

Die Kristallstruktur von Vanadium(chlorimid)trichlorid, Cl₃VNCl

Von J. Strähle (Vortr.) und H. Bärnighausen^[*]

Die trikline Elementarzelle von Vanadium(chlorimid)trichlorid^[1] ($a = 7,64$, $b = 7,14$, $c = 5,91 \text{ \AA}$, $\alpha = 112,4^\circ$, $\beta = 94,9^\circ$, $\gamma = 107,8^\circ$) enthält zwei Moleküle Cl₃VNCl in zentrosymmetrischer Anordnung (Raumgruppe P1).

Die Struktur wurde aus dreidimensionalen Patterson- und Fouriersynthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für die Strukturfaktoren der 1297 ausgewerteten Reflexe ergab sich bei Berücksichtigung der thermischen Anisotropie ein Gütefaktor R von 6,5 %; bei Annahme isotroper Atomschwingungen (siehe Tabelle) betrug R 10,7 %.

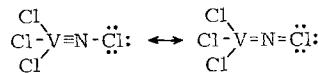
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter:

Atom	x	y	z	B[Å ²]
V	0,1485	0,5020	0,2665	1,19
Cl(1)	0,4034	0,7585	0,5479	2,10
Cl(2)	0,0483	0,2917	0,4775	1,54
Cl(3)	0,1548	0,7204	0,0446	1,68
Cl(4)	0,3411	0,1970	-0,0947	2,80
N	0,2542	0,3515	0,0923	1,50

Die Cl₃VNCl-Moleküle haben ungefähr trigonal-pyramidal Gestalt. Über der von den Atomen Cl(1), Cl(2) und Cl(3) aufgespannten Basisfläche befindet sich in geringem Abstand (0,36 Å) das V-Atom, gefolgt von N und Cl(4). Die Gruppierung VNCl ist nahezu linear (Winkel VNCl(4) = 175,2°) und steht annähernd senkrecht auf der Basisfläche. Eine sorgfältige Analyse der gemessenen intramolekularen Atomabstände

$$\begin{aligned} V-Cl(1) &= 2,204 \pm 0,020, & V-Cl(2) &= 2,298 \pm 0,008, \\ V-Cl(3) &= 2,383 \pm 0,007, & V-N &= 1,642 \pm 0,009 \\ N-Cl(4) &= 1,588 \pm 0,009 \text{ \AA} \end{aligned}$$

lässt den Schluß zu, daß die Bindungsverhältnisse gut durch folgende mesomere Grenzformen wiedergegeben werden können:



Die Abstände V-Cl(2) und V-Cl(3) sind größer als der Abstand V-Cl(1). Dieser Effekt hängt damit zusammen, daß die Atome Cl(2) und Cl(3) als „Brücken“ zu Vanadiumatomen benachbarter Moleküle fungieren. (Intermolekulare Abstände: Cl(2)…V' = 2,600 ± 0,012, Cl(3)…V' = 2,463 ± 0,020 Å.) Für die V-Atome ergibt sich daraus eine quasioktaedrische Umgebung durch Cl-Atome. Diese „Cl-Oktäeder“ sind über gemeinsame Kanten zu eindimensional unendlichen Zickzack-Ketten längs [001] verknüpft.

[*] Dr. J. Strähle und Dr. H. Bärnighausen
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg/Br., Albertstraße 21

[1] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Angew. Chem. 78, 450 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 417 (1966).

Protactinium-238, ein neues Nuklid, und seine Rolle beim Aufbau schwerer Transurane durch vielfachen Neutroneneinfang in Uran-238

Von N. Trautmann (Vortr.), R. Denig und G. Herrmann^[*]

Bei Kernexplosionen bilden sich durch vielfachen Neutroneneinfang in ²³⁸U Transurannuklide bis hinauf zur Massenzahl 257. Die Mengen nehmen mit wachsender Massenzahl etwa exponentiell ab; Nuklide gerader Massenzahl entstehen bevorzugt. Bei den schwersten Nukliden treten indes die ungeraden Massenzahlen hervor. Dies könnte nach Bell^[1] durch die Bildung von ²³⁸Pa erklärt werden, aus dem dann die schwersten Kerne aufgebaut werden; dazu müßte die Reaktion ²³⁸U(n,p)²³⁸Pa bei 14 MeV Neutronenenergie mit etwa 10 mbarn Wirkungsquerschnitt ablaufen^[1].

²³⁸Pa wird durch Beschuß von Natururan mit 14-MeV-Neutronen hergestellt. Von den weitaus überwiegenden Spaltprodukten wird es abgetrennt, indem zunächst die Halogene durch Austausch an AgCl entfernt werden und dann das Protactinium aus 9 n HCl/0,1 M Oxalsäure in 2,6-Dimethyl-4-heptanol extrahiert und durch 12 n HCl/0,5 n HF rückextrahiert wird.

Aus β- und γ-Zerfallskurven ergibt sich eine Halbwertszeit von $2,3 \pm 0,1$ min. Die Elementzuordnung wird durch das Röntgenspektrum bestätigt, das im Xenon-Proportionalzählrohr die Uranlinien bei 13,6 (L_α), 17,0 (L_β) und 20,2 keV (L_γ) zeigt. Mit einem plastischen Szintillator werden β-Übergänge von 2,9 (ca. 20 %), 2,1 (40 %) und 1,4 MeV Energie (40 %) gefunden. Mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor werden über 30 γ-Linien beobachtet, darunter als stärkste Linien 103 (relative Intensität 15), 448 (70), 548 (45), 583 (39), 635 (100), 679 (80), 686 (42), 805 (67), 863 (69), 884 (51), 1013 (80), 1059 (31) und 1082 keV (49). Daraus und aus dem γ-γ-Summenspektrum folgt, daß im ²³⁸U Niveaus bis etwa 2,0 MeV Energie gespeist werden; auf Oktupolschwingungen aufgebaute Banden treten dabei hervor. Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion ²³⁸U(n,p)²³⁸Pa mit 14,6-MeV-Neutronen wird zu $1,3 \pm 0,2$ mbarn bestimmt.

