

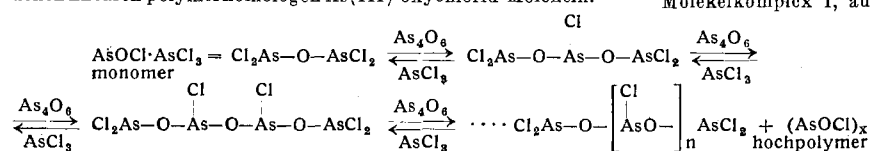
## Arsen(III)-oxychlorid, ein neuer Typ polymerhomologer Verbindungen

Von Prof. Dr. E. THILO und Dr. P. FLÖGEL

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof und I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Arsenik löst sich — schneller beim Erwärmen — reichlich in Arsen(III)-chlorid zu einer mit dem  $\text{As}_4\text{O}_6$ -Gehalt zunehmend zäher werdenden Lösung, aus der beim Abkühlen  $\text{As}_4\text{O}_6$  nicht wieder auskristallisiert. Beim Destillieren entweicht reines  $\text{AsCl}_3$ , als Rückstand hinterbleibt eine amorph-zähe und schaumige, beim Abkühlen erhärtende Masse<sup>1)</sup>.

Die aus der Gefrierpunktniedrigung (oder Siedepunkterhöhung) des  $\text{AsCl}_3$  berechneten wirksamen Teilchenzahlen sind konzentrationsabhängig. Bei extremer Verdünnung entstehen pro Mol  $\text{As}_4\text{O}_6$  sechs Teilchen:  $\text{As}_4\text{O}_6 + 2 \text{AsCl}_3 \rightarrow 6 \text{AsOCl}_2$ . Mit zunehmender  $\text{As}_4\text{O}_6$ -Konzentration der  $\text{AsCl}_3$ -Lösung nimmt die Teilchenzahl ab bzw. das mittlere Molekulargewicht der gelösten Teilchen zu. Die Teilchenzahlabnahme oder die ihr entsprechende Zunahme der Molekulargewichte findet ihre quantitative Deutung durch die Annahme eines von der  $\text{As}_4\text{O}_6$ -Konzentration abhängigen, sich reversibel einstellenden Gleichgewichtes zwischen verschiedenen linearen polymerhomologen As(III)-oxychlorid-Molekeln.



Die Gleichgewichte folgen der von Kempter und Mecke<sup>2)</sup> und Wolf, Dunken und Merkel<sup>3)</sup> für Polymerengleichgewichte bifunktionaler Bausteine allgemein abgeleiteten Formel für die Teilchenzahl T im kg freien  $\text{AsCl}_3$

$$T = \frac{\sqrt{k^2 - 4k \left[ \frac{1}{6} \text{As}_4\text{O}_6 \right]} - k}{2 \left[ \frac{1}{6} \text{As}_4\text{O}_6 \right]}$$

die soeben für das Linearpolymerengleichgewicht der polymeren  $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^-$ -Ionen in gesättigter Glaubersalzlösung bestätigt wurde<sup>4)</sup>. Im Fall der Arsenoxychloride hat die für alle Teilgleichgewichte als gleich angenommene Gleichgewichtskonstante bei der Schmelztemperatur des  $\text{AsCl}_3$  von  $-19^\circ\text{C}$  den Wert  $k_{\text{AsOCl}} = 0,75$ . Nach vorläufigen Versuchen scheinen sich die Lösungen von  $\text{As}_4\text{O}_6$  in  $\text{AsBr}_3$  oder  $\text{AsF}_3$  und auch in den Estern, z. B.  $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$ , analog zu verhalten.

Eingegangen am 4. November 1957 [Z 540]

<sup>1)</sup> Gmelins Handbuch, 8. Aufl., System Nr. 17, S. 392. — <sup>2)</sup> H. Kempter u. R. Mecke, Naturwissenschaften 27, 583 [1939]. — <sup>3)</sup> K. L. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 287 [1940]. — <sup>4)</sup> E. Thilo u. G. Krüger, Z. Elektrochem. 61, 24 [1957].

