

Protonenresonanz-Spektren der Polyschwefelwasserstoffe

H. Schmidbaur (Vortr.) und W. Siebert, Marburg

Die Protonenresonanzspektroskopie eignet sich besonders zur Klärung vieler Probleme der Sulfanchemie. Der Protonenaustausch unter den homologen Schwefelwasserstoffen ist (verglichen mit Gemischen von H_2O und H_2O_2) um Größenordnungen langsamer und erlaubt so eine getrennte Registrierung der einzelnen Komponenten. Die Polysulfane H_2S bis H_2S_6 zeigen in Substanz und in Lösung (CS_2) genügend große Differenzen der chemischen Verschiebung der Protonensignale, so daß eine sichere Unterscheidung der Verbindungen möglich ist. Erst bei der Kettenlänge $x > 6$ in H_2S_x wird die eindeutige Zuordnung schwierig.

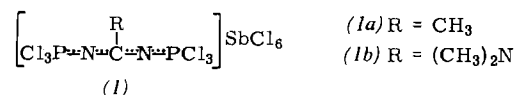
Aus den NMR-Spektren konnte u.a. ermittelt werden, daß das klassische „Rohsulfan“ (neben wenig H_2S und H_2S_2) überwiegend aus den Sulfanen H_2S_3 , H_2S_4 und H_2S_5 besteht. Die Methode eignet sich überdies zur Reinheitskontrolle für die „reinen“ Sulfane.

Auf dem indirekten Weg über die partielle Deuterierung des Schwefelwasserstoffs zu HSD konnte die Kopplungskonstante $J_{\text{gem}}(\text{HSH})$ in H_2S bestimmt werden. Das Ergebnis von $J_{\text{gem}} = 13,28$ Hz entspricht gut dem für das analoge PH_3 bekannten Wert (13,2) und kennzeichnet die ähnliche Hybridisierung der beiden Zentralatome. $J_{\text{gem}}(\text{HSiH})$ in SiH_4 (mit tetraedrisch sp^3 -hybridisiertem Zentralatom) dagegen beträgt nur 2,75 Hz. Auch für H_2S_2 und H_2S_3 konnten noch geringe Spin-Spin-Wechselwirkungen der Protonen festgestellt werden. Daneben zeigte sich in allen Fällen für die chemische Verschiebung ein überraschend großer Isotopeneffekt der partiellen Deuterierung, der bei $\text{H}_2\text{S}/\text{HSD} -0,033$ ppm erreicht und, ebenso wie $J(\text{H}-\text{S}_x-\text{H})$, mit zunehmendem x rasch abnimmt.

Offenkettige und cyclische Chlorophosphazenen-Salze

A. Schmidpeter (Vortr.), Krista Düll und R. Böhm, München

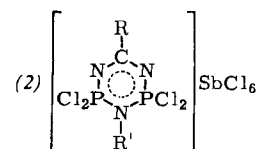
Die von Michaelis 1903 beschriebenen Verbindungen $\text{R}_2\text{NPCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ sind als Salze $[\text{R}_2\text{NPCl}_3]\text{PCl}_6$ aufzufassen. Die entsprechenden Hexachloroantimonate $[\text{R}_2\text{NPCl}_3]\text{SbCl}_6$ lassen sich aus $[\text{R}_2\text{NH}_2]\text{SbCl}_6$ und PCl_5 in Nitromethan gewinnen. In gleicher Weise werden mit PCl_5 in Amidinium- und Guanidinium-hexachloroantimonaten jeweils zwei stickstoffgebundene Wasserstoffatome durch einen PCl_3 -Rest ersetzt. Es entstehen Bis- und Tris-(trichlorphosphazyl)-carbeniumsalze (1) mit $\text{R} = \text{CH}_3$, CCl_3 , C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ und Cl_3PN .



