

Kationenaustausch und eindimensionales innerkristallines Quellungsvermögen von Polyvanadaten mit Schichtstruktur

Von Dr. ALARICH WEISS, Dr. E. MICHEL
und Prof. Dr. ARMIN WEISS

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie
der T.H. Darmstadt

In den Polyvanadaten $[Me_{1+x}V_5O_{15}]_n$ mit zweidimensional unendlichen Vanadat-Schichten (V_5O_{15}) lassen sich die Kationen Me^+ wie bei Kunsthazustauschern und Zeolithen gegen andere Kationen austauschen. Dieser Austausch ist mit kleinen anorganischen Kationen wenig übersichtlich, mit sehr großen organischen Kationen, z. B. langkettigen n-Alkylammonium-Ionen verläuft er dagegen glatt. Infolge der starken Erhöhung des Schichtabstandes wird bei Einkristallen das Gitter allerdings stark gestört. Die Schichtstruktur bleibt aber erhalten.

Nach dem Eintauch von Alkylammonium-Ionen, z. B. $n-C_{12}H_{25}NH_3^+$ oder $[(CH_3)_3N(n-C_{16}H_{33})]^+$ sind diese Vanadate zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung mit den verschiedensten Flüssigkeiten befähigt (Schichtabstand der $n-C_{12}H_{25}NH_3^+$ -Verbindung: getrocknet 25,4 Å; unter Wasser 26,7 Å; n-Decan 33,6 Å; Toluol 34,1 Å; Nitrobenzol 34,0 Å; Butylacetat 33,0 Å; n-Propanol 29,6 Å; n-Decanol 37,0 Å)

Für weitere Quellungsstudien bietet dieses Schichtvanadat besondere Vorteile, da sich bei der Darstellung die Zahl der Kationen pro (V_5O_{15}) -Bauereinheit ohne strukturelle Veränderungen innerhalb weiter Grenzen variieren läßt, indem ein Teil der Vanadinatome von der Oxydationsstufe +5 in die Oxydationsstufe +4 reduziert wird. Zum Ladungsausgleich müssen dann zusätzlich x Kationen zwischen die Vanadatschichten $(V_{3-x}V_4^+O_8)^{(1+x)-}$ eingebaut werden.

Diese Reduktion tritt in unkontrollierbarem Ausmaß bereits bei der Darstellung ein, wenn ohne Zusatz von Oxydationsmittel gearbeitet wird. Mit der Reduktion färben sich die nahezu farblosen bzw. gelblichen Kristalle tiefschwarz bis schwarzbraun. Die Ladung der Schichten läßt sich aber auch erniedrigen, wenn an Stelle von Vanadin in der Oxydationsstufe +5 Molybdän in der Oxydationsstufe +6 eingebaut wird. In diesem Falle wird die Zahl der Kationen zwischen den Vanadat-Schichten pro $(V_{3-y}Mo_yO_8)$ -Einheit um y erniedrigt. Wie weit der diadoche Ersatz von Me^+V^{5+} durch Mo^{6+} möglich ist, muß experimentell noch festgelegt werden.

Der Schichtabstand mit n-Alkylammonium-Ionen und auch die Quellungseigenschaften hängen deutlich von der Schichtladung ab, wie ein Vergleich der drei verschiedenen Proben (Tab. 1) zeigt.

Kation	Quellungs- zustand	Schichtabstand in Å		
		Präparat I x=y=0	Präparat II x=0,2 y=0	Präparat III x=0 y=0,2
$n-C_{12}H_{25}NH_3^+$	0,1 Torr 20 °C	25,6	26,9	24,0
	unter Toluol	34,1	32,8	35,0
	unter n-Decanol	39,3	39,2	39,4
$n-C_{18}H_{37}NH_3^+$	0,1 Torr 20 °C	32,7	34,9	30,1
	unter Toluol	36,8	38,2	40,0
	unter n-Decanol	46,4	46,4	46,2

Tabelle 1

Von den Präparaten wurde die Nr. I in einer $LiNO_3$ -Schmelze, die Probe II ohne Flußmittel an der Luft und die Probe III in einer $LiNO_3$ -Schmelze unter Zusatz von Li_2MoO_4 erschmolzen.