## Nucleophile Bromierung von Acetylenen

Von Dr. H. SINN<sup>1)</sup>

Institut für chemische Technologie der T. H. München

Die Bildung eines Bromonium- $\pi$ -Komplexes am Acetylen-System sollte unmöglich sein<sup>2)</sup>, und es sollten nur diejenigen elektrophilen Additionsreaktionen ablaufen können, deren Primärschritt die Bildung eines Protonen- $\pi$ -Komplexes ist. Übereinstimmend wurde gefunden<sup>3)</sup>, daß die Geschwindigkeitsverhältnisse der Brom-Addition an Polyacetylene der alkalischen Alkohol-Anlagerung (einer nucleophilen Reaktion) analog sind. Bromierungsversuche an Polyacetylenen in Gegenwart von Chlorid-Ionen<sup>4)</sup> lieferten indirekt den Beweis, daß die Bromierung von Dreifachbindungssystemen mit einem nucleophilen Primärschritt beginnt. Durch vergleichende Bromierung von Tolan, p,p'-Dinitro-tolan, Stilben und p,p'-Dinitro-stilben konnte dieser nucleophile Primärschritt direkt nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß handelt es sich um Reaktionen 2. Ordnung. In Bild 1 ist aufgetragen die Differenz  $(1/c - 1/c_0)$  gegen die Zeit.

Beim Übergang von Stilben zu Dinitro-stilben nimmt die Geschwindigkeit der elektrophilen Brom-Addition stark ab, in Folge a) der stabilisierenden Wirkung der Nitro-Gruppen (Erhöhung der Resonanz) und b) des die C-Atome des Äthylen-Systems positivernden Feldeffektes der Nitro-Gruppen.

Beim Paar Tolan-Dinitro-tolan sind die Geschwindigkeitsverhältnisse umgekehrt: Die bereits im Grundzustand vorhandene partielle Carbenium-Struktur<sup>2)</sup> des Acetylen-Systems wird durch

den positivernden Feldeffekt der Nitro-Gruppen weiter gesteigert, so daß für nucleophile Reaktionen die stabilisierende

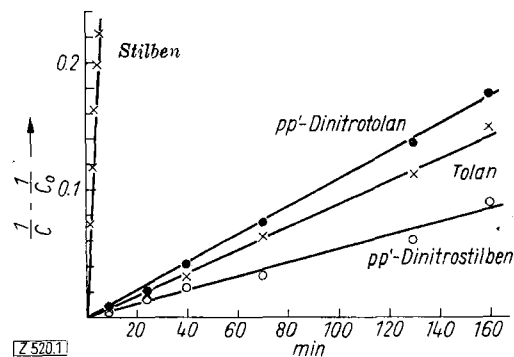


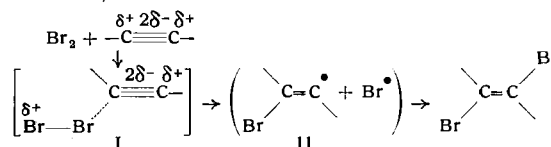
Bild 1

Vergleich der Umsatzgeschwindigkeiten von Tolan und Stilben mit Brom. Medium: Eisessig, Ausgangskonz. 2,5 mM;  $68,5^\circ\text{C}$

Wirkung der Nitro-Gruppen überkompensiert wird. Vermutlich verläuft die Bromierung von Dreifachbindungssystemen über den Molekelkomplex I, aus dem unter homolytischer Spaltung einer  $\pi$ -Bindung und der Brom-Molekel ein Brom-Atom mit der Zwischenstufe II reagiert.

In II ist das einsame Elektron notwendig in trans-Stellung<sup>5)</sup> in Übereinstimmung damit, daß bei der ionischen Bromierung von Acetylenen ausschließ-

lich trans-Äthylen-dibromide entstehen. Die Arbeit wird mit dem Ziel fortgeführt, den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus abzuklären<sup>6)</sup>.



Herrn Prof. Dr. F. Patat darf ich für wertvolle Anregungen danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich auch an dieser Stelle für die Erteilung eines Stipendiums.

