

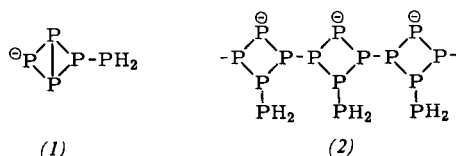
Aussagewert der Worte berücksichtigendes Notationssystem würde helfen, Ballast zu verringern und Beziehungen herzustellen, welche die formal-sprachliche Methode verbirgt.

9

Reaktionen mit Kaliumphosphid

G. Bergerhoff und F. Knoll, Bonn

Während die Alkali-diorganylphosphide zu vielseitigsten Reagentien geworden sind, ist über die Chemie des Grundkörpers KPH_2 trotz seiner Darstellung im Jahre 1906 noch nicht viel bekannt. Bei Oxydationsversuchen sowie Umsetzungen mit Halogeniden finden immer Sekundärreaktionen an der P–H-Bindung statt. Bisher führte nur die Reaktion mit elementarem Phosphor in Dimethylformamid zu reinen Additionsreaktionen, die man als nucleophilen Aufbruch des P_4 -Moleküls verstehen kann. Eine konduktometrische Verfolgung der Reaktion zeigte einige Zwischenstufen an, von denen bisher KP_3H_2 durch Fällung mit Benzol als rotbraune, amorphe Substanz isoliert wurde. Versuche, durch Umsatz mit Alkylhalogeniden zu Alkylphosphanen zu kommen, lieferten immer polymere Produkte unter Lösung von



P–H-Bindungen (Bildung von Triphenylmethan beim Umsatz mit Triphenylmethylchlorid). Während die Lösung von KPH_2 in Dimethylformamid einwandfreie ^{31}P - und 1H -Kernresonanzspektren mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = +255,3$ ppm (85 % H_3PO_4) und $\delta_H = +1,12$ ppm (Tetramethylsilan) und einer Kopplungskonstante von $J_{PH} = 139$ bzw. 136,8 Hz ergab, ist ein Protonenspektrum der komplexen KP_3H_2 -Struktur garnicht und ein Phosphorspektrum nur undeutlich zu messen. Vom Reaktionsverlauf her werden die Strukturen eines monomeren Pentaphosphidions (1) oder eines Polyphosphid-Ions (2) vorgeschlagen. Eine Molekulargewichtsbestimmung stützt den Vorschlag (1). Damit zeigt sich ein Weg, auch durch Abbaureaktionen zu definierten Polyphosphanen zu gelangen.

10

Reaktionen an der N=N-Doppelbindung von Azo-bis-(phosphorsäure)-Derivaten

H. Bock und E. Kinzel, München

Die Unterschiede in den Energieniveaus von orangefarbenen Azodicarbonsäure-Verbindungen und den violetten Azo-bis-(phosphorsäure)-Derivaten [1] betragen bis zu 20 kcal/Mol. Es war daher interessant, das Reaktionsvermögen der beiden Verbindungstypen zu vergleichen.

Während Azo-dicarbonester Hydrochinone glatt und ohne faßbare Zwischenstufen zu Chinonen oxydieren, fielen bei der Umsetzung mit Tetraphenyl-azo-bis-(phosphorsäure) neuartige 1:1-Addukte an, in denen die N=N-Gruppe reduziert ist.

[1] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kroner, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).

11

Polymerisationsauslösung durch Radikalanionen und Dianionen

D. Braun und W. Neumann, Darmstadt

Mono- und Dinatriumaddukte von 1,1-Diphenyläthylen, trans-Stilben und Tetraphenyläthylen lösen in Tetrahydrofuran die Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril aus. Die Dimetallverbindungen von Benzophenon,

Phenyl-biphenylketon, Dibiphenylketon und Benzophenonanil starten ebenfalls die Polymerisation der drei genannten Monomeren, während die entsprechenden Mononatriumaddukte zwar Methylmethacrylat und Acrylnitril, nicht aber Styrol polymerisieren. Die Monometallverbindungen von Azobenzol, p-Dimethylaminoazobenzol, Azoxybenzol und Nitrosobenzol starten nur die Polymerisation von Acrylnitril; die Dimetallverbindungen polymerisieren Methylmethacrylat und Acrylnitril, während Styrol nicht zur Polymerisation angeregt wird. Die mit Radikalanionen ausgelöste Polymerisation verläuft ebenso wie die mit Dianionen nach einem anionischen Mechanismus.

