

Messung der Redoxpotentiale von Phenol-Phenoxy-Systemen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Mauser und Dipl.-Chem. B. Nickel

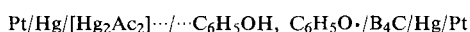
Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

Redoxpotentiale von Phenoxylen konnten bisher noch nicht direkt gemessen werden. Platin ist als Elektrodenmaterial ungeeignet, da es bei hohen Potentialen die elektrolytische Oxydation des Lösungsmittels zu sehr katalysiert.

Wir fanden, daß Sinterborcarbid-Elektroden [1,2] auf das Redoxgleichgewicht



in acetat-gepufferter äthanolischer Lösung reversibel ansprechen (nicht aber in N/100 äthanolischer HCl). Es wurden die EMK der Ketten



(Elektrolyt: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/[\text{NaAc}]/[\text{HAc}]$; $[\text{Ac}^\ominus] \leq 0,1 \text{ Mol/l}$) bei $15,0^\circ\text{C}$ gemessen. Ihre Differenz E ist – bei gleicher Elektrolytzusammensetzung in beiden Ketten – von der Acidität unabhängig.:

$$E = E_0^h + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}$$

E_0^h ist das Redoxpotential.

Substanz [a]	λ_{max} [m μ]	ϵ_{max} [Mol $^{-1}$ l·cm $^{-1}$]	$10^4 K$ [Mol $^{-1}$ l $^{-1}$]	E_{redox}^h [mV]	100 k [Std $^{-1}$]
(1)	694 ± 5	712 ± 20	1,07	$1203,6 \pm 0,5$	52
(2)	694 ± 5	795 ± 40	0,50	$1203,4 \pm 0,5$	54
(3)	629 ± 5	411 ± 10	∞	$1023,2 \pm 1,0$	0,6
(4)	496 ± 2	2780 ± 50	∞	$1008,8 \pm 1,0$	0,23

[a] (1) = 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxycarbonyl-phenoxy;

(2) = 2,6-Di-tert.-butyl-4-äthoxycarbonyl-phenoxy;

(3) = 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy;

(4) = 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenyl-phenoxy.

Die dimeren Phenoxye (1) und (2) wurden nach [3] hergestellt und in Petroläther/Benzol (10:1) unter Stickstoff bei -40°C umkristallisiert. In Lösung befinden sich die blaugrünen monomeren Phenoxye im Gleichgewicht mit ihren farblosen Dimeren. Die Dissoziationskonstante $K = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot]^2/[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]$ und der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{max} wurden aus der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion $A = d \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot]$ im Maximum der langwelligen Absorptionsbande bestimmt. Die Phenoxye (3) und (4) wurden durch teilweise elektrolytische Oxydation von Lösungen der entsprechenden Phenole in der Meßküvette hergestellt.

Die Abstufung der Redoxpotentiale (siehe Tabelle) läßt sich nicht durch die Hammettschen σ -Konstanten wiedergeben.

Der Zerfall der Phenoxye ist eine Reaktion 1. Ordnung (Zerfallskonstante k) in Bezug auf die Konzentration des monomeren Phenoxye.

Eingegangen am 25. Januar 1965 [Z 921]

[1] Bezugsquellen: Elektroschmelzwerk Kempten GmbH.; Norton International Inc., Worcester 6, Mass. (USA).

[2] T. R. Mueller u. R. N. Adams, Anal. Chim. Acta 23, 467 (1960), beschreiben in einem anderen Zusammenhang die Reinigung und Montage von Sinterborcarbid-Elektroden.

[3] E. Müller, A. Rieker, R. Mayer u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 36 (1961).

Isolierung von Benzoyl-Radikalen [1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt, Dr. K. H. Kabitzke und Dipl.-Chem. K. Markau

Chemisches Laboratorium der Universität und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg/BrsG.

Die Bildung von Aldehyden, Diketonen und zahlreichen Acylverbindungen bei der Bestrahlung von Acylchloriden und Acylbromiden in Lösung [1,2] ließ sich nur mit der photochemischen Bildung freier Acylradikale deuten. Wir konnten nun die bei der Bestrahlung aromatischer Acylbromide im Hochvakuum gebildeten Acylradikale durch Ausfrieren hinter der Belichtungsstelle abfangen.

Das orange-rote Benzoyl-Radikal ist trotz seiner nur kleinen Resonanzenergie (ca. 10 kcal/Mol) bei 70°K stabil und bildet erst bei 140°K innerhalb weniger Minuten mit Brom Benzoylbromid. Der Radikalcharakter wurde durch Aufnahme eines kräftigen ESR-Signals nachgewiesen. Farbe und ESR-Signal verschwinden beim Erwärmen gleichzeitig. Weiterhin ließ sich das Benzoyl-Radikal bei der Photolyse von Benzaldehyd nachweisen und abfangen. Auf eine Homolyse der C–H-Bindung in Aldehyden als Folge des Angriffs eines Radikalbildners hat man aus dem Verlauf radikalischer Additionen der Aldehyde an C=C-Doppelbindungen [3] schon früher geschlossen. Die ESR-Signale des Benzoyl-Radikals aus Benzoylbromid und aus Benzaldehyd sind identisch.