Die zu erwartende Ladungsdelokalisation im Kation macht sich im ^1H -NMR-Spektrum von (1a) und (1b) durch ungewöhnlich weitreichende $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung bemerkbar. Das Signal der Methylprotonen in (1a) ist zu einem Triplett aufgespalten, entsprechend einer symmetrischen Anordnung der P-Atome. Demgegenüber läßt eine Modellbetrachtung bei Annahme von 120° -Winkeln an C und N wegen der Raumerfüllung der PCl_3 -Gruppen eine unsymmetrische Struktur am günstigsten erscheinen.

Die Methylprotonen in (1b) geben bei Raumtemperatur ein Quartett intensitätsgleicher Linien. Daraus wird auf eine Fixierung der Dimethylaminogruppe in der Molekülebene geschlossen. Die Konstanten J_{PH} und J'_{PH} betragen 2,2 bzw. 3,2 Hz. Das sind die höchsten bisher beobachteten Werte für eine $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung über 5 Bindungen.

Aus den bifunktionellen Bis-(trichlorphosphazyl)-carbenium-hexachloroantimonaten (1) und Hydrochloriden primärer Amine lassen sich unter HCl -Abspaltung Derivate eines neuartigen Heterocyclus (2) aufbauen.



Bei den Verbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_3$ bringt der Ringschluß einen Anstieg der $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 2,5 auf 4,3 Hz mit sich, was als Hinweis auf die Ausbildung eines cyclischen π -Systems gewertet werden kann.

Über organische Radikale von Elementen der 2. und 3. Periode

U. Schmidt (Vortr.), K. H. Kabitzke, A. Müller und K. Markau, Freiburg/Br.

[Siehe Aufsatz Angew. Chem. 76 (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.]

Kristallisation entmischender flüssiger Systeme unter hohen Drucken

G. Schneider, Karlsruhe

Frühere Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Entmischung in binären flüssigen Systemen bis 5000 bar [113] wurden durch Messungen der Kristallisation entmischender binärer Systeme unter hohen Drucken ergänzt. Dabei sollten besonders Aussagen über Quadrupelpunkte, bei denen zwei flüssige und zwei feste Phasen im Gleichgewicht stehen, gewonnen werden. Ihre Existenz ist vorausgesagt worden; ein Beispiel war bisher nicht bekannt.

Vereinfachende Annahmen zeigen, daß solche Quadrupelpunkte besonders bei entmischenden Systemen auftreten sollten, bei denen sich die $p(\text{T})$ -Schmelzdruckkurven der beiden reinen Komponenten schneiden. Dies ist z.B. für Acetonitril und H_2O bei $-14,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und 1530 ± 20 bar der Fall. Für das binäre System Acetonitril- H_2O wurden Entmischungs- und Tripelpunktsfläche (für das Gleichgewicht flüssig-flüssig-fest) sowie Teile der Kristallisationsfläche im p - T - c -Raum (c = Konzentration) bis 2000 bar ausgemessen. Das System besitzt bei $-24,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und 1240 ± 30 bar einen Quadrupelpunkt der genannten Art, an dem zwei flüssige Phasen mit 37 ± 2 bzw. 83 ± 2 Gew.-% Acetonitril, Eis und festes Acetonitril im Gleichgewicht stehen. Bei $-19,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, 1550 ± 30 bar und einer Konzentration von 58 ± 2 Gew.-% Acetonitril verschwindet die Entmischungsfläche unter der Kristallisationsfläche im p - T - c -Raum; an dieser Stelle hat $(\partial T/\partial p)_c$ für die Kristallisationsfläche und die Tripelpunktsfläche denselben Wert. — Das System Anilin/ H_2O besitzt bei $-4,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und 430 ± 20 bar ebenfalls einen Quadrupelpunkt, an dem zwei flüssige Phasen, Eis und festes Anilin koexistieren. — Die benutzte Meßzelle mit Saphirfenstern wurde zur visuellen Bestimmung von Entmischungs- und Kristallisationstemperaturen bereits bis 6000 bar verwendet.

