

Kettensprengung eintritt. Man erhält COF_2 und, durch Radikalkombination, teilweise und vollständig fluorierte Alkane. Chloralkane, besonders 1,2-Dichlorpropan, lassen sich durch Fluor in der Gasphase in Chlorperfluoralkane überführen. Jedoch deutet auch hier das Auftreten von höher chlorierten Produkten auf eine intermediäre Chlorabspaltung und -wiederanlagerung.

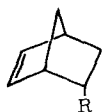
Entscheidend für den Erfolg der elektrochemischen Fluorierung ist die Löslichkeit oder feine Verteilung der Ausgangssubstanz in Fluorwasserstoff. Gasförmige Alkane lassen sich beim Einblasen in den Elektrolyten perfluorieren. Die Carbo-nylgruppe in Säurefluoriden bewirkt eine zur Perfluorierung mit guter Ausbeute ausreichende Löslichkeit in Fluorwasserstoff. Chloralkane sind in Fluorwasserstoff weitgehend unlöslich. Ihre Elektrofluorierung in Suspension führt zum Auftreten einer Reihe nur teilweise fluorierter Verbindungen, da diese bereits vor einer Perfluorierung (unter Erhaltung des Chlorsubstituenten) durch die Elektrolysegase aus dem Reaktionsgemisch getragen werden.

76

Zur optischen Induktion bei Sechsring-Cycloadditionen

J. Sauer und J. Kredel, München

Die optische Induktion bei Sechsring-Cycloadditionen wurde an den Systemen Cyclopentadien (1) und Acrylsäure- oder Fumarsäure(-)-mentylester (2) bzw. (3) untersucht. (1) und (2) liefern in verschiedenen Lösungsmitteln (Triäthylamin, Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan, Aceton, Methylenchlorid, Methanol) Gemische der isomeren Diels-Alder-Addukte (4a) und (5a), die mit LiAlH_4 zu (4b) bzw. (5b) reduziert werden. Das Verhältnis (4a):(5a) ist entsprechend der Person-Skala lösungsmittelabhängig. Abnehmende Temperatur und steigende Polarität des Lösungsmittels begünstigen die Bildung von (4a). Bei -70°C entstehen aus (1) und (2) oder aus (1) und Acrylsäurementylester in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Methylenchlorid in hoher Ausbeute praktisch reines (4a) bzw. (4c) neben 1 % der exo-Isomeren (5a) bzw. (5c) [1]. Die Verbindungen (4b) und (5b) fallen bei 35°C in etwa 8-proz. bzw. 2- bis 6-proz. (Lösungsmittelabhängig!) optischer Reinheit an. Mit fallender Temperatur und in Gegenwart von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ steigt die optische Ausbeute für (4b) bis etwa 70 %; die Menge des Katalysators hat auf das Ausmaß der optischen Induktion keinen Einfluß. In allen untersuchten Fällen entstanden bei reduktiver Aufarbeitung (+)-(4b) bzw. (+)-(5b); eine absolute Konfigurationszuordnung konnte durchgeführt werden.

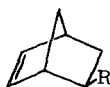


(4a): $\text{R} = \text{CO}_2\text{-Menthyl}$

(b): $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$

(c): $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$

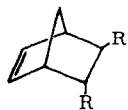
(d): $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}$



(5a): $\text{R} = \text{CO}_2\text{-Menthyl}$

(b): $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$

(c): $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$

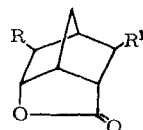


(6a): $\text{R} = \text{CO}_2\text{-Menthyl}$

(b): $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$

(c): $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}$

(d): $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$



(7a): $\text{R} = \text{J}; \text{R}^1 = \text{CO}_2\text{H}$

(b): $\text{R} = \text{J}; \text{R}^1 = \text{CO}_3\text{-t-C}_4\text{H}_9$

(c): $\text{R} = \text{H}; \text{R}^1 = \text{CO}_2\text{H}$

[1] Andere Lewis-Säuren wirken analog ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 , TiCl_4).

