

[3] Das ESR-Spektrum wurde von Prof. R. O. C. Norman und Mr. B. C. Gilbert, University of York (England), aufgenommen (Varian V 4502, 12"-Magnet, 100-kHz-Modulation, Konzentration des Salzes: 5×10^{-3} M).

[4] R. F. Homer u. T. E. Tomlinson, Nature (London) 184, 2012 (1959); R. F. Homer, G. C. Mees u. T. E. Tomlinson, J. Sci. Food Agric. 11, 309 (1960).

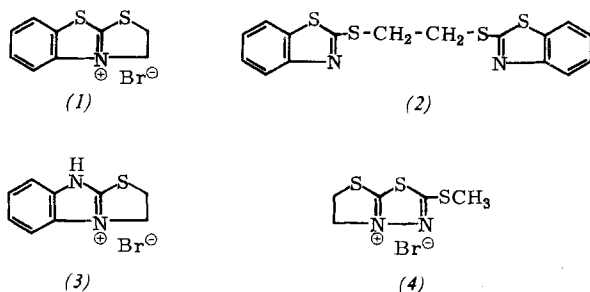
Synthese neuer heterocyclischer Thiazolo-Derivate

Von Doz. Dr. B. Stanovnik und Prof. Dr. M. Tišler

Institut für Organische Chemie
der Universität Ljubljana (Jugoslawien)

Durch Umsetzung heterocyclischer Verbindungen, die eine Thioamid-Gruppe als Bestandteil des Ringes enthalten^[1], mit 1,2-Dibromäthan, konnten wir heterocyclische Systeme synthetisieren, die unseres Wissens bisher nicht bekannt waren.

Wenn man Benzothiazolin-2-thion, 1,2-Dibromäthan und K_2CO_3 im Molverhältnis 1:1:1 in N,N-Dimethylformamid bei Zimmertemperatur 24 Stunden reagieren läßt, erhält man mit 47 % Ausbeute 2,3-Dihydrothiazolo[2,3-b]benzothiazolium-bromid (1), Fp = 255–257°C (aus N,N-Dimethylformamid). Bei erhöhter Temperatur (50°C) entsteht nicht mehr diese Verbindung, sondern man erhält mit 42 % Ausbeute die Verbindung (2), Fp = 150°C (aus Äthanol).



Auf gleiche Weise wie (1) konnte aus Benzimidazolin-2-thion mit 43 % Ausbeute das 2,3-Dihydrothiazolo[2,3-b]benzimidazolium-bromid (3) erhalten werden (Fp = 220–222°C, aus Äthanol). Aus 2-Methylthio-1,3,4-thiadiazolin-5-thion entstand das 2-Methylthio-5,6-dihydrothiazolo[2,3-b]-1,3,4-thiadiazol-4-ium-bromid (4) mit 33 % Ausbeute, Fp = 225°C (aus der Schmelze scheiden sich wieder Kristalle ab, die dann bei 280°C schmelzen).

Die Strukturen der Verbindungen (1), (3) und (4) folgen aus der Elementaranalyse und den IR-Spektren. Die Verbindungen sind wasserlöslich, geben nach Zusatz von $AgNO_3$ sofort einen Niederschlag von $AgBr$, und die Jodazid-Reaktion^[2] ist negativ.

Eingegangen am 18. April 1966 [Z 213]

[1] B. Stanovnik u. M. Tišler, Analytic. Biochem. 9, 68 (1964); Arzneimittelforsch. 14, 1004 (1964); Croat. chem. Acta 36, 81 (1964); 37, 17 (1965); A. Pollak u. M. Tišler, Mh. Chem. 96, 642 (1965).

[2] F. Feigl: Spot Tests, Organic Applications. Elsevier, Amsterdam 1954, Bd. 2, S. 198.

