

Quecksilber(II)-chlorid und -bromid bilden in ätherischen oder benzolischen Lösungen bei Zusatz von Monomethylamin die Verbindungen $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_3$ und $\text{HgX}_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die bei Zusatz des Amins anfallenden unlöslichen Produkte lassen sich durch Behandlung mit dem Lösungsmittel oder mit einer Lösung des Quecksilber(II)-Salzes in die stabilen reinen Verbindungen $\text{HgX}_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ umwandeln. Auch beim thermischen Abbau geben die Verbindungen des Typs $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_3$ Amin ab, während die 1:1-Verbindungen unzersetzt sublimieren. An Einkristallen der Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ wurden die Gitterkonstanten der monoklinen, vier Formeleinheiten enthaltenden Elementarzelle bestimmt zu: $a = 15,05 \text{ \AA}$; $b = 5,81 \text{ \AA}$; $c = 5,72 \text{ \AA}$; $\beta = 97^\circ$; Dimethylamin bildet in benzolischen Lösungen die 1:2-Verbindungen, in Äther nur die 1:1-Verbindungen.

Trimethylamin bildet unter gleichen Bedingungen die Addukte $3\text{HgX}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, die HgX_2 einlagern können. Tageslicht oder UV-Strahlung zersetzt diese Addukte unter Bildung von Quecksilber(I)-Verbindungen.

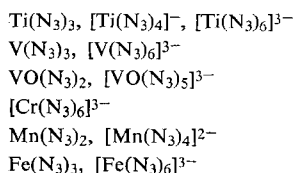
Die primären aliphatischen Amine (Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Amylamin) bilden je nach verwendetem Lösungsmittel neben 1:1- und 1:2-Addukten die Substitutionsprodukte $\text{Hg}_3(\text{RN})_2\text{X}_2$. [VB 959]

Koordinationschemische Umsetzungen in wasserfreiem Acetonitril

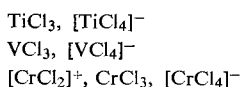
V. Gutmann, Wien (Österreich)

GDCh-Ortsverband Bonn, am 20. Juli 1965

Wasserfreie Perchlorate, Tetrafluoroborate, Hexafluoroantimonate und Hexachloroantimonate von Ti^{3+} , V^{3+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} und Fe^{3+} wurden in wasserfreiem Acetonitril allmählich mit Chlorid- oder Azid-Ionen versetzt. Die Bildung der Koordinationsformen wurde spektrophotometrisch, potentiometrisch (Silber/Silberazid-Elektrode) und konduktometrisch verfolgt. Bei den Aziden ließen sich folgende Koordinationsformen nachweisen:



Dagegen entstanden mit Chlorid-Ionen maximal Tetra-chlorokomplexe:

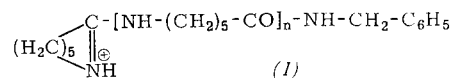


Die Komplexbildung von SbCl_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , BBr_3 , AlBr_3 , GaBr_3 und BF_3 mit trans-Azobenzol, p-Dimethylaminoazobenzol und p-Methoxyazobenzol in Acetonitril wurde spektrophotometrisch untersucht. Die Gleichgewichtskonstanten wurden ermittelt und die Gültigkeit der Hammett-Beziehung gezeigt. Einige Komplexe konnten isoliert werden. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung erlaubten die Festlegung der $-\text{N}=\text{N}-$ Valenzschwingung in Azobenzolderivaten. [VB 954]

GDCh-Ortsverband Marl, am 16. Juni 1965

Höhere lineare Oligomere (bis zu 14 Monomereinheiten in der Kette) der ϵ -Aminocapronsäure sowie Derivate dieser Verbindungen mit geschützter Amino- oder Carboxylgruppe wurden über die Carbobenzoxy-oligoamid-benzylester mit Hilfe der konventionellen Phosphitmethode [2] und zum Teil am polymeren Träger [3] synthetisiert. Cyclische Oligomere (bis zu acht Monomereinheiten im Ring) erhielten wir durch Cyclisierung nach der Phosphitmethode [2]. Die Trennung linearer Oligomere mit bis zu sieben Monomereinheiten gelang durch Dünnschichtelektrophorese und die Trennung cyclischer Oligomere mit bis zu acht Monomereinheiten durch Dünnschichtchromatographie mit n-Butanol/Eisessig/Ammoniak (1:4)/Wasser (6:1:1:2) oder mit Essigester/Aceton/Wasser (10:10:2).