Im System (1) + (3) ist der Drehsinn des aus (6a) durch Reduktion erhaltenen Biscarbinols (6b) vom Lösungsmittel abhängig, in dem die Dien-Addition durchgeführt wird. In Methylenchlorid entsteht die linksdrehende Form von (6b), in Aceton, Dioxan sowie in Methylenchlorid in Gegenwart von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ das rechtsdrehende Enantiomere. Das Ausmaß der optischen Induktion ist geringer als bei der Umsetzung von (1) mit (2) und erreicht bei -70°C in Methylenchlorid maximal 45 %. (1 Mol-Äquiv. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Eine absolute Konfigurationsbestimmung der durch Racemat-Trennung erhaltenen reinen Enantiomeren von (6c) und der sich daraus ableitenden reinen optisch aktiven Verbindungen (6b), (6d), (7a) und (7c) gelang auf chemischem Weg nicht [2].

[2] Anmerkung bei der Korrektur: Das linksdrehende Enantiomere von (6c) gehört der gleichen Konfigurationsreihe an wie die linksdrehende Form der Verbindung (4d), deren absolute Konfiguration bekannt ist.

77

Chemie und Stereochemie der Photocycloaddukte von Dichlormaleinsäureimid und -anhydrid an acyclische 1,3-Diene

H.-D. Scharf und F. Korte, Birlinghoven

Dichlormaleinsäureimid und -anhydrid reagieren beim Erhitzen mit 1,3-Dienen in einer Diels-Alder-Reaktion zu 1,2-Dichlor-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäurederivaten. Die gleichen Partner reagieren jedoch bei Belichtung ausschließlich unter 1,2-Cycloaddition zu 3-Alkenyl-1,2-dichlorcyclobutan-1,2-dicarbonsäurederivaten (1).

Bei der Enthalogenierung von (1a) oder (1b), $\text{Z} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{DMF}$ bei 80°C sollten sich die 3-Alkenyl-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureester bilden oder durch



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3 \quad \text{Z} = \text{CO}_2\text{R} \quad \text{Z-Z} = \text{CO-O-CO}, \text{CO-NH-CO}$

thermische Spaltung die 1,3,5-Hexatrien-2,3-dicarbonsäureester. Statt dessen tritt eine Umlagerung zu 4,5-disubstituierten 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäureestern ein. Diese neuartige Bildung von Diels-Alder-Produkten läßt sich auch an den Photoaddukten von cyclischen 1,3-Dienen demonstrieren.

78

Mechanismus der C-Nitrosierung des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln

Hermann Schmid, G. Muhr und P. Riedl, Wien (Österreich)

Die Kinetik der C-Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure zu p-Nitrosophenol in wäßriger Lösung wurde durch Stoppen der Reaktion mit Natronlauge und durch Photometrieren der resultierenden Lösung bei der Wellenlänge maximaler Absorption des p-Nitrosophenols ermittelt. Störungen wurden dadurch ausgeschaltet, daß nur die Anfangsgeschwindigkeiten gemessen wurden. Die Geschwindigkeitsgleichung für die wäßrige Lösung konstanter Ionenstärke lautet:

$$v = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{HNO}_2]$$

(v = Reaktionsgeschwindigkeit)

Die eckig geklammerten Symbole sind die wirklichen Konzentrationen. Die Geschwindigkeit ist bei gleicher Ionenstärke von der Wasserstoffionenkonzentration zwischen 10^{-5} und 0,5 Mol/Liter unabhängig. Der Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten ist der Ionenstärke proportional.