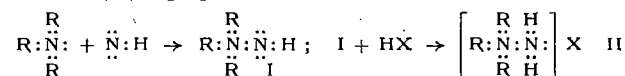
Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 520]

<sup>1)</sup> Vorgetr. als Beitrag: „Die Struktur der Acetylen-Bindung. Kinetik und Mechanismus der Additionsreaktionen“ auf dem XVI. Internat. Kongreß für reine u. angew. Chemie 1957, Paris. — <sup>2)</sup> H. Sinn, Z. Elektrochemie, erscheint demnächst. — <sup>3)</sup> F. Bohlmann, H. Sinn, J. Politt u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1281 [1956]. — <sup>4)</sup> Dissert. J. Politt, Braunschweig 1957. — <sup>5)</sup> C. K. Ingold u. G. W. King, J. chem. Soc. [London] 1953, 2202. — <sup>6)</sup> Nach obiger Formulierung tritt intermediär ein Brom-Atom auf. Nach einer Diskussionsbemerkung von E. Schilow, Kiew, soll die Reaktion tatsächlich durch NO gehemmt werden.

## Darstellung von Verbindungen des Typs $[\text{R}_3\text{N-NH}_2]\text{X}$

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. R. GÖSL  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

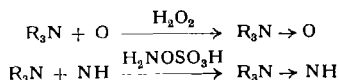
Bei Umsetzung von tert. Aminen mit  $>\text{NH}$ -abspaltenden Stoffen, wie Hydroxylamin-O-sulfosäure  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , entstehen im hasischen Medium die noch unbekannten Verbindungen (I), welche als Salze (II) zugänglich sind:



So wurde aus  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  mit etwa 85% Ausbeute  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{N-NH}_2]\text{J}$  (III), Fp  $238^\circ\text{C}$ , erhalten. III ist identisch mit der auch aus  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-NH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  zugänglichen Verbindung<sup>1)</sup>. Auf diesem letzten Weg hatte schon E. Fischer<sup>2)</sup> das Triäthyl-„azonium“-jodid  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N-NH}_2]\text{J}$  gewonnen. Die von ihm zum Struktur-beweis benutzte „reduktive Spaltung“ gab mit III wiederum  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  sowie  $\text{NH}_3$  im Molverhältnis 1:1.

Heterocyclische Amino, wie Pyridin, liefern mit  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N-NH}_2]\text{J}$  (IV), Fp  $162^\circ\text{C}$ , oder das Pikrat (V) mit Fp  $154^\circ\text{C}$  oder mit Chinolin das  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N-NH}_2]\text{J}$  vom Fp  $188^\circ\text{C}$ . Lösungen von IV oder V färben sich mit Lauge beim Erwärmen rot; es geht wohl eine Aufspaltung des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Ringes voraus, wie sie Baumgarten<sup>3)</sup> beim  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$  gefunden hat.

Die Verbindungen I scheinen – im Gegensatz zu den Aminen – nicht mit Wasserdampf flüchtig zu sein und liegen in wäßriger Lösung als starke Basen  $[R_3N-NH_2]^+OH^-$  vor, deren Salze neu-



tral reagieren. Die neue Reaktion zwischen tert. Amin und  $H_2N \cdot O \cdot SO_3H$  eröffnet einen bequemen Weg zu ihnen; sie ist der Gewinnung von Aminoxyden an die Seite zu stellen.

Eingegangen am 11. November 1957 [Z 542]

<sup>1)</sup> C. Harries u. T. Haga, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 56 [1898]. —  
<sup>2)</sup> E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 199, 316 [1879]. — <sup>3)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1166 [1926].