Eingegangen am 18. September 1961 [Z 144]

Katalytische Wirkung von Jod bei der 3H -Markierung nach Wilsbach

Von Dr. H. J. ACHE, Dr. A. THIEMANN
und Prof. Dr. W. HERR

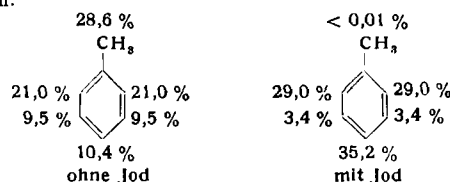
Institut für Kernchemie der Universität Köln *) und Kernforschungs-
anlage Jülich

Elementares Jod, in der Rückstoßchemie bisher nur durch seine Inhibitorwirkung¹⁾ bekannt, erhöht die Ausbeute an 3H -markierter Substanz beim Wilsbach-Verfahren beträchtlich. Allerdings muß Jod in einer Menge zugegeben sein, daß neben Jod-Dampf auch noch Jod in der kondensierten Phase vorliegt. Die 3H -Markierung von Toluol verläuft wie folgt: In einen evakuierten und ausgeheizten 1000 ml Glaskolben werden 10 bis 12 mg Jod hineinsublimiert, Toluoldampf (20 mm Hg) eingebracht und bei Raumtemperatur und Tageslicht läßt man 3H_2 -Gas 1 bis 2 Tage darauf einwirken.

Gegenüber dem normalen Wilsbach-Verfahren, ohne Jod-Zusatz, ist die 3H -Aktivität der Muttersubstanz bis zum Faktor 100 erhöht. So beträgt die Ausbeute an 3H -Toluol, bei Verwendung von 50 me 3H_2 , Versuchsdauer 42 h mit J_2 1008,0 µe, ohne J_2 10,6 µe. Die Jod-katalysierte 3H -Markierung gelingt bei aromatischen, alicyclischen und aliphatischen Verbindungen (wie Toluol, Cyclohexan und n-Hexan), obwohl der G_J -Wert (G_J = Anzahl inkorporierter 3H -Atome pro 100 eV absorbiertener Energie) recht unterschiedlich ist ($G_{Toluol} = 1,38 \cdot 10^{-2}$; $G_{Cyclohexan} = 2,40 \cdot 10^{-3}$; $G_{n-Hexan} = 2,45 \cdot 10^{-4}$).

Ein wesentlicher Vorteil unserer Arbeitsweise besteht außerdem darin, daß mitentstandene 3H -aktive Nebenprodukte vergleichsweise um den Faktor 100 weniger vorhanden sind. Hierin unterscheidet sich das katalytische Verfahren auch von denen, die mit Zufuhr von äußerer Anregungsenergie, wie Tesla-Entladungen und UV-Bestrahlungen arbeiten.

Während ferner bei der normalen Gas-Exposition die H-Atome der Seitenkette des Toluols zu etwa 25 bis 30 % durch Tritium substituiert werden²⁾, bleibt in Gegenwart von Jod die Tritierung auf die Wasserstoff-Atome des aromatischen Rings beschränkt. Die Verteilung auf die einzelnen Ringpositionen wurde von uns ähnlich der bei Nitrierungen und anderen elektrophilen Substitutionen gefunden.



Die Ergebnisse zeigen sowohl, daß man die 3H -Selbst-Markierung durch Auswahl geeigneter Energieüberträger verstärken und innerhalb gewisser Grenzen auch zu lenken vermag, als auch die Notwendigkeit, bei chemischen und biologischen Indikator-Anwendungen zu prüfen, ob und in welchem Maße 3H -bevorzugte Positionen im Moleküle vorliegen.

Eingegangen am 19. September 1961 [Z 146]

*) Z. Zt. Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz. — ¹⁾ M. A. El-Sayed, P. J. Estrup u. R. Wolfgang, J. Physic. Chem. 62, 1356 [1958]. — ²⁾ H. J. Ache, W. Herr u. A. Thiemann, Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences, Wien 1961, TTS/10, s. a. Z. analyt. Chem. 181, 551 [1961].

Zinn-organische Photoperoxyde

Neue Typen metallorganischer Peroxyde

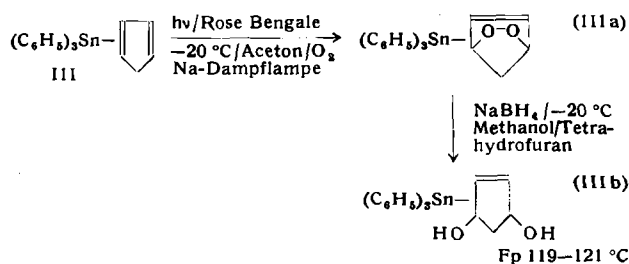
Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK, Dr. E. KOERNER
von GUSTORF und Dipl.-Chem. H. KÖLLER¹⁾

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlen-
chemie, Mülheim/Ruhr

Die bisher unbekannten metallorganischen Endoperoxyde I und Hydroperoxyde II mit intakten Metall(M)-Kohlenstoff-Bindungen wurden durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung²⁾ auf ungesättigte zinnorganische Verbindungen erhalten.

