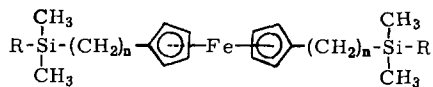


Ferrocenhaltige siliciumorganische Polymere

G. Greber und M. L. Hallensleben, Freiburg

Bei der durch H_2PtCl_6 katalysierten Addition von 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilyl)-ferrocen oder 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilylmethyl)-ferrocen an Acetylen, Vinylacetylen und Isopropenylacetylen entstehen 1.1'-disubstituierte Ferrocenderivate mit zwei funktionellen Gruppen (1)–(6).



- (1), R = $\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 0
 (3), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 0
 (5), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, n = 0
 (2), R = $\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 1
 (4), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 1
 (6), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, n = 1

Die Umsetzung des Divinylderivates (1) mit Natrium in absolutem Tetrahydrofuran liefert ein doppeltes Radikalanion, das die Polymerisation von Vinylmonomeren (z.B. Styrol, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril) auslöst. Durch Übertragung dieser Reaktion auf höhermolekulare Produkte mit zwei $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Ferrocen-Endgruppen synthetisierten wir Blockpolymere.

Im Gegensatz zu (1) bildet das Divinylderivat (2), in dem eine Methylenbrücke den siliciumorganischen Rest vom Ferrocen trennt, keine Radikalanionen.

Die Bis-dien-Derivate (3)–(6) lassen sich mit lithiumorganischen Verbindungen (Phenyl-Li, n-Butyl-Li) polymerisieren. Dabei entstehen bis zu Umsätzen von 15% lösliche Polymere, denen auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen eine Leiterstruktur (Doppelkettenpolymere) zuerteilt wird.

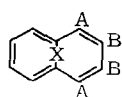
Außerdem gehen die Bis-dien-Derivate (3)–(6) Diels-Alder-Reaktionen ein. Mit bifunktionellen siliciumorganischen Philodienen als Partner erhält man in einer Poly-Diels-Alder-Reaktion höhermolekulare Produkte (Molgewicht ca. 4000), die in der Hauptkette neben dem siliciumorganischen Rest und dem Ferrocenylrest den Cyclohexenring als weiteres Strukturelement besitzen. Mit monofunktionellen Philodienen (z.B. Maleinsäureanhydrid) entstehen difunktionelle Ferrocenderivate.

16

Zum aromatischen Charakter von Systemen mit 10 π -Elektronen: Die ^1H -NMR-Spektren von 1.6-Methano- und 1.6-Oxydocyclodecapentaen

H. Günther, Köln

1.6-Methanocyclodecapentaen (1) [1] und 1.6-Oxydocyclodecapentaen (2) [2] lassen sich NMR-spektroskopisch als A_2B_2 -Systeme behandeln. Für (1) findet man die chemischen Verschiebungen $\nu_A = 2,73$ ppm und $\nu_B = 3,05$ ppm (τ -Skala). Diese Zuordnung stützt sich auf eine weitreichende Kopplung der A-Protonen mit denen der Methylenbrücke. Für (2) wurde $\nu_A = 2,54$ ppm und $\nu_B = 2,74$ ppm gefunden. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen ist in diesem Fall nicht eindeutig, doch darf in Analogie zu (1) $\nu_A < \nu_B$ angenommen werden. Die Methylenprotonen in (1) absorbieren bei 10,51 ppm.