Die in der Literatur [1] beschriebene Polymerisation von Styrol durch Alkalimetallketylen des Benzophenons wird in Wirklichkeit durch die bei der Anlagerung von zwei Natrium-atom an Benzophenon entstehende Dimetallverbindung ausgelöst und verläuft im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur [1] nicht stereospezifisch.

Durch radikalische Polymerisation und Copolymerisation von p-Vinylbenzophenon, p-Vinylbenzophenonanil und p-Vinyl-1,1-diphenyläthylen zugängliche Polymere lassen sich in die entsprechenden Polyradikationen und Polydianionen überführen; sie eignen sich als Ausgangsstoffe für ionische Pfropfcopolymerisationen.

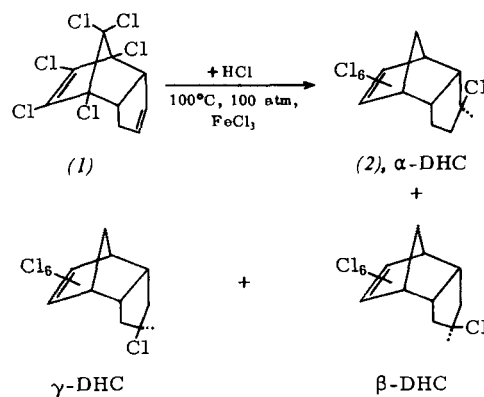
[1] S. Smith, J. Polymer Sci. 38, 259 (1959).

12

Synthese und Struktur von insektiziden Polychlor-endo-methylen-tetrahydroindanen

K. H. Büchel, Birlinghoven

In der Reihe der Cyclodien-Insektizide vom Typ des Heptachlors [1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindens] war bisher über die zahlreichen möglichen Stereoisomeren wenig bekannt. Besonders die isomeren Dihydroverbindungen (2) des Heptachlors schienen von Interesse zu sein, da nach Fortfall der Doppelbindung im fünfgliedrigen Ring deren biologische Epoxydierung zu toxischen Produkten keine Rolle mehr spielen kann.

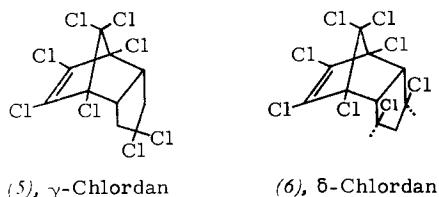
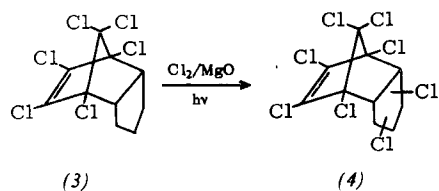


Durch Addition von HCl an (1) unter Druck und in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator erhält man α -, β - und γ -Dihydroheptachlor (DHC) [1], deren Konfigurationen durch unabhängige Synthesen und H–NMR-Spektren bewiesen wurden. Die Addition ist eine Gleichgewichtsreaktion. Durch Variation der Bedingungen (Lösungsmittel, Druck, Temperatur) kann das Mengenverhältnis der Isomeren beeinflusst werden, so daß man z. B. die Synthese nahezu einheitlich zum β -Isomeren leiten kann. α - und γ -DHC lassen sich unter den Bedingungen der HCl-Addition ($FeCl_3$, 100 atm) zu β -DHC isomerisieren. β -Dihydroheptachlor [1] ist ein Insektizid, dessen Wirkungsspektrum mit dem des Chlordans oder des DDT vergleichbar ist und das

[1] K. H. Büchel, A. E. Ginsberg, R. Fischer u. F. Korte, Tetrahedron Letters 1964, 2267.

eine sehr niedrige Toxizität für Warmblütler hat ($LD_{50} > 9000 \text{ mg/kg}$ Maus). Auch für eine chronische Toxizität gibt es keine Hinweise [2].