Bei der Photolyse des p-Chlorbenzoylbromids und des p-Methoxybenzoylbromids wurden das rot-braune p-Chlorbenzoyl-Radikal und das grüne p-Methoxybenzoyl-Radikal abgefangen. Die ESR-Signale haben eine Breite von ca. 15 Gauss (Spitze–Spitze) und lassen eine leichte Anisotropie erkennen. Die mittleren g-Faktoren liegen bei etwa 2,006.

Eingegangen am 1. Februar 1965 [Z 908]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] 4. Mitteilung über Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten. – 3. Mitteilung: U. Schmidt, Angew. Chem. 77, 216 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 239 (1965).

[2] U. Schmidt, Angew. Chem. 77, 169 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 146 (1965).

[3] Übersicht bei Ch. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 273.

Optisch aktive Tris-(biphenylen)-phosphate

Von Dr. D. Hellwinkel

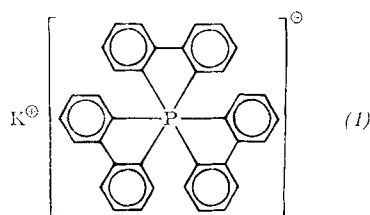
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die formale Ähnlichkeit des Tris-(biphenylen)-phosphat-Anions [1] mit den Chelatkomplexen hexakoordinierter Übergangsmetalle [2] ließ einen oktaedrischen Bau für diesen at-Komplex des fünfwertigen Phosphors und damit die Auftrennung in optische Antipoden erwarten.

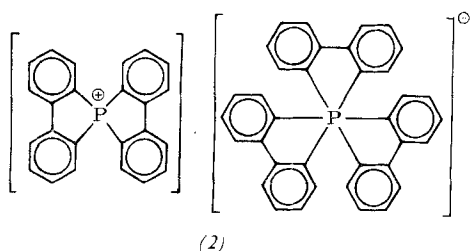
Die Umsetzung von Lithium-tris-(biphenylen)-phosphat mit der äquivalenten Menge Brucin-jodmethylat in Methanol führte zur quantitativen Abscheidung eines Gemisches der beiden diastereomeren Methylbrucinium-tris-(biphenylen)-phosphate. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton ergab schließlich mit 25 % Ausbeute reines (–)-Methylbrucinium-(–)-tris-(biphenylen)-phosphat, $F_p = 234\text{--}236^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{24,5} = -1250 \pm 15^\circ$ ($c = 0,8\text{--}1,0$ in CH_2Cl_2). Aus den Mutterlaugen konnte nach Abtrennung aller kristallinen Anteile das nicht kristallisierende (–)-Methylbrucinium-(+)-tris-(biphenylen)-phosphat, $F_p = 230\text{--}234^\circ\text{C}$, mit Methanol ausgefällt wer-

den. Die höchsten Drehwerte betragen hier $[\alpha]_{578}^{24,5} = +950 \pm 50^\circ$ ($c = 0,8-1,0$ in CH_2Cl_2).

Die Diastereomeren reagierten mit KJ in Aceton glatt zu Brucin-jodmethylat und den farblosen Kalium-tris-(biphenyl)-phosphaten (1) mit den erstaunlich hohen spezifischen



Drehungen von $[\alpha]_{578}^{24,5} = \pm 1930 \pm 20^\circ$ ($c = 0,4-0,7$ in Aceton); $[\text{M}]_{578}^{24,5} = \pm 10150 \pm 100^\circ$, $\text{Fp} = 295-298^\circ\text{C}$ (Zers.). Umsetzung der optisch aktiven Kalium- oder Natriumsalze mit Bis-(biphenyl)-phosphoniumjodid [1] in Methanol lie-



fernte die gelben onium-at-Komplexe (2), $[\alpha]_{578}^{24,5} = \pm 1265 \pm 15^\circ$ ($c = 0,7-1,0$ in DMF), $[\text{M}]_{578}^{24,5} = \pm 10410 \pm 120^\circ$, $\text{Fp} = 247-250^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 12. Februar 1965 [Z 917]

[1] D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).

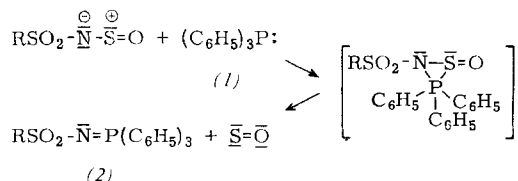
[2] F. P. Dwyer u. D. P. Mellor: Chelating Agents and Metal-chelates. Academic Press, New York 1964.