Oligomere mit N-terminalen Amidiniumgruppen (1) lösen bei Abwesenheit von Wasser die kationische Lactampolymerisation auch dann nicht aus, wenn man sie mit dem Monomeren einige Stunden auf 250°C erhitzt. Demnach trägt die von Schlack [4] gefundene Bildung endständiger Amidiniumgruppen bei der Lactampolymerisation nicht zum normalen Kettenwachstum [5], sondern zum Kettenabbruch bei. Bei höheren Lactamen, z.B. Capryl- oder Laurin-lactam ist die Bildung solcher Amidinringe unterdrückt, da diese 9 oder 13 Ringglieder haben müßten.



[VB 945]

Einfluß von Neutralsalzen auf die Wasserstoffionen-Aktivität

K. Schwabe, Dresden

GDCh-Ortsverband Saar, am 16. Juli 1965 in Saarbrücken

Durch vergleichende potentiometrische, polarographische und spektralphotometrische Messungen des pH-Wertes in verdünnten starken Säuren und Basen konnte nachgewiesen werden, daß der Zusatz von Neutralsalzen in hoher Konzentration eine echte, z.T. sehr beträchtliche Aciditätsänderung herbeiführt. Die potentiometrische Bestimmung des konventionellen pH-Wertes erfolgte mit der Wasserstoff- und Glaselektrode. Durch gleichzeitige Messung der pW_H - und pH -Werte [6] konnte gezeigt werden, daß die z.T. mehr als 2 pH-Einheiten betragende Verschiebung durch eine Veränderung des Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions hervorgerufen wird, daß dagegen die Konzentration der Wasserstoffionen konstant bleibt. Bei gleichem Anion wächst die pH-Verschiebung nach niederen Werten mit abnehmendem Radius des Kations und kann bei sehr großen Kationen, z.B. bei quaternären Ammoniumionen, in eine Zunahme des pH-Wertes übergehen. Bei gleichem Kation findet eine um so stärkere Verschiebung zu großen pH-Werten statt, je kleiner der Radius des Anions ist. Salze mit großen, nicht hydratisierten Kat-

[1] Mitbearbeitet von D. Essig, I. Rothe u. H. Schneider.

[2] M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 75, 122 (1964).

[3] R. B. Merrifield, J. Amer. chem. Soc. 85, 2149 (1963).

[4] P. Schlack, Z. ges. Textilind. 1963, 1052; Vortrag, Chemiefasersymposium, Berlin, 30. März 1965.

[5] M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 54, 183 (1962).

[6] $\text{pW}_\text{H} = -\log m_{\text{W}^+} f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}$; $\text{pH} = -\log m_{\text{H}^+} f_{\text{H}^+}$; $f_{\text{H}^+}, f_{\text{Cl}^-} =$ Aktivitätskoeffizient der H^+ - bzw. Cl^- -Ionen; f_{H^+} = mittlerer Aktivitätskoeffizient.

ionen und Anionen, etwa NH_4CNS , geben selbst bei sehr hohen Konzentrationen ($> 20 \text{ Mol/kg}$) eine sehr geringe pH-Änderung. Die Abnahme des pH-Wertes von Säuren ist meistens der Salzkonzentration (Mol/kg) proportional. Das gilt bei manchen Kationen, z.B. Li^+ , auch für die pH-Abnahme bei Alkalihydroxyd-Lösungen; in anderen Fällen, z.B. bei Natriumsalzen, durchläuft der pH-Wert von NaOH bei wachsendem Salzzusatz ein Minimum.

Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten von H^+ bzw. OH^- durch die elektrostatische Wechselwirkung der wegen des raschen Austausches mit H_2O -Molekeln über das gesamte Lösungsmittel homogen verteilten Ladung der H^+ - und OH^- -Ionen mit den Kationen und Anionen des Salzes hervorgerufen wird. Nimmt man weiter an, daß die Wechselwirkung um so größer ist, je mehr H_2O -Molekeln sich durch Hydratation in großer Nähe der Ionen des Salzes aufhalten, so kann

man eine Beziehung für die freie Überschußenthalpie des H^+ -Ions aufstellen, die mindestens für die Abnahme des pH-Wertes in Säuren die experimentell gefundenen Gradienten $\Delta\text{pH}/\Delta m_{\text{Salz}}$ [7] ergibt.

Daneben kann die Inanspruchnahme von Wasser für die Hydratation des Salzes und die dadurch bedingte Zunahme der H^+ -Konzentration in dem „quasi-eutektischen“ System sowie die (experimentell bestimmte) Abnahme des Produktes $m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-}$ [8] bei hohen Salzkonzentrationen eine Rolle spielen. Es ließ sich zeigen, daß die Kinetik der Diazotisierung und der anodischen Auflösung von Fe und Co von der H^+ -Aktivität abhängt, dagegen die der kathodischen H^+ -Entladung von der H^+ -Konzentration.

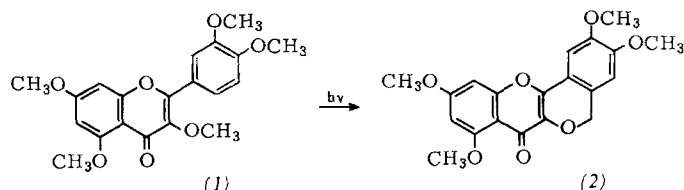
[VB 953]

[7] Δm_{Salz} = Änderung der Salz(kilo)molarität.

[8] m_{H^+} , m_{OH^-} = Kilomolarität der H^+ - bzw. OH^- -Ionen.

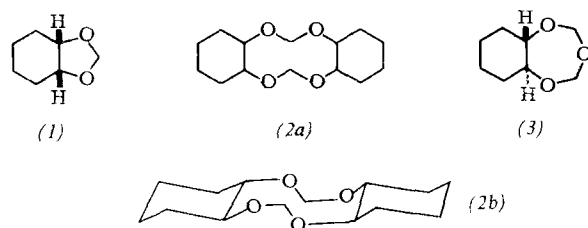
RUNDSCHAU

Eine photooxidative Cyclisierung von Quercetinpentamethyläther (1) beobachteten A. C. Weiss jr. und J. Corse. Beim Belichten einer O_2 -freien methanolischen Lösung von (1) unter N_2 mit Licht von $350 \text{ m}\mu$ (40 Std.) entstand mit 31 % Ausbeute eine gelbe Verbindung, $\text{Fp} = 209\text{--}210^\circ\text{C}$, die auf Grund von NMR-Spektrum und chemischem Verhalten als 2.3.8.10-Tetramethoxy-7-oxo[2]benzopyrano[4,3-b][1]benzopyran (2) erkannt wurde. Diese Reaktion ist das erste



Beispiel einer photooxidativen Cyclisierung einer Alkoxygruppe mit einem aromatischen Kern. Dieser Cyclisierungstyp könnte möglicherweise bei der Bildung einiger „ungewöhnlicher“ Flavonoide vorliegen. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2068 (1965) / -Ma. [Rd 353]

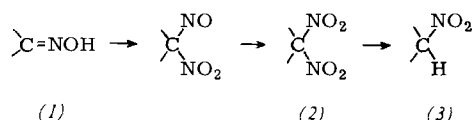
Die Reaktion von cis- und trans-1,2-Cyclohexan-diolen mit Dihalogenmethanen untersuchten J. S. Brimacombe, A. B. Foster, B. D. Jones und J. J. Willard. Bei Raumtemperatur liefert die cis-Verbindung mit CH_2Br_2 oder CH_2Cl_2 in Dimethylformamid, das suspendiertes NaH enthält, als Hauptprodukt cis-Cyclohexa-1,3-dioxolan (1), das auch bei der sauer katalysierten Reaktion entsteht, ferner 4,5:9,10-Bis-cyclohexa-1,3,6,8-tetraoxacyclodecan (2a), $\text{Fp} = 142\text{--}143^\circ\text{C}$, Ausbeute $\approx 2\%$. (2a) ist ein neues Ringsystem und liegt als