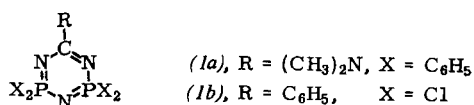
Zugabe von Methanol zur wäßrigen Reaktionslösung vermindert die Geschwindigkeit der Phenolnitrosierung infolge Verbrauchs der salpetrigen Säure zu Methylnitrit. Dieser Befund wurde zur Berechnung des Methylnitrit-Gleichgewichts ausgewertet. Die freie Aktivierungsenthalpie, die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie der C-Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure in wäßriger Lösung wurden bestimmt. Die Diskussion der Aktivierungsgrößen führt zu folgender Formulierung des Aktivierungsvorganges: Phenol, das schon im Grundzustand eine höhere Elektronendichte am C-Atom in der o- und p-Stellung hat, wirkt polarisierend auf die salpetrige Säure, wobei sich das positiv geladene Nitrosylium an das negativ geladene C-Atom des Benzolkerns anlagert. Die Umlagerung des aktivierten Komplexes in das Nitrosophenol erfolgt durch Protonenübergang vom C-Atom mit der Nitrosogruppe zum Hydroxydion. Die Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure in 70-proz. Schwefelsäure, bei der noch keine Oxydation und Sulfonierung des Phenols erfolgt, wurde direkt photometrisch verfolgt. Hier ist das Nitrit-Acidiumion das Nitrosierungsmittel.

79

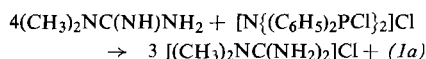
Kohlenstoffhaltige Cyclophosphazene, Derivate eines neuen heterocyclischen Systems

A. Schmidpeter und R. Böhm, München

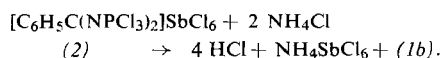
Das 2,2,4,4-Tetraphenyl-6-dimethylamino-2,4-diphosphaz-1,3,5-triazin (1a) entsteht in guter Ausbeute durch Cyclo-



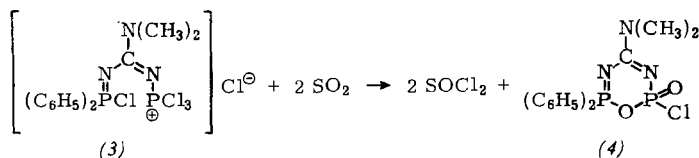
kondensation von N,N-Dimethylguanidin mit P-Chlor-P, P-diphenyl-N-(dichlor-diphenylphosphoranyl)-iminophosphoran:



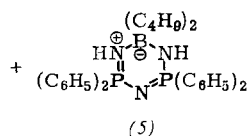
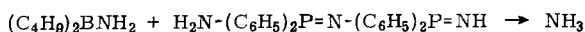
Am Phosphor chlosubstituierte Derivate (1b) sind über Kondensationsprodukte (2) aus Amidinium-hexachloroantimonat und PCl_5 [1] zugänglich. (1b) gleicht in seinen



Eigenschaften dem $(\text{NPCl}_2)_3$; bei 255 °C polymerisiert es unter Abspaltung von Benzonitril.



Die unerwartete Reaktion von (3) mit zwei Mol SO_2 ist durch Bildung des sauerstoffhaltigen Heterocyclus (4) zu erklären.



[1] A. Schmidpeter, K. Düll u. R. Böhm, Angew. Chem. 76, 605 (1964).

Ein Beispiel für einen nicht unmittelbar am Phosphor stattfindenden Ringschluß zu einem „Hetero“cyclophosphazen gibt die Transaminierung von Dibutylboramid mit P-Amino-P,P-diphenyl-N-(diphenylphosphinimidyl)-iminophosphoran.

Sie führt zu einem Derivat des 2-Bora-4,6-diphosphaz-1,3,5-triazins (5), dessen Ringstruktur durch das ^{31}P -NMR-Spektrum belegt wird.