Anorganische Redox-Ionenaustauscher^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. B. Sansoni^[2], Dipl.-Chem. R. Winkler und Prof. Dr. K. Starke

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Redox-Ionenaustauscher sind durch Beladen handelsüblicher Ionenaustauscher mit Redox-Ionen zugänglich. Bisher sind nur organische Austauscherharze für diesen Zweck verwendet worden. Anorganische Ionenaustauscher sind jedoch

thermisch und strahlenchemisch beständiger und werden nicht irreversibel oxidiert. Daher haben wir jetzt anorganische Redox-Ionenaustauscher hergestellt und untersucht^[3]. Als Gerüst dienten synthetische Zirkonoxidhydrat- und Zirkonphosphat-Gele (BioRad HZO-1 bzw. ZP-1, Körner der Siebzahl 50–100 mesh). Silicatische Ionenaustauscher sind wegen ihrer geringeren Beständigkeit gegen Säuren und Basen meist weniger geeignet.

Anorganische Redox-Ionenaustauscher erhält man durch Beladung von Zirkonoxidhydrat-Gel mit wässrigen Lösungen von Phosphit, Dithionit, Thiosulfat, Sulfat, Dichromat, Permanganat und Oxalat oder aus Zirkonphosphat-Gel mit Hydrazinium-, Hydroxylammonium-, Eisen(II oder III)- und Cer(III oder IV)-Ionen (Tabelle).

Ion	Beladungslösung		Kapa- zität [a] [mVal/g]	Zeit [min]	
	Kon- zen- tration	pH		halbe	ganze Beladung
a) Zirkonoxidhydrat-Gel					
Dithionit	1 N	7	0,8	1,5	70
Phosphit	1 N	6,2	1,2	2,5	90
Sulfit	1 N	9,4	1,4	2,5	120
Thiosulfat	1 N	6,2	0,75	0,5	35
Dichromat	0,1 N	3,9	0,97	9	480
	0,8 N	3,7	2,5	—	—
Permanganat	0,1 N	6,3	0,36	1,0	12
Oxalat	1 N	6,2	1,4	3	120
b) Zirkonphosphat-Gel					
Hydrazinium	1 N	3,9	1,6	0,2	4
Hydroxyl- ammonium	1 N	2,8	1,1	0,2	4
Eisen(II)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,06	0,5	2
	1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,13	0,5	2
Eisen(III)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,78	15	420
	1 N	1 N H ₂ SO ₄	2,1	60	600
Cer(III)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,06	0,5	2
Cer(IV)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,87	40	1800

[a] 0,5 g Austauscher wurden mit 50 ml Beladungslösung bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt und die gebundenen Ionen radiometrisch oder oxidimetrisch bestimmt.

Zirkonoxidhydrat-Gel ist ein amphoterer und nur wenig dissoziierter, Zirkonphosphat-Gel ein schwach saurer, bifunktionaler Ionenaustauscher.

Gelegentlich reagieren Zirkon- und Phosphat-Ionen des Gerüsts irreversibel mit Ionen der Beladungslösung. Daher hängen die gefundenen Austauschkapazitäten stärker von den Versuchsbedingungen ab als bei organischen Ionenaustauschern. — Zum Beispiel zeigt Zirkonoxidhydrat-Gel für Chromat und Dichromat eine starke pH-Abhängigkeit der Kapazität. Bei pH = 1 beträgt die Kapazität 1,4 mVal/g, bei pH = 10,5 jedoch nur 0,15 mVal/g. — Zirkonphosphat-Gel hat für Hydrazinium-Ionen bei pH = 7,5 die Kapazität 7,5 mVal/g und für Hydroxylammonium-Ionen bei pH = 5,5 eine Kapazität von etwa 5 mVal/g.

Hohe Kapazitäten und auch der zeitliche Verlauf der Beladungsreaktion sprechen bei Eisen(III)-Zirkonphosphat für eine Fällungsreaktion am Zirkonphosphat-Gerüst und bei Oxalat-Zirkonoxidhydrat für eine Komplexbildung mit dem Zirkonoxidhydrat-Gerüst. Letzteres trifft vermutlich auch für Hydrazinium- und Hydroxylammonium-Ionen an Zirkonphosphat zu.