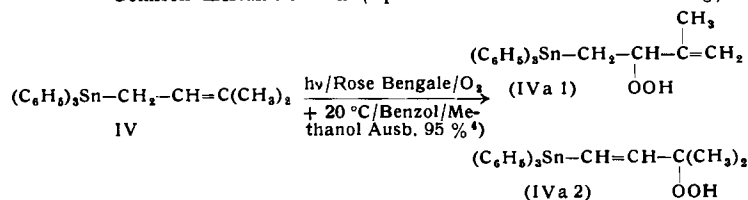


Triphenyl-zinn-cyclopentadienyl³⁾ (III; Fp. 130–131 °C) liefert unter den Bedingungen der photosensibilisierten O_2 -Übertragung bei –20 °C das Endoperoxyd IIIa (weiße Plättchen, Ausbeute bis 50 %). IIIa zersetzt sich bei 0 °C, konnte jedoch bei –20 °C mit $NaBH_4$, H_2 /Raney-Nickel oder Thioharnstoff zum stabilen cis-Diol IIIb reduziert werden.



Photoxydation von Triphenyl[3-methyl-buten-(2)-yl-(1)]-zinn (IV, Fp 70 °C) ergab meist ein öliges, zersetzliches Gemisch der iso-

meren Hydroperoxyde IV a1 und IV a2. In einigen Fällen fiel das Gemisch kristallisiert an (Fp 45–86°C unter Gasentwicklung).



Aus dem Triphenyl[2.3-dimethyl-buten-(2)-yl-(1)]-zinn (V, Fp 64–65°C) erhielten wir ebenfalls das Gemisch isomerer Hydroperoxyde (Va), das in seinen chemischen Eigenschaften IV a entsprach. Peroxyde wie IV a und Va können bereits bei Raumtemperatur als Starter von Radikalkettenreaktionen dienen, wobei im Falle der Blockpolymerisation z. B. von Acrylnitril zinnorganische Reste in das Polymerisat eingebaut werden.

Dr. W. Franke und den Chemischen Werken Hüls danken wir für die Überlassung von 2-Methyl-buten-(3)-ol-(2).

Eingegangen am 4. Oktober 1961 [Z 145]

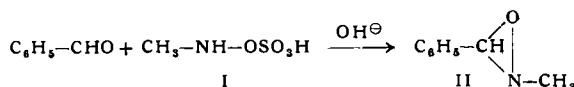
¹⁾ Aus der einzureichenden Dissertation von H. Köller. — ²⁾ G. O. Schenck, Angew. Chem. 69, 579 [1957]. — ³⁾ H. Gilman u. L. A. Gist, J. org. Chemistry 22, 250 [1957]. — ⁴⁾ Mit dem Philips Quecksilberdampf-Brenner HP 125 W werden zur Darstellung von 10 g (0,02 Mol) IV a 10 min benötigt.

Neue Oxaziran-Synthese

Von Doz. Dr. ERNST SCHMITZ, Dipl.-Chem. R. OHME und Dipl.-Chem. D. MURAWSKI

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

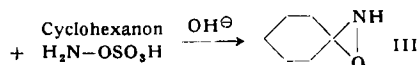
In der Einwirkung von N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure (I) auf Carbonyl-Verbindungen in alkalischer Lösung fanden wir eine neue Synthese des C—O—N-Dreiringes. Beispielsweise erhielten wir aus Benzaldehyd und I in 38-proz. Ausbeute 2-Methyl-3-phenyl-oxaziran (II) vom Kp_{1,5} 66°C.



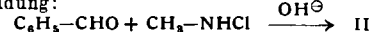
In seinem Oxydationsvermögen gegenüber Jodid und der alkalischen Zersetzung unter Bildung von Formaldehyd und Ammoniak stimmt II mit bekannten Oxaziranen überein¹⁾.

Cyclohexanon gibt mit I in 35-proz. Ausbeute 2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziran (III, N—CH₃ statt NH), Kp₈ 53°C. Aceton, Butyraldehyd, Acetophenon und m-Nitro-benzaldehyd reagieren analog.

