

ter Bindung am Quecksilber und etwa einem Tetraederbindungswinkel am Sauerstoff.

Die früher [1] von uns vertretene Auffassung, daß $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ ein Schichtgitter bilde, läßt sich nach neueren Untersuchungen nicht mehr halten. Zur Deutung der Gitterkonstanten des isotypen Bromids sowie der am Chlorid bei niedriger Kristallisationstemperatur beobachteten Gitterfehler müssen für die Sauerstoffatome andere Positionen angenommen werden. Unter Beibehaltung des Quecksilber- und Chlorid-Gitters durchzieht dann ein neues Muster von $-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$ Ketten in c-Richtung den Kristall. Die Bindungslänge $\text{Hg}-\text{O}$ liegt bei 2,03 Å, der Bindungswinkel am Sauerstoff um 114°. Aus den Atomabständen muß geschlossen werden, daß das HgCl_2 in Ionenform im Gitter eingebaut ist. Der Gitterfehler besteht wahrscheinlich in falschen Kettengliedern vom Typ der orthorhombischen HgO -Modifikation; die in gleicher Höhe in allen Ketten kombiniert auftretenden Fehler wirken im Beugungsbild wie Stapelfehler eines Schichtgitters mit dem Verschiebungsvektor $a/2$. Aus der Linienverbreiterung des Reflexes (310) eines Kristalls konnte abgeleitet werden, daß die geordneten Bereiche in c-Richtung hier im Mittel etwa 8 Elementarlängen dick sind.

[1] Armin Weiß, G. Nagorsen u. Alarich Weiß, Z. Naturforsch. 9b, 81 (1954).

38

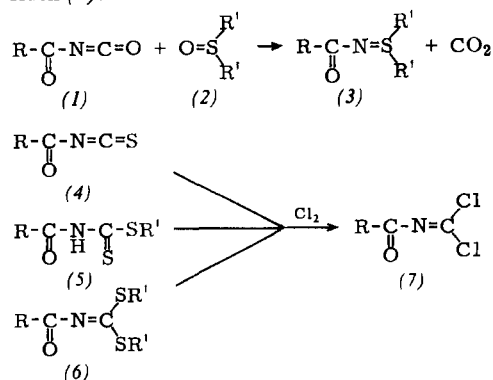
Synthesen und Reaktionen von N-Acylisonitril-Derivaten

R. Neidlein und W. Haussmann, Marburg

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aroylisocyanate führt zu α -Chlorarylkyliden-carbamidsäurechloriden. Dagegen bilden aliphatische Acylisocyanate, beispielsweise Monochlor-, Dichlor-, oder Trichlor-acetylisocyanat, unter gleichen Bedingungen Gemische von α,α -Dichloralkylisocyanaten und α -Chloralkyliden-carbamidsäurechloriden. Die Struktur dieser Verbindungen wurde IR-spektroskopisch gesichert.

Acylisocyanate (1) reagierten mit Dialkylsulfoxiden (2) zu N-Acylsulfinen (3), deren Strukturen durch Synthese auf anderen Wegen gesichert wurden [1].

N-Acylisonitril-dichloride (7), von denen bisher nur das Benzoylisonitril-dichlorid [2] bekannt war, ließen sich durch Chlorierung [3] von N-Acylisothiocyantaten (4) oder N-Acyl-dithiocarbamidsäure-estern (5) gewinnen; in einzelnen Fällen war UV-Belichtung oder Erwärmen notwendig. Die Spaltung von N-Acyl-iminodithiokohlensäure-estern (6) [4] mit Chlor führte in guter Ausbeute ebenfalls zu N-Acylisonitril-dichloriden (7).



N-Acylisonitril-dichloride reagieren mit primären und sekundären Aminen, Mercaptanen, Dithiolen, Äthanolaminen

[1] D. S. Tarbell u. C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

[2] I. B. Douglass u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

[3] E. Sell u. G. Zierold, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1228 (1874).

