

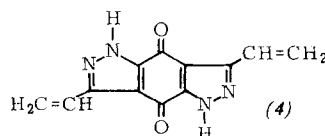
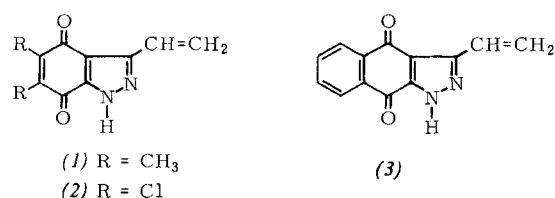
Die nach der HMO-Methode abgeschätzten pK-Werte stehen mit den gemessenen in guter linearer Korrelation.

[*] Prof. Dr. O. E. Polansky
Lehrkanzel für Theoretische Organische Chemie
an der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich) und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 32-34

Über Vinyl-pyrazolochinone

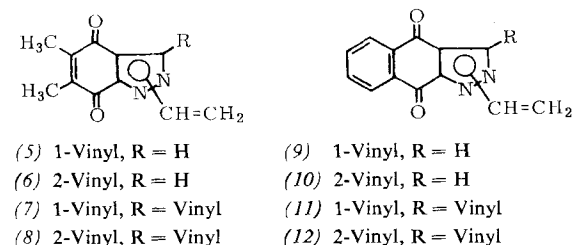
Von G. Manecke, G. Ramlow (Vortr.), W. Storck und
W. Hübner^[*]

Während vinylsubstituierte Chinone bisher nur schwer zugänglich waren, ließen sich die Vinyl-pyrazolochinone (1)–(4) auf einfache Weise durch 1,3-dipolare Addition des Diazoalkens Vinylldiazomethan an Chinone erhalten.



Bis auf die Dichlorverbindung (2), deren Redoxpotential zu hoch liegt und die deshalb ihre Polymerisation selbst inhibiert, sind alle Verbindungen polymerisationsfähig. Wird (2) in das Hydrochinondiacetat umgewandelt, läßt es sich ebenfalls polymerisieren.

Bei Alkylierungen am Pyrazolring entstehen Isomerenmische, die säulenchromatographisch getrennt wurden. Man erhält bevorzugt das N¹-Isomere. Tragen die Pyrazolochinone in 3-Stellung keine Vinylgruppe, sondern H, so entsteht das N²-Isomere in größerer Ausbeute. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Größe des eintretenden Substituenten in der Reihenfolge CH₃ < CH=CH₂ < (CH₂)_nSO₃H. Bei der Sulfalkylierung der 3-Vinyl-pyrazolochinone sind die sterischen Einflüsse so groß, daß nur noch die N¹-Isomeren entstehen. Die Methylisomeren erhält man durch Methylierung mit Dimethylsulfat, N-Vinyl-pyrazolochinone entstehen bei der quecksilberacetat-katalysierten Umsetzung mit Vinylacetat, und sulfalkylierte wasserlösliche Pyrazolochinone bilden sich bei der Umsetzung der N-Alkali-Salze mit Sultonen. Mit Vinylacetat wurden die N-Vinyl-pyrazolochinone (5) bis (12) dargestellt.



Nur die N-Vinylgruppen der Pyrazolonaphthochinone (9)–(12) waren polymerisationsfähig. Die N-Vinyl-pyrazolochinone konnten – auch als Derivate der entsprechenden Hydrochinone – nicht polymerisiert werden. Dagegen gelang es sehr leicht, die 5,6-Epoxyderivate der Verbindungen (5)–(8) zu polymerisieren.

Da mit Kaliumjodid in Eisessig/Wasser auch die polymeren Epoxyverbindungen wieder in die Chinone überführt werden können, ließen sich auf diesem Wege Redoxpolymere herstellen.

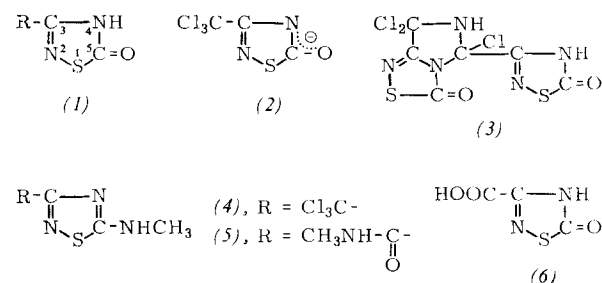
[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dipl.-Chem. G. Ramlow,
Dr. W. Storck und Dipl.-Chem. W. Hübner
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Beitrag zur Chemie substituierter Δ²-1,2,4-Thiadiazolin-5-one

Von R. F. W. Rätz (Vortr.) und H. D. Hoberecht^[*]

Die Δ²-1,2,4-Thiadiazolin-5-one sind eine Klasse reaktiver Verbindungen, deren wenige Vertreter bisher als 5-Hydroxy-1,2,4-thiadiazole angesehen wurden. Chemische Reaktivität und spektroskopische Daten deuten darauf hin, daß diese Verbindungen sowohl in fester Form als auch in Lösung in der Lactamform (1) vorliegen. Ihre Acidität befähigt sie zur Salzbildung mit anorganischen und organischen Basen. Diese Salze sind so stabil, daß sie sich als Nucleophile in einigen Acylierungsreaktionen bewähren.

