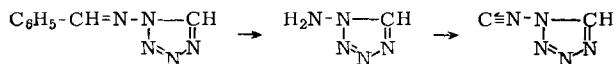
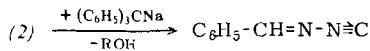


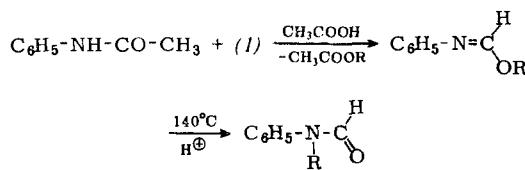
b) Mit HN_3 entsteht aus (2) 1-Benzylidenamino-tetrazol, dessen hydrolytische Spaltung 1-Amino-tetrazol ergibt. Dieses läßt sich mit CHCl_3 und KOH in das N-Isonitril überführen.



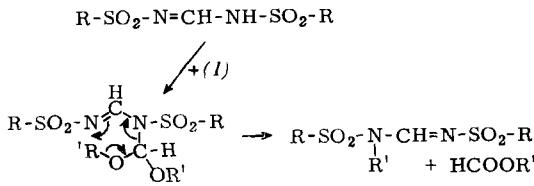
c) Triphenylmethyl-natrium bewirkt die α -Eliminierung von Alkohol aus (2) unter Bildung des konjuguierten N-Isonitrils [2].



3. Acetanilid reagiert mit (1) in Gegenwart einer molaren Menge Eisessig zu N-Phenylformimidsäure-estern und Essigester. 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.



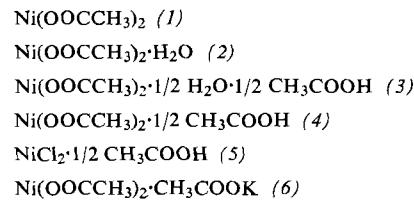
[3] H. Etling, Dissertation, Universität Freiburg, 1963; I. Hagedorn, U. Eholzer u. H. D. Winkelmann, Angew. Chem. 76, 583 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 647 (1964).

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 solvatfreiem 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 $400 \text{ m}\mu$ für (1) nach $416 \text{ m}\mu$ 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 solvatfreie CuCl_2 mit reinem Acetylchlorid direkt, oder über das Hemisolvat $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{ CH}_3\text{COOH}$ (8) gewonnen werden.

Beim Waschen mit wasserfreiem Benzol oder Äther erhält man aus (8) leicht das solvatfreie 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.

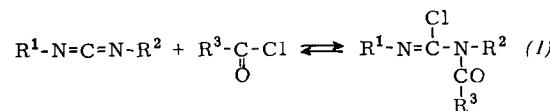
[1] H. D. Hardt u. M. Eckle, Südwestdeutsche Chemiedozententagung Freiburg, 1964. — Vgl. Angew. Chem. 76, 584 (1964).

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 $4,7 \mu$ und des Säurehalogenids bei $5,5$ – $5,7 \mu$; Auftreten von zwei neuen Banden um 6μ ($\text{C}=\text{O}$ - und $-\text{C}=\text{N}-$ -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 (Sulfurylchlorid, 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 werden.

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

den. Diese orthorhomischen Verbindungen mit der Bruttoformel $\text{CaPO}_4\text{R} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind aus elektrisch neutralen, zweidimensional unendlichen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_4$ -Schichten aufgebaut, zwischen denen die Esterreste und die Quellungsflüssigkeit angeordnet sind.

Die Schichten des Methyl- und Äthylestersalzes sind gleich gebaut: Calcium-Ionen und Wassermoleküle bilden bei gegenseitiger quadratischer Koordination einen ebenen Verband, an den spiegelbildlich von beiden Seiten die PO_4 -Tetraeder mit einer Fläche parallel zur Schichtebene angesetzt sind. Die Calcium-Ionen erhalten dadurch achtfache Sauerstoff-Koordinations mit mittleren $\text{Ca}-\text{O}$ -Abständen von 2,70 bzw. 2,82 Å. Das von der Schicht abstehende Sauerstoffatom der PO_4 -Gruppe trägt den Esterrest. Das zweite Wassermolekül der Formeleinheit ist locker an die Schicht angelagert.

Beim Allyl- und n-Propylestersalz sind die PO_4 -Gruppen abwechselnd von beiden Seiten an eine gewellte $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ -Schicht gebunden. Die Calcium-Ionen haben eine sechsfache Sauerstoff-Koordinations mit einem mittleren $\text{Ca}-\text{O}$ -Abstand von 2,55 Å. Esterreste und locker gebundenes Wasser sind analog wie bei der Methylverbindung angeordnet.

Besonders regelmäßig verläuft die Quellung des Äthyl- und Allylestersalzes unter den homologen n-Alkylaminen und n-Alkanolen, die sich mit ihren polaren Gruppen an die $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_4$ -Schichten anlagern. Aus dem mittleren Anstieg des Schichtabstandes von 1,26 bzw. 1,20 Å pro C-Atom in der Quellungsflüssigkeit lässt sich die Anordnung dieser Moleküle im Schichtzwischenraum ableiten. Die Alkylketten sind gestreckt und stehen mit ihrer Längsachse steil (90 bzw. 73°) zwischen den Schichten. Diese Anordnung ist mit dem stöchiometrischen Verhältnis Estersalz : Quellungsflüssigkeit = 1 : 0,5 im Einklang.