[4] N. Kreutzkamp, Naturwissenschaften 55, 474 (1963).

zu N-Acylguanidinen, N-Acyl-iminokohlensäurethioesterchloriden, N-Acyl-iminodithiokohlensäureestern bzw. β -Hydroxyäthyl-formamidiniumchloriden. Mit Phosphorpentachlorid und Acylisonitril-dichloriden entstehen α,α -Dichloralkylisonitrildichloride.

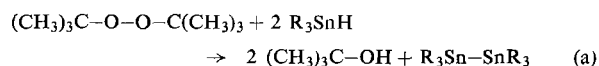
39

Zum induzierten Zerfall von Acyl- und Alkyl-peroxyden

W. P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Gießen

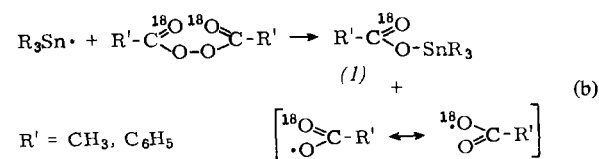
Der radikalische Zerfall von Diacetyl- und Dibenzoyl-peroxyd wird durch Organozinnhydride, z. B. Triäthyl- oder Tributylzinnhydrid, außerordentlich stark induziert [1]. (Angreifendes Agens sind dabei Stannylradikale). Dasselbe gilt für den Zerfall von Dilauroylperoxyd und Perbenzoesäure-tert.butylester, nicht aber für Di-tert.butyl- und Cumyl-tert.butyl-peroxyd. Für die Induzierung ist also die Anwesenheit mindestens einer Carbonylgruppe neben der Peroxybrücke nötig; die unterschiedliche Dissoziationsenergie der O-O-Bindung spielt keine wesentliche Rolle.

Alle beim Zerfall auftretenden Radikale werden durch überschüssiges Organozinnhydrid (meist 3–4 Mol pro Mol Peroxyd) abgefangen. So entsteht aus Di-tert.-butyl-peroxyd quantitativ tert.-Butanol:

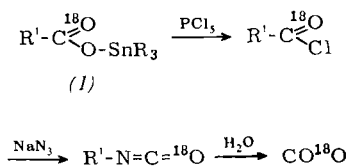


Der weitere Zerfall der tert. Butoxy-Radikale in Aceton und Methylradikale, den andere Radikalfänger nicht ganz verhindern, tritt hier nicht auf. Analog entsteht aus Cumyloxy-Radikalen kein Acetophenon. Lediglich Lauroyloxy-Radikale zerfallen zum Teil in CO_2 und Undecan.

Durch ^{18}O -Markierung der Carbonylgruppen wurde bewiesen, daß Stannylradikale den Zerfall von Dibenzoyl- und Diacetyl-peroxyd nach einem Synchronmechanismus induzieren und dabei an einen der Peroxy-Sauerstoffe gebunden werden (b).



Durch den Abbau des Stannylesters (1) zum Säurechlorid, Umwandlung in das Isocyanat und Hydrolyse zu CO_2 ließ sich zeigen, daß die Markierung zu 75% im Carbonyl-Sauerstoffatom bleibt, also nur die eine Hälfte des Peroxymoleküls als freies Acyloxy-Radikal auftritt.



Ein Verlauf gemäß (b) wird auch anhand der C^{18}O -Bande bei 1622 cm^{-1} bewiesen ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; in CCl_4).

40

Zur Struktur des Buchenlignins

H. Nimz, Heidelberg

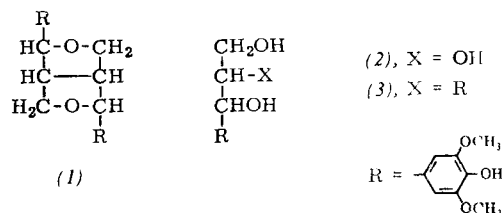
Perkolliert man vorextrahiertes Buchenholzmehl mehrere Wochen mit Wasser bei 100°C , so gehen 40% des Holzes und des Lignins in Lösung (milde Hydrolyse unter weitgehendem

[1] W. P. Neumann, R. Sommer u. H. Lind, Angew. Chem. 76, 597 (1964).

