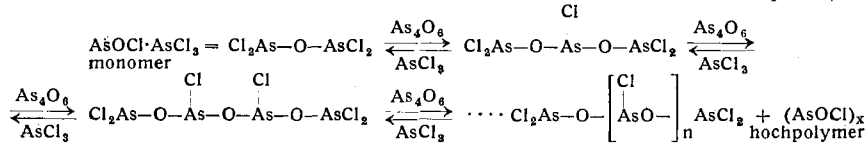
Arsen(III)-oxychlorid, ein neuer Typ polymerhomologer Verbindungen

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 As_4O_6-Gehalt zunehmend zäher werdenden Lösung, aus der beim Abkühlen As_4O_6 nicht wieder auskristallisiert. Beim Destillieren entweicht reines $AsCl_3$, als Rückstand hinterbleibt eine amorph-zähe und schaumige, beim Abkühlen erhärtende Masse[1]).

Die aus der Gefrierpunktserniedrigung (oder Siedepunktserhöhung) des $AsCl_3$ berechneten wirksamen Teilchenzahlen sind konzentrationsabhängig. Bei extremer Verdünnung entstehen pro Mol As_4O_6 sechs Teilchen: $As_4O_6 + 2\,AsCl_3 \rightarrow 6\,AsOCl$. Mit zunehmender As_4O_6-Konzentration der $AsCl_3$-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 As_4O_6-Konzentration abhängigen, sich reversibel einstellenden Gleichgewichtes zwischen verschiedenen linearen polymerhomologen As(III)-oxychlorid-Molekeln.



Die Gleichgewichte folgen der von *Kempter* und *Mecke*[2]) und *Wolf, Dunken* und *Merkel*[3]) für Polymerengleichgewichte bifunktioneller Bausteine allgemein abgeleiteten Formel für die Teilchenzahl T im kg freien $AsCl_3$

$$T = \frac{\sqrt{k^2 - 4k\left[\frac{1}{6}\,As_4O_6\right]} - k}{2\left[\frac{1}{6}\,As_4O_6\right]}$$

die soeben für das Linearpolymerengleichgewicht der polymeren $[H_2SiO_4]$-Ionen in gesättigter Glaubersalzlösung bestätigt wurde[4]). Im Fall der Arsenoxychloride hat die für alle Teilgleichgewichte als gleich angenommene Gleichgewichtskonstante bei der Schmelztemperatur des $AsCl_3$ von –19 °C den Wert $k_{AsOCl} = 0{,}75$. Nach vorläufigen Versuchen scheinen sich die Lösungen von As_4O_6 in $AsBr_3$ oder AsF_3 und auch in den Estern, z. B. $As(OCH_3)_3$, analog zu verhalten.

Eingegangen am 4. November 1957 [Z 540]

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

Nucleophile Bromierung von Acetylenen

Von Dr. H. SINN[1])

Institut für chemische Technologie der T. H. München

Die Bildung eines Bromonium-π-Komplexes am Acetylen-System sollte unmöglich sein[2]), und es sollten nur diejenigen elektrophilen Additionsreaktionen ablaufen können, deren Primärschritt die Bildung eines Protonen-π-Komplexes ist. Übereinstimmend wurde gefunden[3]), 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[4]) 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 positivierenden Feldeffektes der Nitro-Gruppen.

Beim Paar Tolan-Dinitro-tolan sind die Geschwindigkeitsverhältnisse umgekehrt: Die bereits im Grundzustand vorhandene partielle Carbenium-Struktur[2]) des Acetylen-Systems wird durch den positivierenden Feldeffekt der Nitro-Gruppen weiter gesteigert, so daß für nucleophile Reaktionen die stabilisierende