Das Anion (2) bildet in wäßriger Lösung ein Dimeres, das mit Ammoniak in das bisher unbekannte 5,7,7-Trichlor-6,7-dihydro(5-oxo-Δ²-1,2,4-thiadiazolin-3-yl)-3H,5H-imidazo[5,1-c][1,2,4]thiadiazol-3-on (3) übergeht. Die Verbindung



wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Versuche, eine analoge N-methylsubstituierte Verbindung durch Behandlung des Dimeren mit Methylamin anstelle von Ammoniak zu erhalten, verliefen ergebnislos. Lösungen der Verbindung (1), R = Cl₃C, haben in wäßrigem Methylamin ketonischen Charakter; es bilden sich die Verbindungen (4) und (5).

In Gegenwart überschüssigen Natriumhydroxids wird (1), R = Cl₃C, in das Dinatriumsalz der Säure (6) überführt. Die freie Säure schmilzt unter Decarboxylierung bei etwa 140 °C, wobei der Stammkörper dieser Reihe entsteht.

[*] Dr. R. F. W. Rätz und H. D. Hoberecht
Olin Mathieson Chem. Corp.,
New Haven, Conn. (USA)

Elektrochemische Untersuchungen zur Elektronen- und Ionenfehlordnung in α-Silberselenid

Von C. D. O'Briain und H. Rickert (Vortr.)^[*]

Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential des Silbers in α-Silberselenid und der Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung wurde mit Hilfe der galvanischen Festkörperkette Ag/AgJ/Ag₂Se bei 200 °C durch eine elektrochemische Titration bestimmt. Wegen der hohen Fehlordnung der Silberionen in Ag₂Se ist ihr chemisches Potential als konstant anzunehmen. Das chemische Potential des Silbers wird bei Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung allein durch die Konzentrationsveränderung der quasifreien Elektronen bzw. Defektelektronen bestimmt.

Durch Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik, d.h. Berücksichtigung der Entartung der Elektronen, läßt sich das thermodynamische Verhalten der Elektronen im Ag_2Se quantitativ beschreiben. Die elektrochemisch-thermodynamische Methode ergibt dabei eine Möglichkeit zur Bestimmung des Bandabstandes in Ag_2Se . Weiterhin wurde die Teilleitfähigkeit der Silberionen als Funktion der stöchiometrischen Zusammensetzung untersucht. Sie ist in Übereinstimmung mit dem FehlordnungsmodeLL unabhängig vom chemischen Potential des Silbers und läßt sich als Funktion der Temperatur durch folgende Gleichung darstellen:

$$\sigma_{\text{Ag}^+} = 11,4 \exp(-1180 \text{ cal/RT}) \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient D von Silber ist ebenfalls unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung:

$$D_{\text{Ag}} = 7,95 \times 10^{-8} T \exp(-1370 \text{ cal/RT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

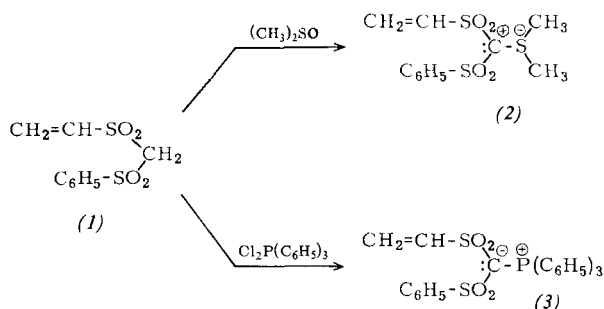
Ein Vergleich von Silberionenteilleitfähigkeit und Selbstdiffusionskoeffizient ergibt einen Korrelationsfaktor für die Selbstdiffusion von 0,36 bei 300 °C. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus ziehen.

[*] Dr. C. D. O'Brian und Doz. Dr. H. Rickert
Lehrstuhl und Abteilung für Elektrochemie der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Untersuchung von S-Vinylsulfonyl-yliden

Von H. Diefenbach, H. Ringsdorf (Vortr.) und R. Wilhelms[*]

Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylid (2) und Triphenylphosphonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylid (3) wurden durch Kondensation von Phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethan (1) mit Dimethylsulfoxid bzw. Triphenylphosphindichlorid dargestellt.