P. I. Paetzold, München

Ausschluß von Kondensationsreaktionen, die bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Lignin stets eintreten). Nach einer Fraktionierung des eingeeigneten Extraktes durch Gegenstromverteilung lassen sich mindestens 20 niedermolekulare Phenole chromatographisch nachweisen, darunter das D,L-Syngaresinol (1), das Dimethylpyrogallylglycerin (2) und das 1.2-Bis-(3.5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propan-1.3-diol (3).

Das Dimethylpyrogallylglycerin (2), das mengenmäßig unter den Abbauphenolen überwiegt, weist auf das Vorkommen von Arylglycerin- β -arylthern, den auch im Fichtenlignin wichtigsten Bindungstyp, hin. Die Verbindung (3) entspricht einem für Lignine neuen Bindungstyp, der bisher auch für das Fichtenlignin nicht angenommen wurde. Beim Erhitzen von (3) mit Natronlauge entsteht ein Hydroxystilben. Da man unter ähnlichen Bedingungen auch aus Fichtenholz ein Hydroxystilben erhält [1], ist anzunehmen, daß auch im Fichtenlignin 1.2-Diarylpropan-Einheiten vorliegen.



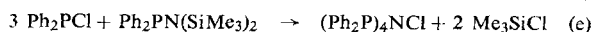
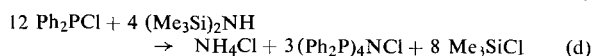
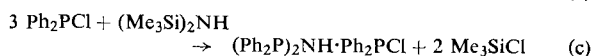
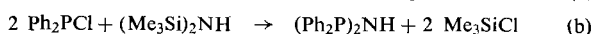
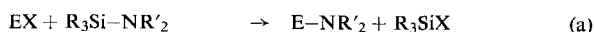
[1] H. Richtzenhain u. C. v. Hofe, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1890 (1939).

41

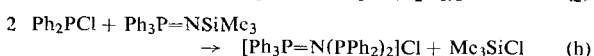
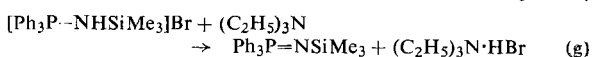
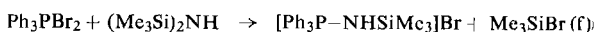
Spaltung der Si—N-Bindung in Silazanen durch Phosphorhalogenide

H. Nöth, L. Meinel und H. Madersteig, München

Silazane reagieren mit Säurehalogeniden EX normalerweise nach Gl. (a). Diphenylphosphorchlorid Ph_2PCl und Hexamethyldisilazan bilden in siedendem Toluol oder Trimethylchlorsilan Bis-(diphenylphosphin)-amin, $F_p = 146^\circ C$ [Gl. (b)], während z. B. in Petroläther bei Raumtemperatur bevorzugt das Addukt $(Ph_2P)_2NH \cdot Ph_2PCl$ entsteht [Gl. (c)]. In Acetonitril dagegen [Gl. (d)] fällt NH_4Cl aus. Das gleichzeitig gebildete $(Ph_2P)_4NCl$ erhält man in hoher Reinheit nach Gl. (e) in Petroläther.



Zu den Reaktionen (d) und (e) steht die Bildung von $[Ph_3P-N(PPh_2)_2]Cl$ aus Ph_2PCl und $Ph_3P=NSiMe_3$ in naher Beziehung. Für Triphenylphosphin-N-trimethylsilylimin wurde eine einfache Synthese nach Gl. (f) und (g) ausgearbeitet. Die Umsetzung nach Gl. (f) und (g) gelingt in Acetonitril, die nach Gl. (h) in Toluol oder Äther.



NMR-Spektroskopische Untersuchungen an $(Ph_2P)_4NCl$ und $[Ph_3P-N(PPh_2)_2]Cl$ sind mit den Strukturen

$[Ph_2P \cdot PPh_2 \cdot N \cdot PPh_2 \cdot PPh_2]Cl$ und $[Ph_3P \cdot N \cdot PPh_2 \cdot PPh_2]Cl$ im Einklang.

Dichlorborazid (1) ist eine Modellschubstanz, die es gestattet, den explosionsartigen Zerfall von Boraziden mit dem kinetisch kontrollierten thermischen Zerfall zu vergleichen.