## Versamlungsberichte

### IUPAC-Symposium über Wasserstoff-Brücken\*)

vom 29. Juli bis 3. August 1957 in Laibach

Aus den Vorträgen:

L. PAULING, Pasadena: *Die Struktur des Wassers.*

Im flüssigen Wasser sind die  $H_2O$ -Molekeln über Wasserstoff-Brücken assoziiert. Dennoch läßt sich die Annahme, daß die quaskristalline Struktur des Wassers der Kristallstruktur des Eises ähnlich sei, nicht mit allen experimentellen Befunden in Einklang bringen. Hingegen lassen sich alle Eigenschaften des Wassers, vor allem auch die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten, befriedigend deuten, wenn man die Existenz kleiner Assoziate  $(H_2O)_n$  annimmt, die sich mit großen Hydraten umgeben. Diese Deutung kann gestützt werden durch Vergleich mit den Ergebnissen von Untersuchungen über die Hydratation der Ionen  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $CH_3^+$  und  $NH_4^+$ . Einleitend wurde über neuere Untersuchungen über die Struktur von Polypeptiden<sup>1)</sup> berichtet, insbesondere über den Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration des Carbonylsauerstoff-Atoms und dem Winkel  $\angle CHO$  in der Wasserstoff-Brücke  $\angle C=O \dots H-N$  zwischen zwei Amid-Gruppen.

#### Kristallstruktur-Bestimmungen

J. D. BERNAL, London: *Die Funktion der Wasserstoff-Brücke in festen Körpern und Flüssigkeiten.*

Die Molekelkristalle werden nach den Assoziationsformen unterteilt, zu denen die H-Brücken führen: a) Abgeschlossene Gruppen, z. B. die Dimeren der Monocarbonsäuren. b) Ketten unbestimmter Länge, z. B. der Dicarbonsäuren und Alkohole. c) Schichtstrukturen, z. B. beim Succinimid. d) Räumliche Vernetzungsstrukturen, z. B. des Eises. Die Länge der Brücke  $X-H \dots Y$  ist bestimmt durch die Natur des Brückenatoms (H oder D), des Donoratoms X, des Acceptoratoms Y, der Liganden an diesen Atomen X und Y, sowie auch durch andere Faktoren, deren Ursache nicht in der Brücke selbst liegt (sondern z. B. in der Form und Größe der Liganden). Als Anwendungsbeispiele werden die Strukturen von Cellulose, Proteinen und Nucleinsäuren behandelt.

G. E. BACON, Harwell: *Die Untersuchung von H-Brücken mit Neutronenbeugung.*

Einkristalle von Kaliumdihydrophosphat, Eis, Harnstoff,  $\alpha$ -Resorcinol, Oxalsäure-dihydrat und anderen kristallinen Hydraten werden bei verschiedenen Temperaturen (ferroelektrischer Zustand) und bei Anlegen von größeren elektrischen Feldern parallel zur Richtung der H-Brücken untersucht. Es zeigt sich u. a., daß die Ellipsen, die die Lagen der Brückenprotonen in den Strukturdiagrammen bei Normalbedingungen darstellen, in allen betrachteten Fällen auf die statistische Verteilung der Protonen auf zwei verschiedene Lagen und nicht auf eine Verschmierung der Lage des Protons längs der Brücke zurückzuführen sind. Der Zusammenhang zwischen den Abständen  $r_{XH}$  und  $r_{XY}$  wurde diskutiert.

S. F. DARLOW, Cambridge: *Untersuchungen mit Röntgenstrahlen an Ammoniumbifluorid und Monokalium-maleat.*

Mit Hilfe von Kristallstrukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen werden im  $[NH_4]^+[HF_2]^-$ -Kristall je zwei Brücken  $FHF$  und  $NHF$  verschiedener Länge festgestellt. Die Länge der starken inneren H-Brücke im Monokalium-maleat-Kristall beträgt nur 2,42 Å.

K. J. GALLAGHER, Melbourne: *Eine neue Deutung des Isotopeneffektes in Kristallen mit H-Brücken.*

Die experimentellen Befunde über die Aufweitung der H-Brücken bei Deuterierung lassen sich durch die Annahme zweier Effekte deuten, die einander entgegen wirken, nämlich durch eine Kontraktion infolge erhöhten Dipolmomentes und durch eine Expansion infolge geringerer Schwingungsamplitude der  $XH$ -Valenz.

\*) Die gesammelten Vorträge sollen als Buch erscheinen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 241 [1955].