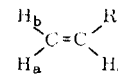


Die Elementaranalysen sowie die Spaltstücke und die höchsten Massen (306 bzw. 506) im Massenspektrum beweisen Zusammensetzung und Molekulargewichte von (2) und (3). Die beiden ungesättigten Ylide sind aus Wasser umkristallisierbar und lassen sich mit Benzoylchlorid nicht mehr acylieren.

Das Überwiegen der angegebenen Ylid-Struktur gegenüber einer möglichen Ylen-Struktur wird durch das UV-Spektrum (in 95 % Äthanol) von (2) bestätigt. Im Gegensatz zu (1) ist die auf das aromatische System zurückzuführende Feinstruktur im Spektrum von (2) nicht mehr erkennbar. Das Spektrum mit einer breiten, intensiven Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}} = 3,93$) ähnelt vielmehr dem Spektrum des Bis-(phenylsulfonyl)methan-Anions ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{CH}^--\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$).

Das Ylid-Carbanion wird durch die benachbarten SO_2 -Gruppen stabilisiert. Dementsprechend liegen die SO_2 -Valenzschwingungsfrequenzen bei kleineren Wellenzahlen als bei (1) (vgl. Verschiebung der Carbonyl-Frequenz in Acylyliden). Die Delokalisation des Elektronenpaares am Ylid-Carbanion läßt außerdem eine Erhöhung der Elektronen-

ichten in den Phenyl- und Vinylgruppen erwarten. Dies wird durch die Lage der Signale für die Phenyl- und Vinylprotonen im NMR - Spektrum bestätigt (gemessen in $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$, TMS als innerer Standard).



| | τ_a | τ_b | τ_c | $\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ |
|-----|----------|----------|----------|-------------------------------|
| (1) | 3,64 | 3,68 | 2,91 | 2,1 |
| (2) | 4,23 | 4,03 | 3,07 | 2,3 |
| (3) | 4,37 | 4,73 | 2,94 | 2,5 |

(2) und (3) sind radikalisch zu makromolekularen Yliden polymerisierbar. Aus Copolymerisationsversuchen mit Styrol ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Vinylsulfonyl-ylide etwa der des Vinylphenylsulfons entspricht.

[*] Dr. H. Diefenbach, Doz. Dr. H. Ringsdorf und
Dipl.-Chem. R. Wilhelms
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Stabilität und Eigenschaften der Komplexe sechswertiger Actiniden mit Pyridin-2-carbonsäuren und Chinaldinsäure

Von W. Robel (Vortr.) und S. H. Eberle[*]

Chelate des sechswertigen Urans, Neptuniums, Plutoniums und Americiums mit Pyridin-2-carbonsäure (HAPS), 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure (HMAPS) und Chinaldinsäure sind durch Fällung aus wäßriger Lösung zu erhalten. Es treten hierbei die Verbindungstypen MO_2L_2 , $\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot \text{HL}$ (solvatisierte Komplexe) auf. Je nach den Fällungsbedingungen lassen sich z.B. $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ oder $\text{H}[\text{UO}_2(\text{APS})_3]$ isolieren. Der solvatisierte Komplex hat die Eigenschaften einer schwerlöslichen Säure. Über sein in Chloroform lösliches Tetraphenylarsoniumsalz ist eine Extraktion der sechswertigen Actiniden aus wäßriger Phase möglich.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, daß die solvatisierten Verbindungen unter Absublimieren eines Ligandenmoleküls bei ca. 200 °C in die normalen übergehen.

Potentiometrische, beim Pu(VI) spektralphotometrische Titrations weisen darauf hin, daß in wäßriger Lösung stufenweise 1:1- und 1:2-Komplexe entstehen. Aus den Bildungskurven lassen sich die Stabilitätskonstanten berechnen, z.B. $\text{Pu}-\text{HAPS}$: $\lg \beta_1 = 4,8$; $\text{Pu}-\text{HMAPS}$: $\lg \beta_1 = 2,5$.

[*] W. Robel und Dr. S. H. Eberle
Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Karlsruhe und
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Über Austauschreaktionen und die Ausheilung von Kernrückstoßdefekten in kristallinen Co-, Rh- und Ir-Aminkomplexen

Von K. Rössler (Vortr.) und W. Herr[*]

Die in den Komplexverbindungen des Typs $[\text{M}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{X}$ und $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durch Neutroneneinfang entstandenen Radionuklide können auf Grund ihres veränderten chemischen Zustandes separiert werden. Dabei wird die erreichbare spezifische Aktivität durch den Grad der thermischen und γ -Strahlen-Ausheilung, durch Austauschreaktionen, sowie durch die Strahlensensibilität der Verbindung begrenzt. Wir fanden, daß besonders Platzwechselreaktionen in den genannten Aminkomplexen auch dann zu berücksichtigen sind, wenn keine „belastende“ Reaktorbestrahlung vorlag.