- (1), X = CH_2
 (2), X = O

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

[2] E. Vogel et. al., Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

Die Signale der peripheren Ringprotonen liegen infolge des Ringstroms der π -Elektronen somit ca. 1 ppm bei tieferem Feld als diejenigen olefinischer Protonen in vergleichbaren Strukturen. Die Poplesche Dipolnäherung [3] liefert für (1), bezogen auf $\nu = 4,23$ ppm für 1.3-Cyclohexadien, $\nu_A = 1,80$ ppm und $\nu_B = 2,20$ ppm. Die relative chemische Verschiebung δ zwischen den Signalen der A- und B-Protonen wird damit gut wiedergegeben, während die Absolutwerte zu tief liegen. Das Vorliegen eines Cyclopropanringes in (1) kann auch auf Grund der für die Methylenbrücke gefundenen ^{13}C -Kopplung (142 ± 1 Hz) sowie der geminalen Kopplungskonstante ($6,9 \pm 0,3$ Hz), die an der monodeutierten Verbindung gemessen wurde, ausgeschlossen werden.

Alle HH-Kopplungskonstanten sind für (1) und (2) sehr ähnlich. Das läßt vermuten, daß sich die Verbindungen sterisch nur wenig unterscheiden und ein Einfluß der Brücke untergeordnete Bedeutung hat. Die vicinalen Kopplungen betragen für (1) $J_{AB} = 8,97$ Hz und $J_{BB} = 9,19$ Hz, für (2) $J_{AB} = 8,77$ Hz und $J_{BB} = 9,28$ Hz. Im Gegensatz zu cyclischen Olefinen (1.3-Cyclohexadien, Cycloheptatrien) und in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei aromatischen Molekülen sind die vicinalen Kopplungen nahezu gleich. Die Konstanten der Kopplungen über mehr als drei Bindungen betragen $J_{AB'} \approx 0$ Hz und $J_{AA'} = 1,46$ Hz für (1) sowie $J_{AB'} = 0,28$ Hz und $J_{AA'} = 1,13$ Hz für (2) und weichen damit von den bei klassischen Aromaten gefundenen Werten von 1–3 Hz für J_{meta} und 0–1 Hz für J_{para} ab. Eine nicht völlig coplanare Anordnung der in Betracht kommenden CH-Bindungen könnte dafür der Grund sein.

Das NMR-Signal von Chloroform im Gemisch mit (1) oder (2) zeigt eine Assoziations-Verschiebung nach hohem Feld (ähnlich wie bei Gemischen von CHCl_3 mit Benzol oder Benzolderivaten). Bezogen auf unassoziertes Chloroform beträgt der Endwert (unendliche Verdünnung) mit (1) +1,30 ppm und mit (2) +0,97 ppm. Für ein Gemisch von CHCl_3 mit Cyclooctatetraen wurde dagegen –0,28 ppm gefunden.

Die Ergebnisse lassen sich mit der Annahme einer Delokalisierung des 10 π -Elektronensystems in (1) und (2) befriedigend deuten.

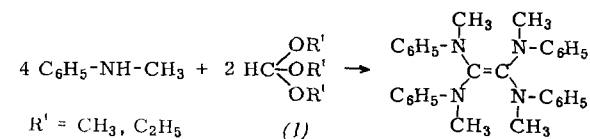
[3] J. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956).

17

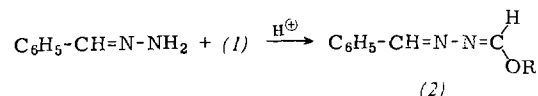
Reaktionen des Orthoameisensäureesters mit einigen Stickstoff-Verbindungen

Ilse Hagedorn, K. E. Lichtel und H. D. Winkelmann, Freiburg

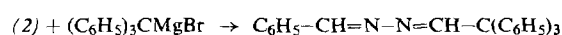
1. Orthoameisensäureester (1) reagieren mit N-Methylanilin zum Tetra-(N-methyl-N-phenylamino)-äthylen, analog mit N-Äthylanilin. Die Reaktionsprodukte sind den von Wanzlick beschriebenen Bis-(1.3-diphenylimidazolidin-2-yliden) [1] strukturell verwandt.



