

Zur Struktur des Wolframoxydchlorids

H. Hess (Vortr.) und L. Dorn, Stuttgart

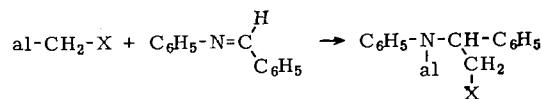
Die Kristallstruktur von WOCl_4 wurde röntgenographisch aus Einkristallaufnahmen bestimmt. WOCl_4 kristallisiert tetragonal mit $a = 8,48$ und $c = 4,00 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Mögliche Raumgruppen sind $I\ 4$, $I\ \bar{4}$ und $I\ 4/m$, wobei $I\ 4$ die wahrscheinlichste ist. Jedes Wolframatom ist von zwei Sauerstoff- und vier Chloratomen verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei das Wolframatom etwas aus der Ebene der Chloratome herausgerückt ist. Die Oktaeder sind über die Sauerstoffatome zu Ketten verknüpft, welche in Richtung der c -Achse laufen. Die Ketten sind untereinander dichtest gepackt. Nach der vorläufigen Bestimmung beträgt der $\text{W}-\text{Cl}$ -Abstand $2,27 \text{ \AA}$. Die verfeinernde Strukturbestimmung ist noch im Gange.

Nach IR-Aufnahmen von festem und gasförmigem WOCl_4 sowie in CS_2 - und SOCl_2 -Lösung, liegt das WOCl_4 in Lösung und im Gaszustand monomer und sehr wahrscheinlich als tetragonale Pyramide vor. Die $\text{W}-\text{O}$ -Valenzschwingung wurde bei 1020 cm^{-1} gefunden. Daraus ergibt sich eine Kraftkonstante von $9,0 \text{ mdyn/\AA}$, was einem Bindungsgrad von $n \geq 2$ entspricht. Im festen WOCl_4 liegt die IR-aktive $\text{W}-\text{O}$ -Schwingung bei 882 cm^{-1} . Dies führt unter Berücksichtigung der Kettenstruktur zu einer Kraftkonstanten von $\approx 3,4 \text{ mdyn/\AA}$, welche mit dem für eine Einfachbindung erwarteten Wert recht gut übereinstimmt.

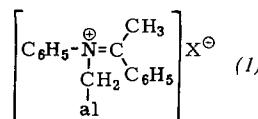
Reaktionen der Halogenmethyl-aluminium-Verbindungen mit Azomethinen und N-Heterocyclen

H. Hoberg, Mülheim/Ruhr

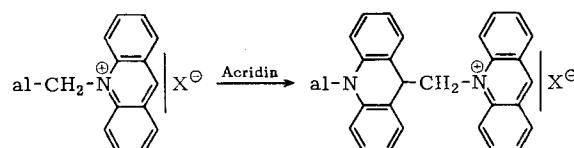
Halogenmethyl-aluminiumdialkyle, darstellbar aus Dialkylaluminium-halogeniden und Diazomethan, addieren sich in Abwesenheit von Elektronendonatoren mit der al-C-Bindung der $\text{X}-\text{CH}_2$ -al-Gruppe ($\text{al} = 1/3 \text{ Al}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) an C-C-Mehrfachbindungen. Anschließende spontane 1,3-Eliminierung von al-X führt zu Cyclopropanverbindungen [51]. Wir fanden, daß sich die al-C-Bindung der $\text{X}-\text{CH}_2$ -al-Gruppe bereits bei tiefen Temperaturen auch an die C=N-Bindung von Azomethinen (z. B. Benzalanilin) anlagert:



Abspaltung von HX aus dem hydrolysierten Produkt ($\text{al} = \text{H}$) mit Alkalihydroxyd führt zum N,C-Diphenyläthylenimin. Intermolekulare HX -Abspaltung (ohne Zusatz von Basen) ergibt 1,2,4,5-Tetraphenylpiperazin. Mit anderen Schiffsschen Basen (z. B. Acetophenonanil) reagiert die durch das α -ständige Metall aktivierte X-C-Bindung der Halogenmethyl-aluminiumdialkyle unter Quaternierung des Stickstoffs (1).