Reaktionen von N-Sulfinylsulfonamiden mit organischen Phosphorverbindungen

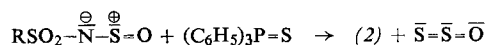
Von fil. lic. A. Senning

Chemisches Institut der Universität Aarhus (Dänemark)

Ein neuer Reaktionstyp wurde bei der Umsetzung von N-Sulfinylverbindungen mit Triphenylphosphin (1) gefunden. Aus N-Sulfinylmethansulfonamid und (1) (Molverhältnis 1:1) erhält man in siedendem Benzol 95 % Triphenylphosphin-methansulfonylimin (2), $\text{R} = \text{CH}_3$, aus N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und (1) 50 % des entsprechenden Phosphinimins (2), $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Die Reaktion läßt sich als Angriff des koordinativ ungesättigten Phosphoratoms (unter Oktetaufweitung) auf die semipolare Stickstoff-Schwefel-Doppelbindung deuten.



Mit Triphenylphosphinsulfid verläuft die Umsetzung nach Art einer Quasi-Wittig-Reaktion [1]. Auch hier entsteht (2), $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, Ausbeute ca. 50 %, aus N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid.



Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 922]

[1] A. Senning, Acta chem. scand. 18, 1958 (1964).

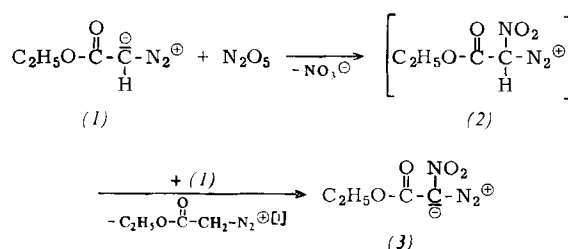
Synthese von Nitrodiazoessigester

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. H. Schäfer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Nitrodiazoessigester (3) (gelbes Öl; IR: 2140, 1730 und 1500 cm^{-1} ; Triphenylphosphazin: $\text{Fp} = 133-134^\circ\text{C}$) entsteht mit einer Ausbeute von 35 %, wenn man bei -20°C zu einer Lösung von 2 Mol Diazoessigester (1) in Tetrachlorkohlenstoff 1 Mol einer etwa 1 M Lösung von Distickstoffpentoxid in CCl_4 tropft. Man isoliert (3), indem man im Vakuum das Solvens sowie das Nitrat des Glykolsäureäthylesters ($\text{Kp} = 41-42^\circ\text{C}/0,1\text{ Torr}$) abdestilliert und den Rückstand über Kieselgel mit Petroläther/Äther (3:1) chromatographiert.

Vermutlich tritt bei der Reaktion intermediär das Diazonium-Ion (2) auf, welches von einem weiteren Mol (1) deprotoniert wird. Verbindung (3) ist das erste Diazoalkan mit einer Nitrogruppe am Diazokohlenstoffatom.



Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 923]

[1] Nach N_2 -Abspaltung als $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ isoliert.

Die Kristallstruktur von Lithiumsilicid Li_2Si

Von Dipl.-Chem. H. Axel, Dr. Herbert Schäfer und Prof. Dr. Armin Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Siliciumverbände in den bisher untersuchten Alkali- und Erdalkalisiliciden zeigen einen großen Formenreichtum. Außer Raumnetzgerüsten (SrSi_2) [1] treten auch Schichten (CaSi_2) [2], Ketten (CaSi [3], SrSi [4] und BaSi [5]), isolierte Si_4 -Tetraeder (NaSi [6], KSi , RbSi , CsSi [7] und BaSi_2 [8]) und völlig isolierte Si-Atome auf (Ca_2Si [9] und Mg_2Si [10]).

Im Li_2Si haben wir nun als neue Baugruppe isolierte Si_2 -Hanteln gefunden. Der Si-Si-Abstand in diesen beträgt $2,37\text{ Å}$, liegt also in gleicher Größenordnung wie die Si-Si-Bindung im elementaren Silicium, während der kürzeste Si-Si-Abstand zur nächsten Hantel $4,41\text{ Å}$ beträgt. Jedes Siliciumatom einer Si_2 -Hantel hat 7 Lithiumatome als Nachbarn im Abstand von $2,58_5$ bis $2,77_1\text{ Å}$.

Kristallographische Daten von Li_2Si :

Monoklin; Raumgruppe $\text{C}2/m-\text{C}_{2h}^3$
 $a = 7,70\text{ Å}$; $b = 4,41\text{ Å}$; $c = 6,56\text{ Å}$; $\beta = 113,4^\circ$
 $d_{\text{exp}} = 1,38_5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $d_x = 1,36\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $Z = 4$

Punktlagen:

4 Si in (4i) $x, o, z; \bar{x}, o, \bar{z}; 1/2 + x, 1/2, z; 1/2 - x, 1/2, \bar{z}$
mit $x = 0,067$ und $z = 0,197$

4 Li_I in (4i) mit $x = 0,375$ und $z = 0,120$

4 Li_{II} in (4i) mit $x = 0,788$ und $z = 0,365$

Als Richtigkeitsquotient \bar{Q}_R ergab sich für die Ebenenserie (h0l): $\bar{Q}_R = 0,10_7$; (0kl): $\bar{Q}_R = 0,09_0$; (1kl): $\bar{Q}_R = 0,12_9$; (2kl): $\bar{Q}_R = 0,12_4$; (3kl): $\bar{Q}_R = 0,10_7$.

Zur Darstellung der Einkristalle wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente im Eisentiegel unter Argonatmo-