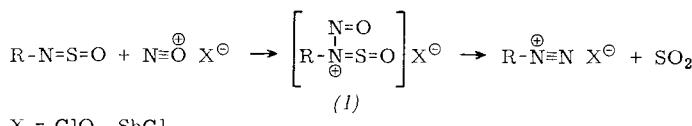


Synthese von Diazoniumsalzen aus Sulfinylimiden und Nitrosyl-Salzen

Von Dr. K. Bott

Institut für Organische Chemie der Universität München [*]

Nitrosylperchlorat oder Nitrosyl-hexachloroantimonat reagieren mit aromatischen Sulfinylimiden in Äthylchlorid bei -10 bis 0°C unter Bildung der entsprechenden Diazoniumsalze und Schwefeldioxyd. Das als Zwischenstufe angenommene Salz (1) lässt sich nicht isolieren.



Die Ausbeuten an Aryldiazonium-hexachloroantimonaten betragen für $\text{R} = \text{p-Nitrophenyl}$ 93 %, m-Nitrophenyl 94 % und p-Chlorphenyl 99 %. Elementaranalysen und Vergleich der IR-Spektren mit authentischen Proben beweisen die Reinheit der gewonnenen Salze. Die sehr explosiven Diazoniumperchlorate wurden nicht isoliert, sondern in methanolischer Lösung mit β -Naphthol zu Azofarbstoffen gekuppelt.

Eingegangen am 1. Dezember 1964 [Z 868]

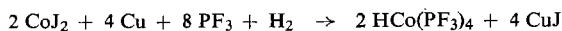
[*] Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls, Wissenschaftliche Abteilung, Marl.

Synthese von Tetrakis-(trifluorophosphin)-kobalthydrid und Hexakis-(trifluorophosphin)-wolfram(0) [1]

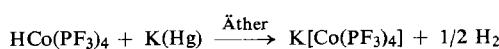
Von Priv.-Doz. Dr. Th. Kruck, Dipl.-Chem. W. Lang und cand. chem. A. Engelmann

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Während die Reaktionen von FeJ_2 und NiJ_2 [2] mit PF_3 unter Druck auch bei Anwesenheit von Wasserstoffverbindungen bisher stets zu den Trifluorophosphin-metall(0)-Komplexen führten, reagiert Kobaltjodid im Autoklaven mit Kupferauskleidung bereits in Gegenwart von nur Spuren Feuchtigkeit zum Tetrakis-(trifluorophosphin)-kobalthydrid. Eine quantitative Hydridbildung erreicht man bei der Umsetzung eines Gemisches aus wasserfreiem CoJ_2 und Kupferpulver (Molverhältnis 1:2) mit 250 atm Trifluorophosphin und einem geringen Überschuss an Wasserstoff bei 190 – 200°C :

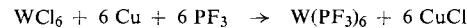


$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ist eine leichtbewegliche, schwach grünstichige und äußerst flüchtige Flüssigkeit, $\text{Fp} = -51^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 80^\circ\text{C}/730$ Torr. Im IR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung treten $\text{P}-\text{F}$ -Valenzschwingungen bei 961 (sw), 917 (sst), 907 (Sch) und 867 (sst) cm^{-1} auf [3]; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält bei 12,5 ppm (gegen Tetramethylsilan) ein breites Protonensignal. Das Hydrid zerstört sich erst ab 250°C unter Metallabscheidung und ist an Luft einige Zeit beständig. In wässriger Lösung verhält es sich wie eine starke einbasige Säure. Mit Kaliumamalgam entsteht quantitativ das farblose, gut kristallisierende und gegen Sauerstoff ziemlich beständige Kalium-tetrakis-(trifluorophosphin)-kobaltat(-1):



Das Anion $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^\ominus$ kann in wässriger Lösung mit großvolumigen Kationen gefällt werden. Beim Übergang $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4 \rightarrow [\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^\ominus$ findet – offenbar infolge einer Abschwächung des Doppelbindungsanteils der $\text{P}-\text{F}$ -Bindung – eine langwellige Verschiebung der $\text{P}-\text{F}$ -Valenzfrequenzen statt.

Wolframhexachlorid bildet mit Kupferpulver als Halogen-acceptor bei PF_3 -Drucken > 200 atm und oberhalb 200°C das farblose, kristalline Hexakis-(trifluorophosphin)-wolfram(0):



Damit ist die Reihe der Hexakis-(trifluorophosphine) der Chromgruppe abgeschlossen [4]. Die flüchtige Verbindung, $\text{Fp} = 214^\circ\text{C}$, gleicht völlig den analogen Komplexen von Chrom und Molybdän. Sie sublimiert rasch bei 40°C im Hochvakuum und zersetzt sich merklich erst ab 320°C unter Bildung eines Wolframspiegels. An Hand des IR-Spektrums [$\nu_{\text{P-F}} = 914$ (sst) und 852 (st) cm^{-1}] [3] kann auf eine oktaedrische Struktur des diamagnetischen Komplexes geschlossen werden.