2. Alkoxymethylenazine (2) [2] lassen sich in vorzüglicher Ausbeute aus z.B. Benzaldehyd-hydraxon und (1) gewinnen.



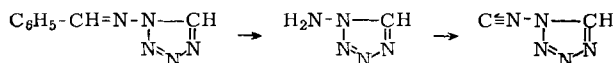
a) Durch Grignardierung von (2) erhält man gemischte Arylalkyl-azine, z. B.



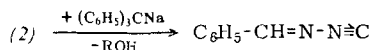
[1] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).

[2] I. Hagedorn, Angew. Chem. 74, 499 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 514 (1962).

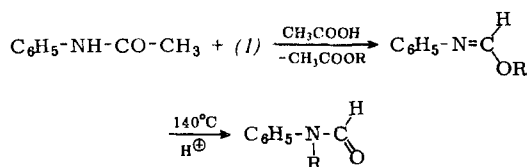
b) Mit HN_3 entsteht aus (2) 1-Benzylidenamino-tetrazol, dessen hydrolytische Spaltung 1-Amino-tetrazol ergibt. Dieses läßt sich mit CHCl_3 und KOH in das N-Isonitril überführen.



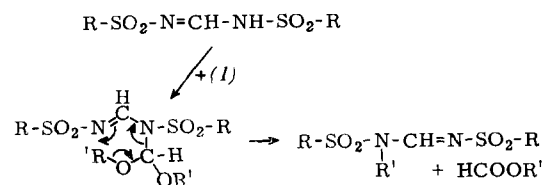
c) Triphenylmethyl-natrium bewirkt die α -Eliminierung von Alkohol aus (2) unter Bildung des konjugierten N-Isonitrils [2].



3. Acetanilid reagiert mit (1) in Gegenwart einer molaren Menge Eisessig zu N-Phenylformimidsäure-estern und Essig-ester. Bei Katalyse mit H_2SO_4 erhält man die Umlagerungsprodukte der Imidsäureester, N-Alkylformanilide.



4. N,N-Bis-arylsulfonyl-formamidine [3] werden durch (1) alkyliert.



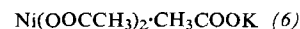
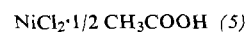
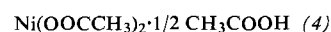
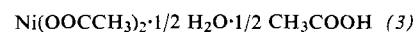
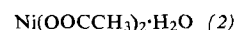
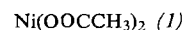
[3] H. Etling, Dissertation, Universität Freiburg, 1963; I. Hagedorn, U. Eholzer u. H. D. Winkelmann, Angew. Chem. 76, 583 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 647 (1964).

18

Eisessig-Solvate von Nickel- und Kupfersalzen

H. D. Hardt, H. Pohlmann und M. Eckle, Saarbrücken

Aus dem Tetrahydrat $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten in wasserfreier Essigsäure erstmals in reiner und kristalliner Form dargestellt werden:



Die Verbindung (4) läßt sich nicht zu (1) abbauen, und (1) läßt sich nicht zu (4) resolvatisieren, was als Hinweis für die Existenz mehrkerniger Aggregate im solvatreien Nickelacetat gewertet wird.

Im Gegensatz zu (5) ist das Solvat des Nickelbromids sehr instabil und zerfällt schon bei Zimmertemperatur. Mit Jodid-Ionen erhält man unmittelbar NiJ_2 .

Das Vorliegen von Acetonickelat-Ionen in (6) wird aus einer Verschiebung der Absorptionsbande im Remissionsspektrum von 400 m μ für (1) nach 416 m μ für $\text{K}[\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_3]$ [(6), gelbgrün] entnommen, die sich ähnlich auch beim Erhitzen von Lösungen von (1) oder (4) in Essigsäure andeutet.

Kupfer(II)-chlorid fällt aus Lösungen von $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ in Eisessig mit CH_3COCl (1:1) zunächst als Sesquisolvat,

$\text{CuCl}_2 \cdot 3/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (7). Daraus kann das solvatreie CuCl_2 mit reinem Acetylchlorid direkt, oder über das Hemi-solvat $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (8) gewonnen werden.