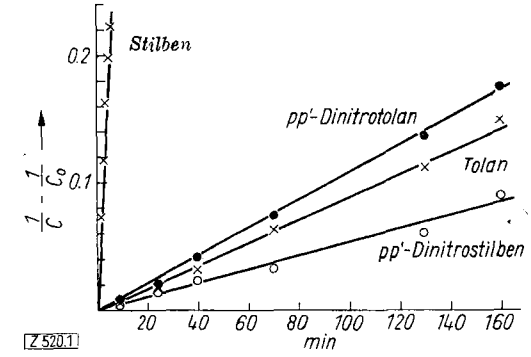
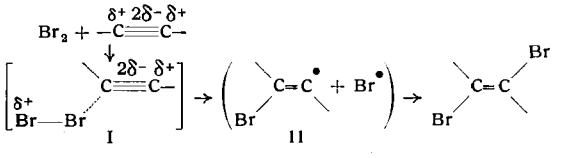


Bild 1

Vergleich der Umsatzgeschwindigkeiten von Tolan und Stilben mit Brom. Medium: Eisessig, Ausgangskonz. 2,5 mM; 68,5 °C

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

In II ist das einsame Elektron notwendig in trans-Stellung[5]) in Übereinstimmung damit, daß bei der ionischen Bromierung von Acetylenen ausschließlich trans-Äthylen-dibromide entstehen. Die Arbeit wird mit dem Ziel fortgeführt, den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus abzuklären[6]).



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]

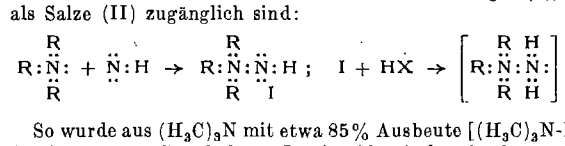
[1]) Vorgetr. als Beitrag: „Die Struktur der Acetylen-Bindung. Kinetik und Mechanismus der Additionsreaktionen" auf dem XVI. Internat. Kongreß für reine u. angew. Chemie 1957, Paris. – [2]) *H. Sinn*, Z. Elektrochemie, erscheint demnächst. – [3]) *F. Bohlmann, H. Sinn, J. Politt* u. *E. Inhoffen*, Chem. Ber. *89*, 1281 [1956]. – [4]) Dissert. *J. Politt*, Braunschweig 1957. – [5]) *C. K. Ingold* u. *G. W. King*, J. chem. Soc. [London] *1953*, 2202. – [6]) 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 $[R_3N{-}NH_2]X$

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. R. GÖSL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Bei Umsetzung von tert. Aminen mit >NH-abspaltenden Stoffen, wie Hydroxylamin-O-sulfosäure $H_2N{\cdot}O{\cdot}SO_3H$, entstehen im hasischen Medium die noch unbekannten Verbindungen (I), welche als Salze (II) zugänglich sind:



So wurde aus $(H_3C)_3N$ mit etwa 85% Ausbeute $[(H_3C)_3N{-}NH_2]J$ (III), Fp 238 °C, erhalten. III ist identisch mit der auch aus $(H_3C)_2N{-}NH_2$ und CH_3J zugänglichen Verbindung[1]). Auf diesem letzten Weg hatte schon *E. Fischer*[2]) das Triäthyl-„azonium"-jodid $[(C_2H_5)_3N{-}NH_2]J$ gewonnen. Die von ihm zum Strukturbeweis benützte „reduktive Spaltung" gab mit III wiederum $(H_3C)_3N$ sowie NH_3 im Molverhältnis 1 : 1.

Heterocyclische Amine, wie Pyridin, liefern mit $H_2N{\cdot}O{\cdot}SO_3H$ das $[C_5H_5N{-}NH_2]J$ (IV), Fp 162 °C, oder das Pikrat (V) mit Fp 154 °C oder mit Chinolin das $[C_9H_7N{-}NH_2]J$ vom Fp 188 °C. Lösungen von IV oder V färben sich mit Lauge beim Erwärmen rot; es geht wohl eine Aufspaltung des C_5H_5N-Ringes voraus, wie sie *Baumgarten*[3]) beim $C_5H_5N : SO_3$ gefunden hat.