Bei N-Heterocyclen, wie dem Acridin, erhält man zunächst nur Folgeprodukte des Quaternierungsschrittes. Erst dann addiert sich ein weiteres Acridinmolekül an die al-C-Bindung.



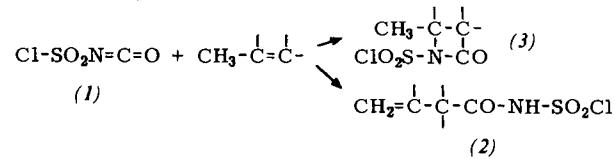
Aus den Reaktionsprodukten folgt, daß die $\text{al}-\text{CH}_2-\text{X}$ -Gruppe und nicht ein durch 1,1-Eliminierung entstehendes Carben mit der C=N-Bindung reagiert.

[51] H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1, 15 (1962).

Umsetzungen von N-Carbonylsulfamidsäure-chlorid mit Dienen

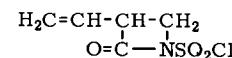
H. Hoffmann (Vortr.) und H. J. Diehr, Mainz

Nach R. Graf [52] reagiert N-Carbonylsulfamidsäure-chlorid (1) mit Olefinen unter Bildung von Carbonamidsulfochloriden (2) oder β -Lactamsulfochloriden (3).

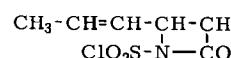


Für die Umsetzung von 1,3-Dienen mit (1) wurden folgende Regeln gefunden:

1. Diene reagieren mit (1) meist wesentlich leichter als vergleichbare Olefine.
2. Bei niedrigen Temperaturen werden vorwiegend β -Lactamsulfochloride (3) gebildet, bei höheren Temperaturen Carbonamidsulfochloride (2). δ -Lactamsulfochloride konnten nicht nachgewiesen werden.
3. Die Anlagerungsrichtung wird von den Substituenten bestimmt, z. B. wird aus Butadien ein β -Lactamsulfochlorid mit endständiger Aminogruppe (4), aus 1-Methylbutadien aber ein β -Lactamsulfochlorid mit endständiger Carbonylgruppe (5) erhalten.



(4)



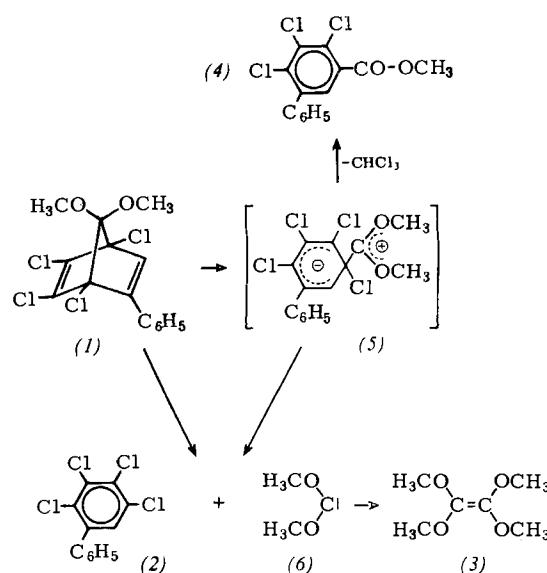
(5)

4. Mit cyclischen Dienen reagiert (1) unter *cis*-Anlagerung. Die Primärprodukte können jedoch durch Folgereaktionen umgelagert werden.

Tetramethoxyäthylen durch Pyrolyse von 7,7-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]heptadien-Derivaten

R. W. Hoffmann (Vortr.) und H. Häuser, Heidelberg

Die Pyrolyse von 6-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]heptadien (1) führt in glatter Reaktion einerseits zu 2,3,4,5-Tetrachlor-biphenyl (2) und Tetramethoxyäthylen (3), andererseits zu 2,3,4-Trichlor-5-phenyl-benzoesäure-methyl-ester (4) und Methylchlorid [53]. Bei der Pyrolyse in Methanol beträgt das Verhältnis (4):(2) = 1,4, in CCl_4 0,6.



[52] R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).