In der Reihe der Octachlor-endo-methylen-tetrahydroindane (5), (6) (Chlordane) ist die Zahl der möglichen Isomeren noch größer. Bei der Chlorierung des Hexachlor-endo-methylen-tetrahydroindans (3) im UV-Licht erhält man ein kri-



stallines Produkt (4), aus dem durch Chromatographie an Silicagel (n-Hexan) neben β -DHC und β -Chlordan die neuen Isomeren γ -, δ - und ϵ -Chlordan sowie ein Nonachlordan isoliert wurden. Die symmetrischen γ - und δ -Chlordane haben die besten insektiziden Eigenschaften. Die Strukturen aller bekannten Chlordan-Isomere wurden durch unabhängige Synthesen und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

[2] P. L. Chamber, C. G. Hunter, J. Robinson u. D. E. Stevenson, Med. Pharmacol. exp. 12, 289 (1965).

13

Automatische Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Lichtstreuung

H.-J. Cantow, Freiburg

Durch geeignete Kombination von Analogrechengliedern wurde erreicht, daß die reziproke Streuintensität eines gelösten Stoffes, multipliziert mit der optischen Stoffkonstanten und der Konzentration c , gegen die Winkelfunktion $\sin^2 \Theta/2 + \text{const} \cdot c$ synchron mit dem Meßvorgang registriert wird. Der Reziprokwert der Streuintensität wird dabei mit einem Servosystem mit Folgepotentiometer gebildet. Die wegen der Apparategeometrie erforderliche $\sin\Theta$ -Korrektur der Streuintensität wird ebenso wie die Transformierung der Winkelstellung auf $\sin^2 \Theta/2$ über Funktionspotentiometer erreicht, deren Drehung mit der des Beobachtungssystems gekoppelt ist. Aus dem Zimm-Diagramm lassen sich in bekannter Weise das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes, die Molekulardimensionen der gelösten Makromoleküle und die thermodynamischen Lösungsparameter entnehmen. Die automatische Registrierung ist durch die Ausmittlung der Streuintensitäten genauer als die punktweise Rechnung, außerdem mit 12 sec pro Winkelabhängigkeit bei einer Konzentration wesentlich schneller.

Weiterhin wird ein System vorgeschlagen, das – in Θ -Lösungsmitteln mit einer Meßkonzentration – die momentane Aufzeichnung des Molekulargewichtes ohne Kenntnis der Molekulardimensionen und unter Ausschaltung energetischer Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel erlaubt.

Das Verfahren basiert darauf, daß zu der bei einem Winkel gemessenen Streuintensität der Streubetrag elektronisch addiert wird, der an der von Molekülform und -größe unabhängigen Streuung beim Beobachtungswinkel Null fehlt. Unter verschiedenen Ausführungsformen erscheint für mono- und polydisperse statische Knäuel die am günstigsten, bei der alternierend die Streuintensität beim Winkel 45° und die halbe Intensität bei 70° photoelektrisch erfaßt werden. Das

dann nach Aussiebung der Gleichstromkomponente resultierende Wechsellspannungssignal 2 $R_{45}-R_{70}$ liefert die Streuung beim Winkel Null, R_0 . Dabei ist die Messung bei konstanten Winkeln unabhängig von den Moleküldimensionen bei einem Fehler von durchschnittlich $\pm 2\%$ möglich.