Eingegangen am 3. Dezember 1964 [Z 876]

[1] VI. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. – V. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Prasch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964).

[2] Über die Darstellung von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ aus Nickeljodid und metallischem Nickel wird an anderer Stelle berichtet.

[3] IR-Aufnahme des Gases mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21, NaCl -Optik. – sw = schwach, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter.

[4] Th. Kruck, Chem. Ber. 97, 2018 (1964); Th. Kruck u. A. Prasch, Z. Naturforsch. 19b, 669 (1964).

Zur Darstellung der „freien Kohlensäure“

Von Priv.-Doz. Dr. G. Gattow und cand. chem. U. Gerwarth

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

In Fortführung unserer Untersuchungen über Chalkogen-kohlensäuren [1] haben wir versucht, Kohlenstoffoxyd-bis-hydroxyd OC(OH)_2 (in wässriger Lösung: Kohlensäure H_2CO_3) zu isolieren:

Eine auf etwa -35°C gekühlte Suspension von 5–10 g feingepulvertem, getrocknetem Na_2CO_3 in 100–150 ml Dimethyläther wird mit 50–60 % der stöchiometrisch notwendigen Menge einer etwa 5 N Lösung von HCl in Dimethyläther (-35°C) versetzt. Die formale Umsetzung



verläuft ohne Gasentwicklung und Druckänderung nahezu quantitativ, wenn 1. Spuren von H_2O anwesend sind, 2. die ätherische HCl in größeren Zeitabständen (30 min) nur in kleinen Anteilen (< 2 ml) zugesetzt und 3. für eine gute Abführung der Reaktionswärme gesorgt wird.

Die flüssige Phase wird bei etwa -35°C filtriert und der Dimethyläther bei etwa -80°C im Vakuum abdestilliert. Es entsteht eine hochviscose Lösung, aus der schließlich eine weiße kristalline Substanz ausfällt, die im Hochvakuum bei etwa -80°C von anhaftendem Dimethyläther befreit wird (Dauer: 2 Wochen) [2].

Beim Erwärmen geht der Festkörper in den flüssigen Zustand über ($\text{Fp} = -47^\circ\text{C}$) und beginnt $\geq 5^\circ\text{C}$ sich stürmisch zu zersetzen; als Zerfallsprodukte treten nur H_2O , CO_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ auf. Die Molverhältnisse betragen $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 1:1,02$ (gravimetrisch) und $\text{CO}_2:(\text{CH}_3)_2\text{O} = 1:1$ (IR-spektroskopisch). In Verbindung mit chemischen und thermochemischen Meßergebnissen an Lösungen und Mischungen von HCl und/oder CO_2 in H_2O und/oder $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ kann gefolgt werden, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das Monoätherat des Kohlenstoffoxyd-bishydroxyds $\text{OC(OH)}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2$ handelt. Auswertbare IR- und NMR-Spektren konnten noch nicht erhalten werden. Die Angaben über die Darstellung von $\text{H}_2\text{CO}_3:(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [4] konnten wir nicht bestätigen.

Die Schmelzwärme von $\text{OC(OH)}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2$ beträgt $0,6 \pm 0,2$ kcal/Mol. Aus den isotenskopisch zwischen -90 und $+20^\circ\text{C}$

bestimmten Zersetzungsdrukken erhält man unter Verwendung der bekannten thermochemischen Daten von H_2O [5], CO_2 [5] und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [6] für festes $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f = -202 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$ bei -70°C ; daraus errechnet sich die Bildungsenthalpie des festen $\text{OC}(\text{OH})_2$ zu $\Delta H_f = -155 \pm 10 \text{ kcal/Mol}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der nach der Inkrementenmethode [7] berechneten und aus den thermochemischen Kenngrößen von Carbonaten [5,8] und Trithiocarbonaten [8,9] abgeschätzten Bildungsenthalpie.

Eingegangen am 4. Dezember 1964 [Z 870]

- [1] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 325, 15 (1963) und frühere Mitteilungen.
 [2] Eine Substanz mit gleichen Eigenschaften erhält man auch auf folgendem Weg: Umsetzung wäßriger Lösungen von Na_2CO_3 mit Salzsäure in einer modifizierten „stopped flow“-Apparatur [3] unter Abschreckbedingungen.
 [3] F. J. W. Roughton, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B 115, 473 (1934).
 [4] A. Galinos u. A. A. Carotti, J. Amer. chem. Soc. 83, 752 (1961).
 [5] O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, London 1958.
 [6] R. M. Kennedy, M. Sagenkahn u. J. G. Aston, J. Amer. chem. Soc. 63, 2267 (1941).
 [7] J. L. Franklin, Ind. Engng. Chem. 41, 1070 (1949).
 [8] G. Gattow, Pure appl. Chem. 2, 121 (1961).
 [9] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 322, 113 (1963).