Bei der Methylverbindung ist der ungequollene Zustand durch die van-der-Waalsschen Kräfte zwischen den nahe beieinanderliegenden Schichten begünstigt. In der Struktur des n-Propylestersalzes liegen Kanäle vor, in die sich polare Verbindungen zeolithisch einlagern können.

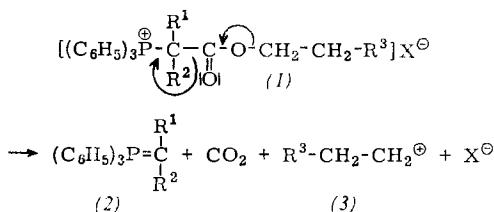
Protonenresonanzmessungen haben gezeigt, daß die Protonen der Esterreste und der Wassermoleküle eine ähnlich geringe Beweglichkeit wie in Eis besitzen.

21

Die thermische Zersetzung von Alkoxy carbonyl-methyl-triphenylphosphonium-halogeniden

H. Hartung, Erlangen

Alkoxy carbonylmethyl-triphenylphosphonium-halogenide (1) zersetzen sich beim Erhitzen

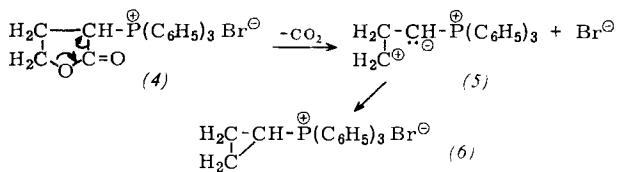


in ein Triphenylphosphinalkylen (2), Kohlendioxyd, ein Carbeniumion (3) und ein Halogenid-Anion. Für die Stabilisierung der Produkte gibt es je nach Art der Substituenten R^1 und R^2 drei Möglichkeiten:

a) Falls R^1 und $\text{R}^2 = \text{H}$ und $\text{X} = \text{Br}$ sind, wird ein Proton auf das Phosphinalkylen übertragen. Man erhält ein Phosphoniumsalz und ein Olefin.

b) Ist R^1 ein Acylrest ($\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$), so isoliert man das Triphenylphosphinalkylen (2) und das (3) entsprechende Alkylhalogenid.

c) Zersetzt man 2-Oxotetrahydrofuran-3-yl-triphenyl-phosphoniumbromid (4), so bildet sich (5) als Zwischenprodukt, das sich intramolekular zum Cyclopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid (6) alkyliert.



22

Schutzeffekte in Styrol-Acrylnitril-Copolymeren bei der Einwirkung ionisierender Strahlung

H. Heusinger und E. J. Weber, München

Um zu klären, ob und in welchem Umfang sich die Komponenten eines Copolymeren bei der Bestrahlung beeinflussen, wurde die bei der Radiolyse von Styrol-Acrylnitril-Copolymeren auftretende Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymeren bestimmt. Man beobachtet einen besonders bei kleinen Styrolgehalten sehr wirksamen Schutzeffekt. Mögliche Ursachen sind:

Anlagerung von Wasserstoff an Styrol unter Bildung von Hexadienylradikalen, unterschiedliche Verteilung der absorbierten Energie auf die π - und σ -Elektronen, Energieübertragung.

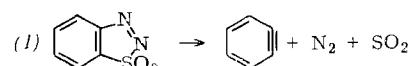
Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß vorwiegend eine Energieübertragung für den Schutzeffekt verantwortlich sein muß. Das Auftreten eines Maximums der Schutzwirkung bei kleinen Styrolgehalten (0,05 Mol-%) zeigt weiterhin, daß der Schutzeffekt nicht nur von der Konzentration und der Strahlenresistenz der Komponenten abhängt, sondern offenbar auch von der Monomeren-Gruppierung innerhalb der Polymerenkette.

23

Über den Zerfall des 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxys

R. W. Hoffmann, W. Sieber und G. Guhn, Heidelberg

1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxid (1) zersetzt sich in Lösung bei 0–20 °C glatt zu Dehydrobenzol, Schwefeldioxyd und Stickstoff [1]. Der Zerfall in Benzol wurde anhand der Stick-



stoff-Entwicklung kinetisch verfolgt und ergab die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 27,2 \pm 0,9 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta S^\ddagger = +16,6 \pm 1,8 \text{ cal/(Grad}\cdot\text{Mol)}$. Beim Wechsel des Lösungsmittels (z. B. von Tetrahydrofuran zu Dimethylsulfoxid) änderte sich die Zerfallsgeschwindigkeit nur um den Faktor 4; die Zugabe von LiClO_4 hatte ebenfalls nur einen geringen Effekt, was auf eine nur geringe Polaritätsänderung beim Übergang vom Grund- zum Übergangszustand hinweist. Da (1) und (2)



durch ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht verknüpft sind, lässt sich nicht entscheiden, ob der Zerfall von (1) oder von (2) ausgeht. Ersteres ist jedoch wegen der geringen Polarität des Übergangszustandes wahrscheinlicher. Der Sub-

[1] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).