#### Protonenresonanzabsorption

W. G. SCHNEIDER, Ottawa: *Magnetische Protonenresonanzmessungen an H-Brücken.*

Die H-Brückenbildung bewirkt eine Änderung der negativen Ladungsdichte in der Umgebung des Brückenprotons und damit eine Frequenz- bzw. Feldverschiebung der Resonanzstelle, und zwar zu größeren oder kleineren Feldstärken hin. Die Verschiebungen sind von der gleichen Größenordnung wie die „chemical shifts“, die bei der Resonanzabsorption verschiedener  $XH$ -Molekeln beobachtet werden. Bei Äthanol z. B. liegt die Resonanzstelle der Monomeren (gasförmig, 195 °C) bei größerer, die der Multimeren (reine Flüssigkeit, -114 °C) bei kleinerer Feldstärke als die beiden Resonanzstellen der  $CH_2$ - und der  $CH_3$ -Gruppe.

An Lösungen von Essigsäure wird eine starke Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration, also vom Assoziationszustand beobachtet. In Mischungen von Chloroform mit verschiedenen Protonen-Acceptoren hängt die Größe der Verschiebung von der Acceptorstärke ab. Die Protonenresonanzmethode gibt viele Möglichkeiten für die Untersuchung von H-Brücken.

J. A. POPLE, Cambridge/England: *Die Deutung der Verschiebungen der kernmagnetischen Resonanz in H-Brücken.*

Durch die Ausbildung einer H-Brücke ändert sich die Elektronenstruktur der  $XH$ -Bindung und damit die abschirmende Ladung in der Umgebung des Protons. Ferner tritt eine direkte Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Protons und demjenigen der Elektronen des Atoms Y ein.

C. REID, Vancouver: *Eine Kernresonanz-Untersuchung über die H-Brückenbindung.*

Der Einfluß der Temperatur und des Molekelrumpfes (sterische Hinderung) auf den Assoziationsgrad von Alkoholen und Phenolen in verdünnten Lösungen wird untersucht. Mit dieser Methode ist es möglich, die Signale der Dimeren von denen der Multimeren zu trennen und zuzuordnen.

#### Elektronenspektren

F. LIPPERT, Stuttgart: *Der Einfluß von H-Brücken auf Elektronenspektren.*

H-Brücken können die Lage, die Form und die Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzbanden beeinflussen. Eine Bande wird blauverschoben, wenn die Energie des Grundzustandes durch die H-Brückenbildung stärker erniedrigt wird als die Energie des Anregungszustandes. Das ist bei den  $n \rightarrow \pi^*$  Absorptionsbanden der Fall. Andernfalls tritt Rotverschiebung auf, wie z. B. bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Absorptionsbande  ${}^1L_b$  von 2-Naphthol bei der Assoziation mit Triäthylamin. Die stärkere Erniedrigung des Anregungszustandes beruht hier auf der Zunahme des Anteils der dipolaren

Resonanzstruktur  $\overset{\oplus}{R}O-H-\overset{\ominus}{N}R'_3$  an der Elektronenstruktur des Assoziates  $RO-H \dots NR'_3$ . Daher ist 2-Naphthol im Anregungszustand auch ein stärkerer Protonendonator als im Grundzustand und assoziiert im Anregungszustand stärker. Solche Verschiebungen des Assoziationsgleichgewichtes beim Übergang zwischen verschiedenen Elektronenzuständen lassen sich aus absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen bestimmen. In welchem Maße das Gleichgewicht des Anregungszustandes in assoziierenden Flüssigkeiten während der kurzen Lebensdauer dieses Zustandes tatsächlich erreicht wird, hängt u. a. von den Relaxationszeiten und damit stark von der Temperatur ab.

A. BURAWOY, Manchester: *Der Einfluß der H-Brückenbildung auf die Elektronenspektren von phenolischen Substanzen.*

Beim Übergang von n-Hexan zu Äthanol als Lösungsmittel werden die  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von Phenol-Derivaten ohne innere Wasserstoffbrücke blauverschoben, während die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden