

Zur Struktur des Wolframoxydchlorids

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

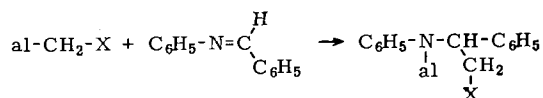
Die Kristallstruktur von WOCl_4 wurde röntgenographisch aus Einkristallaufnahmen bestimmt. WOCl_4 kristallisiert tetragonal mit $a = 8,48$ und $c = 4,00$ Å, $Z = 2$. Mögliche Raumgruppen sind $I4$, $I\bar{4}$ und $I4/m$, wobei $I4$ die wahrscheinlichste ist. Jedes Wolframatom ist von zwei Sauerstoff- 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 $2,27$ Å. 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 $9,0\text{ mdyn/Å}$, 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 $\approx 3,4\text{ mdyn/Å}$, welche mit dem für eine Einfachbindung erwarteten Wert recht gut übereinstimmt.

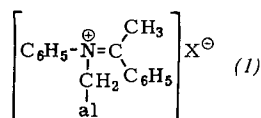
Reaktionen der Halogenmethyl-aluminium-Verbindungen mit Azomethinen und N-Heterocyclen

H. Hoberg, Mülheim/Ruhr

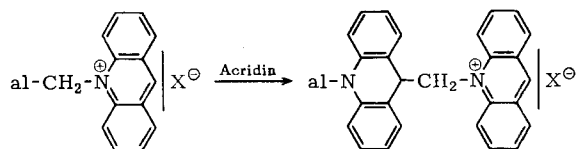
Halogenmethyl-aluminiumdialkyle, darstellbar aus Dialkylaluminium-halogeniden und Diazomethan, addieren sich in Abwesenheit von Elektronendonatoren mit der $\text{al}-\text{C}$ -Bindung der $\text{X}-\text{CH}_2-\text{al}$ -Gruppe ($\text{al} = \frac{1}{3}\text{ Al}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) an $\text{C}-\text{C}$ -Mehrfachbindungen. Anschließend spontane 1.3-Eliminierung von al-X führt zu Cyclopropanverbindungen [51]. Wir fanden, daß sich die $\text{al}-\text{C}$ -Bindung der $\text{X}-\text{CH}_2-\text{al}$ -Gruppe bereits bei tiefen Temperaturen auch an die $\text{C}=\text{N}$ -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 Schiffischen Basen (z. B. Acetophenonanil) reagiert die durch das α -ständige Metall aktivierte $\text{X}-\text{C}$ -Bindung der Halogenmethylaluminiumdialkyle 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 $\text{al}-\text{C}$ -Bindung.



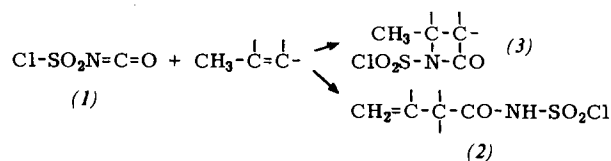
Aus den Reaktionsprodukten folgt, daß die $\text{al}-\text{CH}_2-\text{X}$ -Gruppe und nicht ein durch 1.1-Eliminierung entstehendes Carben mit der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung reagiert.

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

Umsetzungen von N-Carbonylsulfamidsäure-chlorid mit Dienen

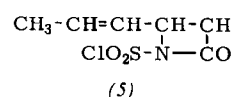
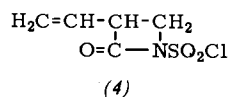
H. Hoffmann (Vortr.) und H. J. Diehr, Mainz

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.

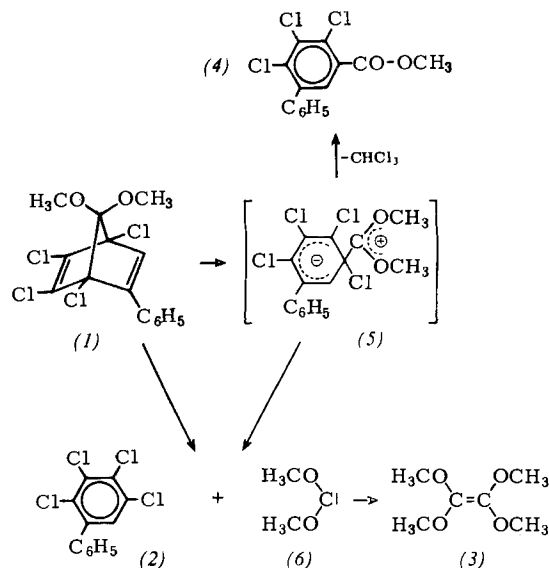


4. Mit cyclischen Dienen reagiert (1) unter cis-Anlagerung. Die Primärprodukte können jedoch durch Folgereaktionen umgelagert werden.

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.