[53] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Tetrahedron Letters 1964, 197; D. M. Lemal, E. P. Gosselink u. A. Ault, ibid. 1964, 579.

Unter Annahme von (5) als Zwischenstufe kann sich die Reaktion bei Stufe (1) oder (5) verzweigen. In jedem Fall erfordert die Bildung von (4) eine größere Ladungstrennung als die von (2) und ist deswegen im polaren Lösungsmittel bevorzugt.

Bei der Pyrolyse von (1) sollte Dimethoxycarben (6) entstehen, dessen Angriff auf (5) zur Bildung von Tetramethoxyäthylen (3) führt. Das Auftreten von (6) wird dadurch gestützt, daß bei der Pyrolyse unter Sauerstoff-Zutritt Dimethylcarbonat gebildet wird. Die Pyrolyse in Gegenwart von Schwefel führt zur völligen Unterdrückung der Tetramethoxyäthylen-Bildung; man erhält vielmehr eine äquivalente Menge O,O'-Dimethyl-thiocarbonat. Es ist anzunehmen, daß sowohl der elektrophile Schwefel wie auch der elektrophile Sauerstoff das nucleophile Carben (6) und nicht das Carbonium(Oxonium)-Ion (5) angreifen.

Die Assoziation von Methyl-, Äthyl- und n-Propylamin (nach Dampfdruckmessungen)

H. Wolff, A. Höpfner (Vortr.) und Helga-Maria Höpfner, Heidelberg

An den binären Systemen Methylamin/n-Butan, Methylamin/n-Hexan, Methylamin/n-Nonan, Äthylamin/n-Butan, Äthylamin/n-Hexan und n-Propylamin/n-Hexan wurden zwischen +20 und -55 °C die Dampfdruckisothermen mit einer statischen Methode gemessen. Aus den nach Barker berechneten Aktivitätskoeffizienten konnten mit einer auf *Priogine* zurückgehenden Theorie die Assoziationsgleichgewichte berechnet werden.

Die nach

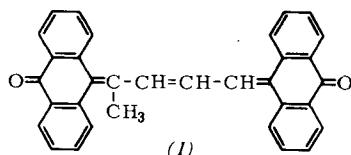
$$K_{(n-1), n} = \frac{x_{A_n}}{x_{A_{n-1}} \cdot x_{A_1}} \quad [*]$$

definierten Assoziationskonstanten K sind nicht konstant, sondern steigen in der Reihe $K_{1,2} < K_{2,3} < K_{3,4}$ von Stufe zu Stufe etwa um den Faktor 1,6 an. Die Abnahme der Assoziation bei den höheren Aminen drückt sich in der Abnahme der Assoziationskonstanten in der Reihe Methylamin > Äthylamin > n-Propylamin aus. Die Assoziationsenergien stimmen bei allen untersuchten Aminen und für alle Stufen annähernd überein und betragen rund 2 kcal/Mol, sind also wesentlich kleiner als die der Alkohole mit 4 bis 6 kcal/Mol. Für die Solvationsenergien wurden, unabhängig vom Lösungsmittel, bei Methylamin 3,4, bei Äthylamin 4,5 und bei n-Propylamin 5,7 kcal/Mol gefunden.

Konstitution und Bildungsweise des Farbstoffs aus Glucose und Anthron

H. Hörmann, München

Erwärmte man Glucose und Anthron in 70-proz. H_2SO_4 auf 100 °C, dann entsteht eine blaugrüne Färbung. Die Reaktion hat große Bedeutung für die quantitative colorimetrische Bestimmung von Hexosen. Aus dem Farbstoffgemisch wurde die Hauptkomponente säulenchromatographisch in reiner Form gewonnen und ihre Struktur aus UV-, IR- und NMR-Spektren als 1,4-Dianthronyliden-trans-2-penten (1) abgeleitet.



[*] x_A = Molenbrüche der Partner im Assoziationsgleichgewicht $A_{n-1} \cdot A_1 \rightleftharpoons A_n$ (A = Amin).