Wechselwirkung von Carbonyl- und Amin-Funktionen in Ringverbindungen

W. Schneider (Vortr.), Ruth Dillmann, E. Kämmerer und K. Schilken, Karlsruhe

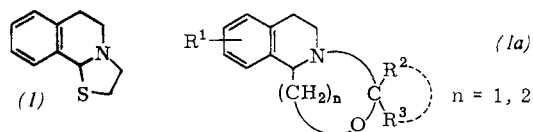
Bei Untersuchungen über die Wechselwirkung von Carbonyl- und Amin-Funktionen in Ringverbindungen wurde u.a. gefunden: Im Gegensatz zu Tetrahydro-oxazolo[2,3-a]isochinolin [114] werden substituierte Hydro-oxazolo[3,4-a]-

[113] G. Schneider, Z. physik. Chem. NF 37, 333 (1963); 39, 187 (1963).

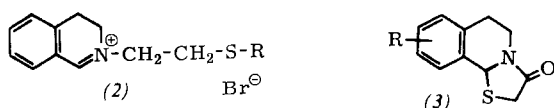
[114] W. Schneider u. B. Müller, Arch. Pharmaz. 295, 571 (1962).

und Hydro-1.3-oxazino[4.5-a]isochinoline (*1a*) durch Mineralsäure irreversibel in sekundäre β - oder γ -Aminoalkohole und Carbonyl-Verbindungen gespalten. Mit Lithiumalanat oder Grignard-Verbindungen erhält man die tertiären β - bzw. γ -Aminoalkohole. Der Spaltungsmechanismus wird durch abgefangene stabile Zwischenprodukte bewiesen.

Durch Einwirkung von Äthylenimin und H_2S auf *o*-(β -Bromäthyl)-benzaldehyd wird das Tetrahydro-thiazolo[2.3-a]iso-

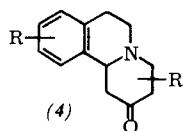


chinolin (*1*) gewonnen, das im Gegensatz zur entsprechenden O-Verbindung [114] als Salz in der N-protonierten Form vorliegt. (In saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung ist die Thiolform im Gleichgewicht neben (*1*) UV-spektroskopisch nachweisbar.) β -Aminoäthyl-alkylsulfide liefern mit *o*-(β -Bromäthyl)-benzaldehyd die 3.4-Dihydro-isochinolinium-Salze (*2*), 3.4-Dihydro-isochinoline mit Thioglykolsäureester die Thiazolidone (*3*).



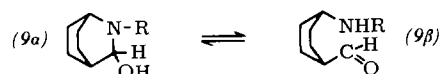
(*2*) und (*3*) bilden keine tautomeren Formen.

1.2.3.4.6.7-Hexahydro-2-oxo-11bH-benzo[*a*]chinolizine (*4*) werden in 80–90-proz. Ausbeute gewonnen, entweder durch



Kondensation von Tetrahydro-isochinolin, die in 1-Stellung durch β -Ketosäure-Reste substituiert sind, mit Carbonyl-

f: $CH_2-CH_2-CH_2-OH$ die $\Delta^{2,3}$ -Dehydro-2-alkyl-2-azonio-bicyclo[2.2.2]octan-perchlorate (*6a*), (*6d*), (*6e*) sowie (*5*) ($R = H$) aus (*5b*) und (*5c*). (*5f*) liefert durch Überoxydation das entsprechende Lactam. (*6a*), (*6d*) und (*6e*) reagieren mit Nucleophilen zu 2.3-disubstituierten Isochinulidinen (*7*); (*6e*) in alkalischer Lösung intramolekular zu (*8*). (*6a*) und (*6d*) geben mit Alkalien die Verbindungen (*9a*) und (*9d*), in denen Aminocarbonol (*9a*) und cis-4-Aminoalkyl-cyclohexyl-

