

den. Diese orthorhombischen 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.

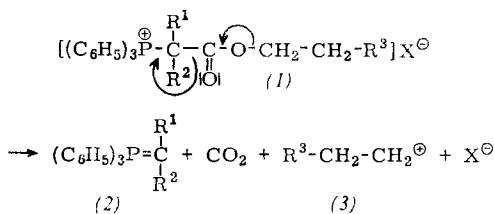
Protonenresonanzmessungen haben gezeigt, daß die Protonen der Esterreste und der Wassermoleküle eine ähnlich geringe Beweglichkeit wie in Eis besitzen.

21

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

H. Hartung, Erlangen

Alkoxy carbonyl methyl-triphenylphosphonium-halogenide (1) zersetzen sich beim Erhitzen

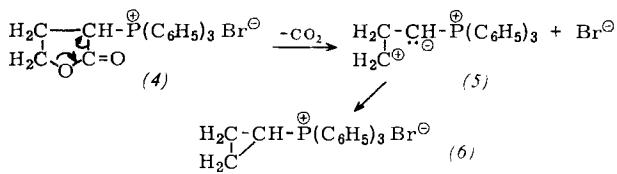


in ein Triphenylphosphinalkylen (2), Kohlendioxyd, ein Carbeniumion (3) und ein Halogenid-Anion. Für die Stabilisierung der Produkte gibt es je nach Art der Substituenten R^1 und R^2 drei Möglichkeiten:

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.

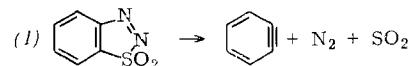
Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß vorwiegend eine Energieübertragung für den Schutzeffekt verantwortlich sein muß. Das Auftreten eines Maximums der Schutzwirkung bei kleinen Styrolgehalten (0,05 Mol-%) zeigt weiterhin, daß der Schutzeffekt nicht nur von der Konzentration und der Strahlenresistenz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

23

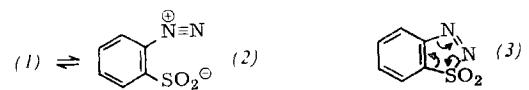
Über den Zerfall des 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxyds

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

1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxyd (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).