Aus Cyclohexanon und Hydroxylamin-O-sulfonsäure bildet sich ein sehr zersetzliches isomeres Cyclohexanon-oxim (III, Ausb. 20%).



N-Chlor-methylamin reagiert mit Benzaldehyd ebenfalls unter Oxaziran-Bildung:



Eingegangen am 16. Oktober 1961 [Z 149]

¹⁾ H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 [1958]; W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 [1957]; L. Horner u. E. Jürgens, Chem. Ber. 90, 2184 [1957].

Synthese von 2 H-Pyrido-[1.2-a]-pyrazino-[3.4-b]-chinoxalin und Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin

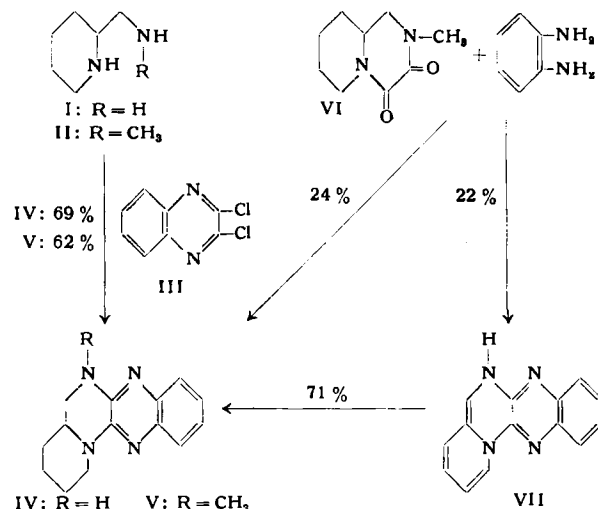
Von Prof. Dr. K. WINTERFELD
und Dipl.-Chem. H. FRANZKE

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

Die Synthese von Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalinen gelang auf zwei Wegen:

1. Durch Kondensation von Pipecolylamin I mit 2.3-Dichlor-chinoxalin III¹⁾ entstand Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin IV. Farblose Nadeln, Fp 198,5°C (aus Methanol); Ausbeute 69%.

Wurde Pipecolylmethylamin (II) als Ausgangsmaterial gewählt, so bildete sich 2-Methyl-piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin V. Farblose Nadeln, Fp 108°C (aus Methanol); Ausbeute 62%. Die Lösungen von IV und V in Methanol zeigen blaue Fluoreszenz.



2. Kondensation von 2-Methyl-3.4-dioxo-piperido-[1.2-a]-piperazin VI²⁾ mit o-Phenylendiamin führte zu V; Ausbeute 24%; Misch-Fp mit V (Weg 1) 198,5°C.

Daneben entstand bei dieser Kondensation 2 H-Pyrido-[1.2-a]-pyrazino-[3.4-b]-chinoxalin (VII). Gelbe Nadeln, Fp 414°C (aus Eisessig); Ausbeute 22%. Dieses ließ sich durch katalytische Hydrierung mit Pt/Eisessig unter Normaldruck bei 80°C in IV überführen. Der Misch-Fp mit IV (Weg 1) zeigte keine Depression.

Eingegangen am 5. Oktober 1961 [Z 147]

¹⁾ F. Curd u. D. Davey, J. chem. Soc. [London] 1949, 1276. — ²⁾ K. Lampke, Dissertation Bonn 1960.

Versamlungsberichte

Internationales Symposium über microchemische Arbeitsmethoden

Pennsylvania State University, 13. bis 18. August 1961

An den Vorträgen:

K. L. CHENG, Princeton, N.J., und P. F. LOTT, Jamaica, N.Y., USA: 4.4'-Methylen-bis-(N,N'-dimethylanilin) und verwandte Verbindungen als empfindliche Reagentien auf Gold.

4.4'-Methylen-bis-(N,N'-Dimethylanilin) (I) und verwandte Verbindungen, bei denen die Methylen-Gruppe durch andere Gruppen (II bis V) ersetzt ist, wurden auf ihre Eignung zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Gold untersucht. Als beste Verbindung erwies sich II (Thio-Michlers Keton). V ist besser als IV; III (Michlers Keton) ist unbrauchbar. Mit II bildet Au³⁺ in wäßriger Lösung bei pH = 3 ein rotviolett gefärbtes Produkt. Bei Extraktion mit Isoamylalkohol entsteht eine tiefrot gefärbte orga-

nische Phase, in der wäßrigen Phase bleibt eine violette Verbindung zurück. Die Färbungen in beiden Phasen sind dem Gehalt an Gold proportional. Das Gold befindet sich aber nur in der organi-