cis,syn,cis- oder cis,anti,cis-Verbindung vor. Das trans-Diol gibt analog vorwiegend trans-Cyclohexa-1,3-dioxolan, $\text{Kp} = 50\text{--}51^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, daneben wenig trans-Cyclohexa-1,3,5-trioxepan (3) und ein Tetraoxacyclodecan (2b), $\text{Fp} = 166$ bis $167,5^\circ\text{C}$, das vermutlich die stabile trans,syn,trans-Struktur hat. / Chem. Commun. 1965, 174 / -Ma. [Rd 345]

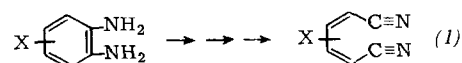
Die Oxidation von Wolfram bei 1400 bis 3150°K verfolgten P. O. Schissel und O. C. Trulson mit Hilfe eines Massenspektrometers. Die Hauptprodukte der Oxidation sind W_3O_9 , W_2O_6 , WO_3 und WO_2 in einem vom Sauerstoffdruck und der Temperatur der Metalloberfläche abhängigen Mengenverhältnis. Die Beobachtungen lassen sich durch ein Reaktionsschema deuten, in dem zwei verschieden fest an die Oberfläche gebundene Sauerstoffspezies vorkommen. / J. chem. Physics 43, 737 (1965) / -Hz. [Rd 397]

Eine neue Methode zur Synthese von Nitrosteroiden geben J. R. Bull, E. R. H. Jones und G. D. Meakins an. Nitrierung der Oxime (1) mit rauchender HNO_3 und anschließende Oxidation der Pseudonitrile mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ lieferte gem-Dinitroverbindungen (2), die bei vorsichtiger Hydrierung in Mononitroverbindungen (3) übergehen. Bei den 4,4-, 6,6- und 17,17-Dinitroverbindungen wurde die α -Nitro-Gruppe selektiv entfernt. Die 3-Dinitroverbindung lieferte die α - und



β -Mononitroverbindung. Die Reduktion des 7,7-Derivats gab die 7α -Mononitroverbindung. Bei den Mononitroverbindungen ist das Äquatorialisomere das beständigere Epimere. Die relativen Stabilitäten (äquatorial/axial) hängen von der Stellung ab. / J. chem. Soc. (London) 1965, 2601 / -Ma. [Rd 354]

Die Bildung von cis,cis-1,4-Dicyanbuta-1,3-dienen (1) beobachteten K. Nakagawa und H. Onoue bei der Oxidation von o-Phenylendiaminen mit Nickelperoxyd bei Raumtemperatur in Benzol oder Äther. Die cis,cis-Konfiguration wurde auf Grund von Fixpunkt, UV-, IR- und NMR-Spektrum angenommen. Der dienophile Charakter von cis,cis-1,4-Dicyanbuta-1,3-dien ergab sich aus der Bildung des Diels-Alder-Addukts mit Cyclopentadien. Beispiele: o-Phenylendiamin \rightarrow 1,4-Dicyanbuta-1,3-dien, (1), $\text{X} = \text{H}$, $\text{Fp} = 128\text{--}129^\circ\text{C}$, 14,2%; (1), $\text{X} = 3\text{-Methyl}$, $\text{Fp} = 70,5\text{--}71^\circ\text{C}$,



8,2%; (1), $\text{X} = 4\text{-Methoxy}$, $\text{Fp} = 116\text{--}117^\circ\text{C}$, 11,6%; 1,2-Diaminonaphthalin \rightarrow 1-Cyan-2-(2-cyanäthylen)-benzol, $\text{Fp} = 70\text{--}70,5^\circ\text{C}$, 25,8%. / Tetrahedron Letters 1965, 1433 / -Ma. [Rd 355]