Einfluß der Grenzflächenenergie organischer Lösungsmittel auf die photochemische Dimerisierung von Thymidylyl-(3'→5')-thymidin

Von Prof. Dr. A. Wacker und Dr. E. Lodemann

Institut für Therapeutische Biochemie
der Universität Frankfurt/Main

Bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $254 \text{ m}\mu$ bildet sich in einzelsträngiger Desoxyribonucleinsäure (DNS) in wäßriger Lösung mehr Thymindimeres (T_D) als in nativer, doppelsträngiger DNS [1]. Bestraht man dagegen in Glykol (96–100 %), so ergibt einzelsträngige DNS weniger T_D als doppelsträngige DNS [2].

Wir haben die Modellsubstanz Thymidylyl-(3'→5')-thymidin (TpT) [3] in verschiedenen Lösungsmitteln mit UV-Licht der Wellenlänge $280 \text{ m}\mu$ bestrahlt und gefunden, daß bei gleicher Bestrahlungsdosis die Ausbeute an T_D in Wasser am größten ist. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel nimmt sie in der Reihenfolge Glycerin > Formamid > Glykol > n-Butanol > Methanol > Äthanol > tert. Butanol ab.

Sinanoglu und *Abdulnur* [4] haben kürzlich gezeigt, daß für die Bildung einer doppelsträngigen DNS die Grenzflächenenergie des Lösungsmittels neben van-der-Waals-Kräften von entscheidendem Einfluß ist. Setzt man die prozentuale T_D -Bildung (gemessen durch Abnahme der Extinktion bei $267 \text{ m}\mu$) in Beziehung zur Änderung der freien Energie des TpT-Moleküls [5] beim Übergang von einer Form mit beweglichen Thyminbasen in eine für die Dimerisierung günstige Form mit benachbart fixierten Basen in dem betreffenden Lösungsmittel, so ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit [6].

Lösungsmittel	ΔF^0 [kcal/Mol]	T_D -Bildung [%]
tert. Butanol	– 2,9	5
Äthanol	– 4,2	5,5
Methanol	– 4,5	6
n-Butanol	– 4,7	7,5
Glykol	– 11,3	19
Formamid	– 16,3	21
Glycerin	– 16,5	33
Wasser	– 22,3	35

Damit erklärt sich auch die verringerte Thymindimerisierung in einzelsträngiger DNS in Glykol [2]. Weiterhin kann man daraus schließen, daß die Doppelhelix der DNS tatsächlich zu einem größeren Teil durch van-der-Waals-Kräfte (elektrostatische Kräfte und Dispersionskräfte) sowie durch Solvationskräfte stabilisiert wird und nur zu einem geringeren Teil durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Purinen und Pyrimidinen [4].

Eingegangen am 10. Dezember 1964 [Z 878]

- [1] A. Wacker, H. Dellweg u. D. Jacherts, J. molecul. Biol. 4, 410 (1962).
 [2] H. Dellweg u. A. Wacker, Z. Naturforsch. 17b, 827 (1962); Z. Naturforsch., im Druck.
 [3] Dargestellt nach P. T. Gilham u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 80, 6212 (1958).
 [4] O. Sinanoglu u. S. Abdulnur, Photochem. and Photobiol., im Druck.
 [5] O. Sinanoglu u. S. Abdulnur, Feder. Proc., Supplement on Conference on Cryobiology, im Druck. Wir danken Prof. O. Sinanoglu und Dr. S. Abdulnur für die Überlassung der Werte vor ihrer Veröffentlichung und für anregende Diskussionen.
 [6] Für die Bestrahlungen wurde ein Gitter-Monochromator der Fa. Bausch & Lomb, Rochester, verwendet. Gitter: 1200 Striche/mm, Lichtquelle: Osram HBO 200 W, Wellenlänge: $280 \text{ m}\mu$, Dosis UV-Licht: $1 \times 10^5 \text{ erg/mm}^2$, TpT-Konzentration: $25 \text{ }\mu\text{g/ml}$, Zimmertemperatur.

Stereoisomere 2,5-Dimethyl-2,3:4,5-dioxydohexane als Hauptprodukte bei der Pyrolyse von polymerem 2,5-Dimethyl-2,4-hexadienperoxyd

Von Dr. G. Bernhardt und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung-G.m.b.H.,
Schloß Biringhoven/Siegenkreis

Wir fanden, daß polymeres 2,5-Dimethyl-2,4-hexadienperoxyd (1) [1,2] bei der Pyrolyse (150°C) als Hauptprodukte die stereoisomeren Dioxydohexane (2) und (3) liefert. Daneben entstehen in kleineren Mengen trans-2,5-Dimethyl-3-hexen-2,5-diol (4), Aceton und β -Methylcrotonaldehyd. Das Auftreten von Di-epoxyden bei der thermischen Spaltung polymerer Peroxyde ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Die Bildung der Verbindungen (2), (3) und (4) setzt 2- und 5-ständige O–O-Brücken in (1) voraus.

