

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

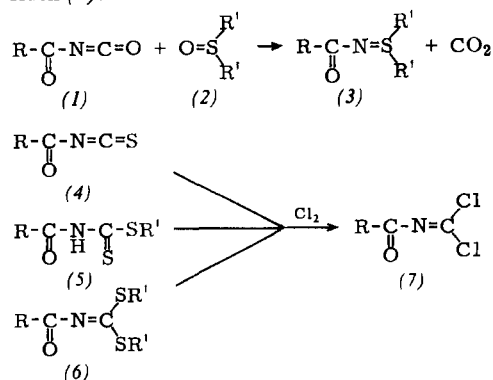
Synthesen und Reaktionen von N-Acylisonitril-Derivaten

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.

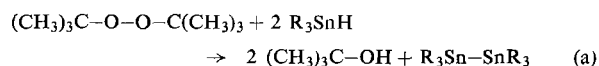
39

Zum induzierten Zerfall von Acyl- und Alkyl-peroxyden

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

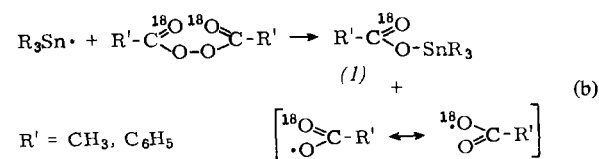
Der radikalische Zerfall von Diacetyl- und Dibenzoyl-peroxyd wird durch Organozinnhydride, z. B. Triäthyl- oder Tributylzinnhydrid, außerordentlich stark induziert [1]. (Angreifendes Agens sind dabei Stannylradikale). Dasselbe gilt für den Zerfall von Dilauroylperoxyd und Perbenzoesäure-tert.-butylester, 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:

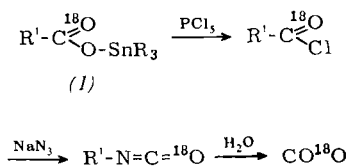


Der weitere Zerfall der tert. Butoxy-Radikale in Aceton und Methylradikale, den andere Radikalfänger nicht ganz verhindern, tritt hier nicht auf. Analog entsteht aus Cumyloxy-Radikalen kein Acetophenon. Lediglich Lauroyloxy-Radikale zerfallen zum Teil in CO_2 und Undecan.

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).