)₃ erhalten.



Die nur in der Kälte unverändert haltbare, in langen Nadeln kristallisierende, sehr oxydationsempfindliche Verbindung löst sich unter N₂ rotbraun in üblichen organischen Solventien (Benzol, Äther, Petroläther). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab 409,6 (ber. 404,3). Die Substanz wandelt sich bei ~ + 20 °C rasch und irreversibel in eine schwarze Modifikation um, welche unter Polymerisationserscheinungen altert und unlöslich wird. Beide Formen sind diamagnetisch und werden in H₂O bereits bei Raumtemperatur hydrolytisch zersetzt unter Abspaltung von freiem C₅H₆. Noch vor dem Schmelzen oder

der Sublimation im Hochvakuum tritt Zerfall unter Abscheidung eines Metallspiegels bei $\sim +75^\circ\text{C}$ ein. Das überraschende, von den sonst ausnahmslos farblosen Wismut-tri-organylen abweichende Verhalten legt die Annahme nahe, daß eine Molekelgestalt mit zentrisch an das Metall gebundenen Ringen vorliegt.

Weitere Arbeiten zeigen, daß auch karminrotes $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ sowie schwarzes $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zugänglich sind. Der polymere Charakter nimmt beim Gang zu diesen niedrigeren Homologen jedoch stetig zu.

Eingegangen am 26. Februar 1957 [Z 441]

Versamlungsberichte

Kongreß der europäischen Föderation für Korrosion

Paris, 18.—24. November 1956

Neben Plenarsitzungen, die große Zusammenfassungen einzelner Gebiete brachten, wurden in 7 Sektionen Kurzvorträge gehalten. Die Sektionen waren: 1.) Theoretische Grundlagen und Prinzipien der Korrosion, 2.) Allgemeine Phänomene der Korrosion, 3.) Spezielle Korrosionsfälle und Korrosion in Atomreaktoren, 4.) Methoden der Korrosionsverhütung, 5.) Untersuchungsmethoden, Prüfmethoden und Kontrolle, 6.) Korrosion und Korrosionsschutz von Fertigwaren, 7.) Wirtschaftliche Gesichtspunkte.

Leider liefen die Vorträge der Sektionen 3–7 sowie eines Symposiums über die Korrosion von Aluminium parallel. Da überdies die Zeitpläne der Vorträge zum Teil nicht eingehalten und die Vorträge an den Saaleingängen nicht laufend angekündigt wurden, gingen manche interessante Vorträge verloren. Da der wichtigste Zweck eines Kongresses in der persönlichen Fühlungnahme der Teilnehmer liegt, wurde das Fehlen eines Teilnehmerverzeichnisses allgemein als Mangel empfunden.

Im Nachstehenden sei kurz über einige Vorträge aus den Sektionen 1.) und 2.) berichtet.

R. Piontelli betrachtet die Korrosionserscheinungen als kinetisches Phänomen, das von den Faktoren „Überführungsarbeit“ und „Umwandlungswiderstand“ abhängt. Die Größe der Überführungsarbeit kann sowohl experimentell als auch thermodynamisch definiert werden. Je nach dem Umwandlungswiderstand unterscheidet Piontelli drei Klassen von Metallen, von denen die Klasse der „trägen Metalle“ durch unvollkommene Elektroneninnenschalen gekennzeichnet ist. Aus dieser Einteilung folgt eine Abgrenzung der Begriffe „Schutz“, „Immunität“ und „Passivität“.

Über die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Korrosion im Erdreich berichtete P. Kirkov. Es wurde die Korrosion von Eisen, Blei, Zink und Kupfer in verschiedenen Bodentypen untersucht. Danach ist die Korngröße des Erdreiches von untergeordneter Bedeutung. pH -Änderungen innerhalb der üblichen Grenzen bewirken im Boden Veränderungen der Korrosionsprodukte, die ihrerseits auf den Ablauf der Korrosion rückwirken. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird in erster Linie von der Sauerstoffkonzentration im Erdreich bestimmt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff verlangsamt sich die Korrosion und hängt von (chemischen und physikalischen) Lokalelementen ab, wobei organische Stoffe als Depolarisatoren wirken können. Die Bodenkorrosion kann wesentlich verringert werden, wenn man das Objekt so in den Boden versenkt, daß der Sauerstoff zum ganzen Objekt gleichmäßigen Zutritt hat (besonders für Wasserleitungen wichtig).

Über die Kinetik der Bleiseifenbildung und deren Strukturveränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur referierte J. J. Trillat. Bei Untersuchungen mit einem neuentwickelten Röntgenspektrographen konnten zahlreiche mehr oder weniger stabile polymorphe Formen von Bleiseifen festgestellt werden. Sie unterscheiden sich voneinander durch den Neigungswinkel ihrer Molekeln zur Oberfläche des Metalles. So sind z. B. bei 23°C die Molekeln von Bleioleat senkrecht, oberhalb 23°C schräg zur Blei-Oberfläche orientiert.

J. Frasch berichtet über eine kolloidchemische Interpretation der Korrosion und Inhibition. Entstehen bei der Korrosion eines Metalles beim Anodenvorgang in etwa neutralen Lösungen kolloidale Hydroxyde oder basische Salze, so können diese positiv oder negativ geladen sein. Positiv geladene Kolloide werden von der gleichfalls positiv geladenen Metalloberfläche (Lokalkathoden) abgestoßen und können die Metalloberfläche nicht schützen. Negativ geladene Hydroxyde ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ in phosphorsaurer Lösung) werden von der positiv geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen, gelangen in innigen Kontakt mit der Metalloberfläche und flocken dort aus. Es hängt von der Porosität des so entstehenden Filmes ab, ob eine Inhibition oder Aktivierung des Korrosionsvorganges eintreten wird. Durch Umladung verschiedener gewöhnlich positiv geladener Kolloide kann in einer Reihe von Fällen eine starke Inhibition der Korrosion erreicht und dadurch die oben dargelegte Anschauung gestützt werden.