80

Thermische und durch den ^{80m}Br -Kernisomeren-Übergang angeregte Austauschreaktionen im Kristallgitter von Co-, Rh- und Ir-Komplexen

G. B. Schmidt, W. Herr und K. Rössler, Köln

Während in kristallinen Rh- und Ir-Pentamminbromohalogeniden als Folge des ^{80m}Br -Kernisomeren-Übergangs „aktivierte“ Austauschreaktionen auftreten [1], verläuft der thermische Austausch der Br-Atome in diesen Komplexsalzen auch bei 210 °C nur sehr langsam (ca. 8 % Austausch in 24 h für $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$). Dagegen tauscht festes ^{36}Cl - bzw. ^{82}Br -markiertes cis- und trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ zwischen 100 und 170 °C sowie festes trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ zwischen 170 und 300 °C kovalent gegen ionogen gebundene Halogenatome erstaunlich rasch aus. Die drei untersuchten Co-Komplexe zeigen nur geringe Unterschiede in den Austauschgeschwindigkeiten, z. B. ist $t_{1/2} \approx 4$ h bei 150 °C. Für trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ wurde bei 250 °C $t_{1/2} = 13$ h gefunden. Die Aktivierungsenergien dieser Platzwechselreaktionen betragen 30 bis 34 kcal/Mol.

Während eine Vorbestrahlung mit Röntgen- oder ^{60}Co - γ -Strahlen den Austausch beim trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ nicht merklich beeinflußt, steigt beim trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ die Austauschgeschwindigkeit stark mit der Dosis der Vorbestrahlung an; z. B. fällt $t_{1/2}$ bei 150 °C nach Vorbestrahlung mit 150-kV-Röntgenstrahlung (2×10^4 bis 1×10^6 r) auf 60 bzw. 6 min ab [$t_{1/2} = 220$ min für die nicht vorbestrahlte Verbindung]. Röntgenbestrahlung ist etwa 10-mal wirksamer als ^{60}Co - γ -Bestrahlung. Der Austausch erfolgt vermutlich nach einem Sprungmechanismus an Fehlstellen im Kristallgitter.

[1] G. B. Schmidt u. W. Herr, Z. Naturforsch. 18a, 505 (1963).

81

Basische Salze des zweiwertigen Zinns

H. G. v. Schnering und H. Pelshenke, Münster

Fällung in heterogener Lösung, Fällung in homogener Lösung, Halogen- [1] und Zinn-Bestimmung sowie chemische und röntgenographische Charakterisierung von basischen Chloriden und Bromiden des zweiwertigen Zinns ergaben, daß folgende Verbindungen existieren:

$\text{Sn}_9\text{Cl}_4\text{O}_7 = 2 \text{SnCl}_2 \cdot 7 \text{SnO}$ (1): blaßgelbe mikrokristalline Verbindung; isotyp mit (3); die Verbindung ist das Primärprodukt bei der Hydrolyse von SnCl_2 -Lösungen; in Lösung wandelt sie sich stets vollständig in die Verbindung (2) um, aus der man (1) durch Erhitzen auf 230 °C (Vakuum) zurück-erhalten kann; bei 525 °C zerfällt (1) endotherm in SnO und SnCl_2 .

$\text{Sn}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_3\text{O} = 3 \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{SnO}$ (2): farblose sechseckige Platten; in feuchter Form lichtempfindlich; die Verbindung ist in sauren Lösungen wahrscheinlich die einzige stabile basische Chlorverbindung des zweiwertigen Zinns; bei 230 °C zerfällt sie endotherm in SnCl_2 und (1). $\text{Sn}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_3\text{O}$ kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit $a = 10,032$ Å und $c = 44,092$ Å; Raumgruppe D_{3d}^5 ; die Bestimmung der komplizierten Struktur ist noch nicht abgeschlossen.

$\text{Sn}_9\text{Br}_4\text{O}_7$ (3): gelb, meist mikrokristallin aber auch in Form sechseckiger Blättchen; die Verbindungen (3) und (1) sind

[1] Vgl. H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959).