Sehr starke Oxidationsmittel greifen organische Ionenaustauscherharze an. Daher sind Cer(IV)-Zirkonphosphat und Permanganat- sowie Dichromat-Zirkonoxidhydrat die ersten Beispiele für stabile Redoxaustauscher mit extrem hohem Redoxpotential.

Eingegangen am 28. April 1966 [Z 221]

[1] XIII. Mitteilung über Redoxaustauscher. — XII. Mitteilung: B. Sansoni u. O. Sigmund, Angew. Chem. 74, 695 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 554 (1962). — Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung (Förderungsvorhaben St. Sch. 161) gefördert.

[2] Jetzige Anschrift: Radiochemisch-analytische Abteilung des Instituts für Strahlenschutz der Gesellschaft für Strahlenforschung mbH., 8042 Neuherberg bei München.

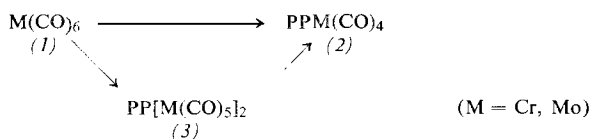
[3] R. Winkler, beabsichtigte Dissertation, Universität Marburg, 1966.

Zweikernkomplexe des Chroms und Molybdäns mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan als Brückenligand [1]

Von Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Prinz,
cand. chem. E. Bundschuh und cand. chem. K. Deckelmann

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Die Hexacarbonyle des Chroms und Molybdäns (1) reagieren mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan (=PP) zu Chelatkomplexen (2), in denen beide Phosphoratome des Diphosphins koordinativ an das gleiche Zentralatom gebunden sind [2]. Nach den Ergebnissen kinetischer Untersuchungen [3] verlaufen diese Substitutionsreaktionen nach einem S_N1 -Dissoziationsmechanismus. Setzt man jedoch (1) mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan im Molverhältnis 2:1 unter schonenden Bedingungen um, so entstehen Zweikernkomplexe (3), in denen das Diphosphin als Brückenligand fungiert und zwei bei der Dissoziation von (1) primär gebildete $M(CO)_5$ -Teilchen verknüpft. Die Ausbeute von (3) für $M = Cr$ beträgt nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden in siedendem Dioxan 55 %, diejenige von (3) für $M = Mo$ nach 4-stündigem Erhitzen in einem 1:1-Gemisch von Dioxan/Tetrahydrofuran 63 %. Die Reinigung von (3) von den als Nebenprodukt entstehenden Verbindungen (2) gelingt durch Chromatographie an neutralem Al_2O_3 und Umkristallisation aus Toluol. (3), $M = Cr$, bildet blaßgelbe Nadeln ($F_p = 200-201^\circ C$) und (3), $M = Mo$, farblose Kristalle ($F_p = 192-194^\circ C$).



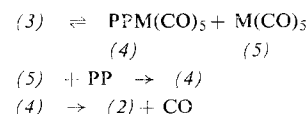
Der Strukturbeweis für (3) gründet sich auf Elementaranalysen, Molgewichtsbestimmungen (in $CHCl_3$ und C_6H_6) und IR-Spektren. Die ν_{CO} -Banden von (3) für $M = Cr$ liegen bei 2065, 1984, 1943 und 1933 cm^{-1} , diejenigen von (3) für $M = Mo$ bei 2073, 1990, 1952 und 1939 cm^{-1} (in CCl_4).