G. Bianchi sprach über die Polarisation der kathodischen Reduktion von gelöstem Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd an Pla-

tin-, Graphit- und Magnetit-Elektroden. Die Reduktion von O_2 zu H_2O_2 verläuft mit einer kleinen Überspannung; die Reduktion des H_2O_2 zu Wasser benötigt eine hohe Überspannung, die der Überspannung der anodischen Oxydation von H_2O_2 zu Sauerstoff fast gleich ist.

Das Korrosionsverhalten von Weicheisen in Modellgasen (CO_2 , O_2 , N_2) behandelte J. Morlet. In wässriger Phase, die mit dem genannten Modellgas gesättigt war, ist die Korrosionsgeschwindigkeit der Zeit, dem CO_2 -Partialdruck und dem O_2 -Partialdruck proportional, wobei die korrosive Wirkung des Sauerstoffes jene des CO_2 um Vieles überwiegt. Eine schützende Deckschicht bildet sich unter diesen Bedingungen nicht. In gasförmiger Phase tritt keine Korrosion auf, wenn der Taupunkt nicht unterschritten wird. Wird der Taupunkt unterschritten, so kommt es rasch zur Korrosion, wobei die gebildeten Korrosionsprodukte im Falle kleiner Temperaturdifferenzen einen schützenden Überzug ausbilden; bei großen Temperaturdifferenzen ist die Schutzwirkung des entstehenden Überzuges ungenügend. Analoge Versuche mit Stadtgas führten zu denselben Ergebnissen.

Nach Smialowski und Ostrowska zeigen Einkristalle auf den verschiedenen Kristallflächen große Unterschiede der kathodischen Polarisation. Speziell die Oktaederflächen polarisieren bereits bei kleinen Stromdichten viel stärker als die Würfelflächen. Die Vortragenden nehmen an, daß mit Ammoniumnitrat an den einzelnen Flächen elektrische Kräfte auftreten, die 0,5 V übersteigen können. Die plötzlichen Potentialsprünge knapp vor dem Bruch bei Zugversuchen von in NH_4NO_3 -Lösungen korrodierenden Eisenproben, werden auf das Freilegen derartiger verschieden orientierter Kristallflächen zurückgeführt. Der eindiffundierende Sauerstoff spielt unter dem Einfluß der Nitrate bei der interkristallinen Korrosion eine sehr wichtige Rolle.

In ähnlicher Richtung liegen Untersuchungen von L. Graf über die Ursachen der Spannungskorrosion bei Mischkristall-Legierungen. Die Korrosion beginnt an den elektrochemisch unedelsten Kristallflächen des Mischkristalles und hängt von der Konzentration der Mischkristalle ab. Bei binären Legierungen besitzt die Korrosionsgeschwindigkeit bei 50 At-% ein Maximum. Die Korngrenzen besitzen erhöhte Aktivität (Mischkristalleffekt) die sich besonders bei plastischer Verformung zeigt. [VB 897]

Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.

am 13. Dezember 1956

W. HIEBER, München: Neuere Anschauungen über die Reaktionsweisen der Metallcarbonyle.

Bei den Carbonylen der 3 d-Metalle lassen sich hauptsächlich zwei Reaktionstypen feststellen: die echte Substitution (1) und die Basenreaktion, die zweckmäßig in die Reaktion von Metallcarbonylen mit Hydroxyl-Ionen (2a) und die mit ungeladenen N- und O-Basen ($\text{B}=\text{NH}_3$, Amine, Alkohole usw.) (2b) unterteilt wird. Gemeinsames Merkmal dieser Reaktionsweisen ist die Notwendigkeit zum Ausgleich der hohen negativen Aufladung des Zentralatoms, die durch den Eintritt des nucleophilen Reaktionspartners zustande kommt. Bei Liganden, die zur Ausbildung einer Doppelbindungsstruktur befähigt sind, erfolgt Substitution, wobei Bautyp und im wesentlichen der Bindungszustand des zentralen Metallatoms erhalten bleibt. Andernfalls wird der Ausgleich der negativen Ladung durch einen Redoxvorgang bewirkt, bei dem ein Carbonyl-metallat-Anion entsteht. Der elektronenliefernde Vorgang besteht hierbei entweder in einer Oxydation des freierwendenden CO zur Carbonat-Stufe, oder in einer zur Bildung von (meist) hexakoordiniertem Metall(II)-Kation führenden Valenzdisproportionierung. CO-haltige Kationen treten nicht auf¹⁾.

Die Umsetzungen des Kobaltcarbonyls mit N- oder O-Basen führen so stets zu Tetracarbonylkobaltaten gemäß $3 \text{Co}^0 \rightarrow 2 \text{Co}^- + \text{Co}^{2+}$, d. h. $3 \text{Co}_2(\text{CO})_8 + 12 \text{B} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{II})\text{B}_6][\text{Co}(\text{I})(\text{CO})_4]_2 + 8 \text{CO}$. Bei entsprechenden Reaktionen der Eisencarbonyle

¹⁾ Das von H. W. Sternberg, R. A. Friedel, S. L. Shufler u. J. Wender, J. Amer. chem. Soc. 77, 2675 [1955] postulierte Kation $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ existiert nicht. Vgl. a. W. Hieber u. L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287, 214, 219 [1956].