Beim Waschen mit wasserfreiem Benzol oder Äther erhält man aus (8) leicht das solvatreie CuCl_2 . Es liefert mit wasserfreiem Aceton ein Trichlorocuprat(II) und einen schwarzen Bodenkörper. Dieser ist identisch mit einer beschriebenen Phase des valenzgemischten Kupfer(I, II)-chlorid-hemisolvats, $\text{Cu}_x(\text{CuCl}_2 + x) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ [1].

Eine analoge valenzgemischte Phase tritt bei der Fällung von Kupferbromid mit 10 Äquivalenten Acetylchlorid in Eisessig auf. Sie zerfällt oberhalb 75°C in ein heterogenes Gemenge von CuBr_2 und CuBr und wird auch von Wasser zerlegt.

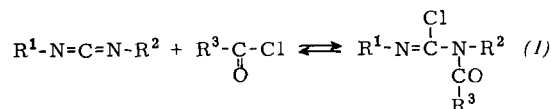
[1] H. D. Hardt u. M. Eckle, Südwestdeutsche Chemiedozenten-tagung Freiburg, 1964. — Vgl. Angew. Chem. 76, 584 (1964).

19

Die Reaktion von Carbodiimiden mit Säurechloriden

K. Hartke, Marburg und E. Palou, Concepción (Chile)

Carbodiimide reagieren mit Säurehalogeniden zu Acylchlorformamidinen (1), die infolge geringer thermischer Stabilität



meist nicht zu isolieren sind. Die Geschwindigkeit der Reaktion läßt sich IR-spektroskopisch bestimmen [Verschwinden der Valenzschwingung der Carbodiimidgruppe bei 4,7 μ und des Säurehalogenids bei 5,5–5,7 μ ; Auftreten von zwei neuen Banden um 6 μ ($\text{C}=\text{O}$ - und -C=N- -Valenzschwingungen der Acylchlorformamidine)].

Bei den aliphatischen Carbodiimiden hängt die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lage des Gleichgewichts von der Raumfüllung der Substituenten R^1 und R^2 sowie von der Reaktionsfähigkeit des Säurehalogenids ab. Sind R^1 und R^2 primäre aliphatische Reste (z.B. n-Propyl), so beobachtet man mit aliphatischen Carbonsäurechloriden eine praktisch momentane Reaktion. Die Acylchlorformamidine lassen sich durch Destillation isolieren und sind wochenlang bei Zimmertemperatur haltbar. Anorganische Säurehalogenide (Sulfonylchlorid, Thionylchlorid, Nitrosylchlorid) addieren sich im Lauf einiger Stunden. Mit zunehmender Größe von R^1 und R^2 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab und die Zahl der Säurehalogenide, die sich noch vollständig addieren, wird geringer. Isopropyl-tert.butylcarbodiimid und Di-tert.butylcarbodiimid reagieren mit Carbonsäurehalogeniden nicht mehr. Aromatische Carbodiimide addieren Carbonsäurehalogenide nur bis zu einem Gleichgewicht. Lediglich mit Phosgen ist eine vollständige Umsetzung zu erzielen.

20

Struktur und Eigenschaften einiger Salze primärer Phosphorsäureester

K. Hartl, Heidelberg

Salze zweiwertiger Kationen mit primären Phosphorsäureestern sind zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung mit Wasser und wasserähnlichen Flüssigkeiten sowie mit langkettigen polaren n-Alkylverbindungen befähigt [1].

Das Verständnis dieses Quellungsverhaltens konnte durch die röntgenographische Strukturaufklärung der einfachen Calcium-mono-n-alkylphosphorsäureester-hydrate vertieft wer-

[1] K. Hartl u. A. Weiss, Angew. Chem. 71, 379 (1959); Z. Naturforsch. 16b, 844 (1961); 17b, 11 (1962); Naturwissenschaften 49, 10 (1962).