Die Zweikernkomplexe (3) reagieren mit weiterem 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan zu den Chelatverbindungen (2). Die Kinetik dieser Umsetzungen läßt sich an Hand der IR-Spektren verfolgen. Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl in Toluol als auch in Dioxan in erster Ordnung von der

	Molverhältnis $PP[M(CO)_5]_2:PP$	Solvens	Temp. [$^\circ C$]	$10^4 \times k_1$ [sec^{-1}]
$M = Cr$	1:2	Toluol	110,7	1,08
	1:10	Toluol	110,7	1,17
	1:20	Toluol	110,7	1,05
$M = Mo$	1:2	Toluol	110,7	5,58
	1:10	Toluol	110,7	5,42
	1:20	Toluol	110,7	5,81
$M = Mo$	1:2	Dioxan	101,2	2,14
	1:20	Dioxan	101,2	2,23
	1:40	Dioxan	101,2	2,16

Konzentration an (3) abhängt und unabhängig von der Konzentration an Diphosphin ist.

Daraus folgt für diese Substitutionsreaktionen ebenfalls ein S_N1 -Mechanismus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte in der Spaltung einer Metall-Phosphor-Bindung bestehen. Das koordinativ ungesättigte Teilchen (5) reagiert mit dem Diphosphin in einem zweiten, schnellen Schritt zur Zwischenverbindung (4), die unter CO-Abspaltung den Chelatkomplex ergibt.



Eingegangen am 12. Mai 1966 [Z 230]

[1] 4. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen. — 3. Mitteilung: H. Werner u. R. Prinz, Chem. Ber., im Druck.

[2] J. Chatt u. H. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4980; F. Zingales u. F. Canziani, Gazz. chim. ital. 92, 343 (1962).

[3] H. Werner u. R. Prinz, Angew. Chem. 77, 1041 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 994 (1965); H. Werner, J. organomet. Chemistry 5, 100 (1966).

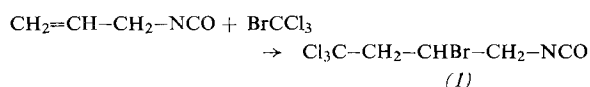
Radikalische Anlagerung von Bromtrichlormethan an Allylisocyanat

Von Dr. W. J. Farrissey jr., F. P. Recchia und
Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories,
North Haven, Connecticut (USA)

Radikalreaktionen mit Allylisocyanat waren bisher nicht bekannt. Wir fanden, daß sich Bromtrichlormethan in Gegenwart von Azodiisobuttersäurenitril (AIBN) an die $C=C$ -Doppelbindung addiert, unter Bildung von 2-Brom-4,4,4-trichlorbutyl-isocyanat (1).

Man erhitzt eine Lösung von 20 g Allylisocyanat und 1 g AIBN in 200 g $BrCCl_3$ 3 Std. auf dem Dampfbad unter Rückfluß. Überschüssiges $BrCCl_3$ wird abgedampft, und zurück bleibt (1), das man bei $92-94^\circ C/0,5$ Torr destilliert. Ausbeute: 80 %, farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,5269$.



Das NMR-Spektrum [1] von (1) enthält zwei Dubletts bei 3,38 und 3,83 ppm (2 CH_2 -Gruppen) und ein aus fünf Banden bestehendes Multipllett bei 4,45 ppm (CH-Gruppe).

Mit Methanol reagiert (1) zum Urethan ($F_p = 64-65,5^\circ C$), mit p-Toluolsulfonamid in siedendem Toluol zum Harnstoff-Derivat ($F_p = 185-186^\circ C$).

Verwendet man bei der Synthese von (1) nur stöchiometrische Mengen $BrCCl_3$ oder weniger, so sinkt die Ausbeute, und der nicht destillierbare Teil des Produktgemisches wird größer. Vermutlich tritt Telomerisierung ein, da die Isocyanat-Gruppen erhalten bleiben.

Mit CCl_4 in Gegenwart von AIBN oder Benzoylperoxid reagiert Allylisocyanat an der Isocyanat-Gruppe.

Eingegangen am 26. April 1966 [Z 229]

[1] Gerät: Varian A-60. Lösung in $CHCl_3$ mit $Si(CH_3)_4$ als innerem Standard.