Borazide X_2BN_3 neigen um so mehr zu explosionsartigem Zerfall, je saurer die Lewisäure BX_3 ist, d. h. die Explosionsneigung nimmt in der Reihe $NR_2 < Ar < CH_3 < Cl < Br < N_3$ zu. Parallel damit geht die Tendenz der X_2BN_3 -Moleküle, sich über den α -Azid-Stickstoff unter Bildung von B—N—B-Brücken zu assoziieren. So wurde für das bei Raumtemperatur trimer vorliegende, kristalline (1) schwingungs-spektroskopisch D_{3h} -Symmetrie nachgewiesen [1], d. h. der Struktur von (1) liegt ein trigonal-regulärer B—N-Sechsring zugrunde. Bei tiefen Temperaturen ist auch $(CH_3)_2BN_3$ assoziiert.

Der kontrollierte thermische Zerfall von X_2BN_3 wird durch die Nachbargruppenhilfe bestimmt, die der vom B- an das α -N-Atom wandernde Rest X der N_2 -Abspaltung erteilt. Kinetische Messungen ergaben zunehmende Zerfallsneigung für $X = NR_2 < Cl < Ar$. Der kontrollierte Zerfall von (1), der zu Hexachlorborazol als Hauptprodukt führt [2], ist also — im Gegensatz zum explosionsartigen Zerfall — weniger begünstigt als der von Ar_2BN_3 . Die Stärken der im Übergangszustand zu lösenden B—X- und zu bildenden N—X-Bindungen erlauben eine befriedigende Deutung dieses Befundes.

[1] P. I. Paetzold, M. Gayoso u. K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 473 (1965).

[2] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963).

43

Cis-trans-isomere Gemischtligandkomplexe des Iridiums und Osmiums

W. Preetz, Saarbrücken

Bei der Behandlung der Hexachlorokomplexe der Platinelemente mit einem Gemisch aus HCl und HBr bilden sich Gemischtligandkomplexionen der allgemeinen Formel $[MCl_xBr_{6-x}]^{2-}$ ($M = Ir(IV), Os(IV)$; $x = 0, 1, \dots, 6$) [1–3].

Die sieben möglichen Komplexe liegen in abhängigen Gleichgewichten nebeneinander vor und haben im elektrischen Feld unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten. Bei der Hochspannungspapierionophorese erhält man einwandfrei getrennte, etwa äquidistante Zonen unterschiedlicher Färbung.

Bei den Komplexionen $[MCl_2Br_4]^{2-}$, $[MCl_3Br_3]^{2-}$ und $[MCl_4Br_2]^{2-}$ sind cis-trans-Isomere denkbar, die jedoch ionophoretisch nicht zu trennen sind. Ihre Darstellung gelingt durch Ausnutzung der unterschiedlichen trans-Wirkung [4] der Liganden Cl^- und Br^- . Aus den Hexachlorokomplexen und HBr entstehen die trans-Formen, aus den Hexabromokomplexen und HCl die cis-Formen der Komplexe durch gerichteten Ligandenaustausch. Sie werden durch Hochspannungspapierionophorese aus dem Gleichgewichtsgemisch isoliert und nach Elution von den Papierphorogrammen als Rb- oder Cs-Salze gefällt.

Die cis-trans-Isomere unterscheiden sich in der Farbe. Die Absorptionsspektren sind bandenreich und weisen systematische Verschiebungen auf. Die Spektren der Ir-Komplexe stimmen bis auf eine Verschiebung um ca. 6000 cm^{-1} in den längerwelligen Bereich in allen Teilen mit denen der Os-Komplexe überein. Die früher gemessenen [3] wenig charakteristischen Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexionen $[MCl_xBr_{6-x}]^{2-}$ ($x = 2, 3, 4$) ergeben sich durch Überlagerung der Spektren der cis- und trans-Formen.

[1] W. Preetz u. E. Blasius, Z. anorg. allg. Chem. 332, 140 (1964).

[2] E. Blasius u. W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 1 (1965).

[3] E. Blasius u. W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 16 (1965).

[4] F. Basolo u. R. G. Pearson, Progr. inorg. Chemistry 4, 381 (1962).