Über die Bildungsweise des Farbstoffs gibt ein Aldehyd Aufschluß, der nach Erwärmen von Glucose in einem Gemisch aus 70-proz. Schwefelsäure und Eisessig isoliert wurde. Er läßt sich mit Anthron/Schwefelsäure bereits in der Kälte in den Farbstoff (1) überführen, ist also eine Vorstufe von (1). Seine Konstitution wurde vornehmlich an Hand des NMR-Spektrums als $CH_3-CO-CH=CH-CO-CHO$ (2) festgelegt. Seine Bildung kann durch eine säurekatalysierte Umlagerung von Hydroxymethylfurrol, dem primären Reaktionsprodukt von Hexosen in Säure, erklärt werden. Der Aldehyd (2) gibt auch positive Farbreaktionen mit anderen Zuckerreagentien, z. B. die Orcinreaktion, die Reaktion mit Resorcin/Thioharnstoff nach Roe, mit Carbazol in 85-proz. Schwefelsäure und die Molisch-Reaktion.

Untersuchungen über ein Lithiumwolframat der Bruttoformel 7 $Li_2WO_4 \cdot 4 H_2O$

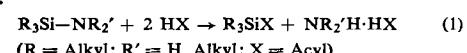
A. Hüllen, Berlin

Bei der Darstellung von Li_2WO_4 aus Lithiumparawolframat fand Ressel [54] neben der wasserfreien Verbindung ein Kristallpulver, dem er die Formel $Li_2WO_4 \cdot 0,5 H_2O$ zuschrieb. Es erwies sich später als identisch mit dem von Rosenheim [55] angegebenen $4 Li_2WO_4 \cdot 3 H_2O$. Differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen Ressels ergaben, daß die Wasserabgabe erst bei ca. 200 °C merklich einsetzt und der Hauptanteil bei ca. 500 °C abgegeben wird, obwohl das von uns aufgenommene IR-Spektrum auf das Vorhandensein von Kristallwasser schließen läßt. Aus der röntgenographischen Strukturanalyse folgt die Raumgruppe T_d^1 mit der Gitterkonstante 8,320 Å und dem Inhalt der Elementarzelle 3 $Li_2WO_4 \cdot Li_7[LiW_4O_16] \cdot 4 H_2O$. Die WO_4^{2-} -Gruppen liegen in den Kantenmitten, die WO_6 -Oktaeder des tetrameren Komplexes tetraedrisch um ein Li^+ in $[1/2, 1/2, 1/2]$. Dieses weist, wie auch alle anderen Li^+ , vierfache Sauerstoffkoordination auf. Das Kristallwasser ist derart von Li^+ und dem Sauerstoff der Wolframatgruppen umgeben, daß es nur durch Freilegung an den Spaltflächen oder infolge Umwandlung der Verbindung in das wasserfreie Li_2WO_4 durch Tempern abgegeben werden kann. Die Entwässerungskurve zeigt daher einen von der Kristallgröße abhängigen Teil, an den sich die Umwandlungskurve unmittelbar anschließt. Diese wird mit langer Temperungsdauer zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

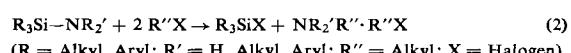
Nucleophile Substitutionen an Silylaminen

J. Hundeck, München

An Silicium gebundene Aminogruppen NR_2' können mit Säuren HX durch Acylreste X substituiert werden [56], z. B. nach Gl. (1):



Analog lassen sich Silylamine mit Alkylhalogeniden $R''X$, speziell mit Alkyljodiden, gemäß Gl. (2) umsetzen:



Die bei den Reaktionen gemäß Gl. (1) und Gl. (2) primär zu erwartenden Silylaminium-Derivate, etwa $[R_3Si(NR_2'R'')]X$, konnten nicht isoliert werden. Sie entstehen jedoch aus tertiären Aminen NR_3 und Jodsilanen, beispielsweise $(H_3C)_3SiJ$ [57]:



[54] H. Ressel, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.

[55] A. Rosenheim u. W. Reglin, Z. anorg. allg. Chem. 120, 115 (1922).

[56] J. Hundeck, Dissertation, Universität München, 1961.

[57] L. Kreuzbichler, Diplomarbeit, Universität München, 1959, S. 25.