Als Lichtquelle ist ein Gaslaser mit 6328 \AA günstig. Mit einem zweiten Lichtstrahl läßt sich auch Δn messen. Eine einfache Schaltung erlaubt dann die direkte Registrierung von R_0/K_c , welches in Θ -Systemen gleich \bar{M}_w ist.

Damit erscheinen sowohl die Verfolgung schnell verlaufender Vorgänge als auch die kontinuierliche Registrierung von Fraktionierungen, z. B. mit der Baker-Williams-Kolonne, möglich. Routinemäßige Molekulargewichtsbestimmungen, u. a. in der Betriebskontrolle, lassen sich ebenfalls sehr rasch ausführen.

14

Untersuchungen zur Ferrocenbildung

H. Cordes, Ludwigshafen

Die vier Vorgänge bei der Bildung von Dicyclopentadienyl-eisen (Ferrocen) aus Eisen(II)-chlorid und Cyclopentadien in Gegenwart von Alkalialkohol, die Herstellung des FeCl_2 , die Umsetzung mit Alkoholat, die Reaktion mit monomerem Cyclopentadien und die Isolierung des Ferrocens, wurden untersucht.

Wasserfreies FeCl_2 bildet sich schnell und quantitativ durch Reduktion von sublimiertem FeCl_3 in einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Chloride ausreichend löslich sind (z. B. in Alkoholen), mit Metallen wie Fe, Zn oder Al in Gegenwart von Säure. Die unerläßliche Säure entsteht oft schon durch partielle Hydrolyse des sehr hygroskopischen FeCl_3 ; dabei werden kleine Mengen Wasser über die unlöslichen Oxyhydrate mit beseitigt. Bei der Umsetzung mit Alkoholat wird zunächst die freie Säure abgestumpft und dann weißes bis hellgraues Fe(II) -methylat gefällt; darüber hinaus müssen zur Erzielung einer guten Ferrocenausbeute mindestens 100% überschüssiges Alkoholat zugesetzt werden. Bei 40 bis 50°C werden bereits wenige Minuten nach Zugabe des monomeren Cyclopentadiens Ferrocenausbeuten von mehr als 80% beobachtet. Derivate des Cyclopentadiens, z. B. Methylcyclopentadien, reagieren langsamer. Bei Verwendung eines wasserlöslichen Lösungsmittels erhält man durch Hydrolyse der Reaktionsmischung, da sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Ferrocens in schwach saurem Wasser löslich sind, ein Rohferrocen mit einer Reinheit von über 95%, besonders dann, wenn mit einem Fe(II) -methylat-Überschuß gearbeitet wird. Durch Umkristallisation, Sublimation oder Wasserdampfdestillation gewinnt man ein analysenreines Produkt.

Die wichtigste Konkurrenzreaktion zur Ferrocenbildung ist die Hydrolyse der Fe-Salze zu Oxyhydraten des Eisens. Wahrscheinlich wegen der extremen Schwerlöslichkeit auch der frisch gefällten Oxyhydrate kann keine Reaktion mehr mit dem Cyclopentadien stattfinden. Daher beeinträchtigen mehr als geringe Mengen Wasser die Ferrocenausbeute sehr und selbst wasserfreie Alkalihydroxyde sind als Basen statt der Alkoholate für die Ferrocenbildung ungeeignet.

15

Zur Deutung der Spektren von Monoamino-p-benzochinonen

S. Dähne, D. Leupold, H. Paul und J. Ranft, Berlin und Leipzig

Das spektroskopische Verhalten vieler zweifach substituierter Chinonfarbstoffe kann, ebenso wie das der Indigoide, durch die Annahme einer Kopplung von je zwei Polymethinstruk-

$$\dots(n+3)\pi\dots \quad (1)$$

$$\text{X}-(\text{CR})_n-\text{X}'$$

X, X' = Elemente der 4., 5. oder 6. Hauptgruppe;
R = beliebige Substituenten; $n = 1, 3, 5, \dots$