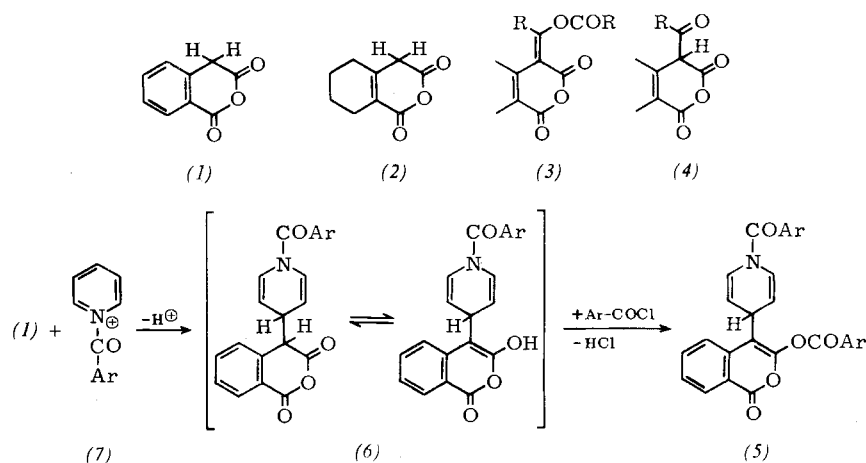


aldehyd (*9b*) nebeneinander vorliegen. – Die Wechselwirkung der Carbonyl- und Amin-Funktionen wird, wie die angeführten Beispiele zeigen, von strukturellen, elektronischen, sterischen u.a. Faktoren bestimmt.

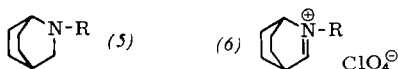
Zum Mechanismus basenkatalysierter Acylierungen methylenaktiver Dicarbonsäureanhydride

J. Schnekenburger, Kiel

Homophthalsäureanhydrid (*1*) und 5.6.7.8-Tetrahydrohomophthalsäureanhydrid (*2*) können bei Anwesenheit von schwachen tertiären Stickstoffbasen durch Carbonsäurechloride C-acyliert werden. N.N-Dimethylanilin katalysiert hierbei fast ausschließlich die Bildung von Enolestern C-acylierter Homophthalsäureanhydride (*3*), Pyridin dagegen – je nach der Struktur der Carbonsäurechloride – auch die Bildung von C-Acyl-homophthalsäureanhydriden (*4*). Werden (*1*) und (*2*) bei Anwesenheit von Pyridin mit Chloriden aromatischer



Verbindungen, oder durch basenkatalysierten Ringschluß solcher Tetrahydro-isochinoline.



Durch Dehydrierung der tertiären 2-Aza-bicyclo[2.2.2]octane (*5a*) bis (*5f*) [115] mit Quecksilber(II)-acetat [116] erhält man in Abhängigkeit vom Substituenten R ($R = a: CH_3$; $b: C_2H_5$; $c: i-C_3H_7$; $d: CH_2-C_6H_5$; $e: CH_3-CH_2-OH$;

[115] W. Schneider u. Ruth Dillmann, Chem. Ber. 96, 2377 (1963).

[116] R. Dillmann, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1962.

Carbonsäuren umgesetzt, so fallen Dihydropyridin-Derivate (*5*) an. Die Umsetzung verläuft über instabile Zwischenstufen (*6*), die durch Veresterung zu (*5*) abgefangen werden. Diese Ansicht läßt sich dadurch stützen, daß die – nicht isolierbaren – (*6*) bei Raumtemperatur zu C-Aroyl-homophthalsäureanhydriden umgelagert werden. Das Auftreten solcher Dihydropyridin-Derivate läßt auf Reaktionsmechanismen schließen: Während die durch Dimethylanilin katalysierte Acylierung als Vierzentrenprozeß verläuft, lagern sich bei Katalyse mit Pyridin die auftretenden Acylpyridinium-Ionen (*7*) mit ihrem elektrophilen Zentrum an das Carbeniat-Elektronenpaar im Anion von (*1*) oder (*2*) an. Die Lage des elektrophilen Zentrums in (*7*) – wobei polare Strukturen auftreten können – wird von den Acylgruppen beeinflusst.