Um diese Messungen auswerten zu können, werden einige in Nebenreaktionen gebildete Isotope untersucht, die durch ²³⁵U(n,p)²³⁵Pa und ²³⁶U(n,p)²³⁶Pa mit 14-MeV-Neutronen sowie durch ²³⁸U(y,p)²³⁷Pa mit 20- bis 100-MeV-γ-Strahlen erzeugt werden. Für ²³⁵Pa wird die Halbwertszeit von $24,4 \pm 0,5$ min und die β-Energie von $1,41 \pm 0,05$ MeV bestätigt^[2]; daneben wird eine mit etwa 3 % beteiligte γ-Strahlung von 165 und 320 keV Energie beobachtet. Die für ²³⁶Pa gefundene Halbwertszeit von $9,0 \pm 0,3$ min und β-Energie von 2,1 MeV weichen von den bisher berichteten Werten^[3] ab; neu sind außerdem γ-Linien bei 642 und – schwächer – 310 keV. Ein 39-min-²³⁷Pa^[4] wird nicht beobachtet, sondern ein Nuklid von $9,1 \pm 0,2$ min Halbwertszeit^[5] mit β-Übergängen bei 2,3, 1,4 und 1,1 MeV und den stärksten γ-Linien bei 529 (49), 540 (24), 688 (15), 852 (100) und 864 keV (41).

[*] Dipl.-Chem. N. Trautmann, Dipl.-Chem. R. Denig und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] G. J. Bell, Physic. Rev. 139, B 1207 (1965).

[2] W. W. Meinke u. G. T. Seaborg, Physic. Rev. 78, 475 (1950).

[3] G. Wolzak u. H. Morinaga, Radiochim. Acta 1, 225 (1963).

[4] K. Takahashi u. H. Morinaga, Nucl. Physics 15, 664 (1960).

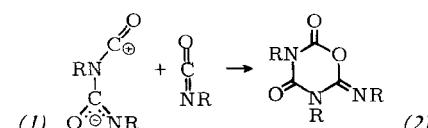
[5] W. W. T. Crane u. G. M. Iddings, Physic. Rev. 95, 1702 (1954).

Cycloadditionsreaktionen von Isocyanaten

Von H. Ulrich^[*]

Die basenkatalysierte Di- bzw. Trimerisierung von Isocyanaten, die zu Carbodiimiden bzw. Isocyanuraten führt, verläuft über das lineare Allophanat-Ion. Durch Verwendung sterisch gehinderter Katalysatoren kann der Reaktionsablauf gesteuert werden.

Die linearen 1:1-Addukte (1) der Arylisocyanate sind Zwischenprodukte bei der Bildung der bisher noch nicht beschriebenen asymmetrischen Trimeren (2). (Beispiele für (2): R = C₆H₅, Fp = 222–224 °C; R = 2-CH₃-C₆H₄, Fp = 287 bis 288 °C; R = 4-Cl-C₆H₄, Fp = 308 °C).



Dipolare Zwischenprodukte vom Typ (1) wurden bei der Reaktion von Arylsulfonylisocyanaten und Carbodiimiden, die zur Bildung cyclischer 1:1-Addukte führt, IR-spektrosko-

pisch beobachtet und in Form der Sechsring-2:1-Addukte abgefangen.

Damit ist eindeutig bewiesen, daß die Cycloaddition von Arylsulfonylisocyanaten und Carbodiimiden schrittweise und nicht synchron abläuft.

[*] Dr. H. Ulrich
The Upjohn Company
North Haven, Conn. (USA)

Untersuchungen zum Mechanismus des thermooxidativen Abbaus von Polycaprolactam

Von G. Valk (Vortr.) und H. Krüßmann [*]

In einer früheren Arbeit [1] konnten wir zeigen, daß beim thermooxidativen Abbau von Polycaprolactam wie bei der Photooxidation [2] primär die *N*-vicinale Methylengruppe angegriffen wird. Nach der Hydrolyse des abgebauten Materials läßt sich Adipinsäure als Hauptprodukt isolieren. Eine bevorzugte Reaktion an dieser Stelle kann auf Grund der größeren Stabilität des intermediären Radikals durch Teilnahme an der Amidmesomerie leicht gedeutet werden. Gleichzeitig bewirkt die Kettenkonformation des Polymeren eine Wechselwirkung der Protonen der *N*-vicinalen Methylengruppe mit dem π -Elektronensystem der Carbonamidgruppe, woraus eine erhöhte Reaktionsfähigkeit dieser Wasserstoffatome resultiert [3]. Neben Adipinsäure treten die niederen Dicarbonsäuren und die Monocarbonsäuren bis zur n-Valeriansäure auf, welche die Hauptkomponente dieser Fraktion bildet.

Es scheinen jedoch noch andere Reaktionswege vorzuliegen. Außer von der Amin-Seite muß die Caprolactamgruppe auch von der Säure-Seite aus angegriffen werden; anders läßt sich das Auftreten der homologen ω -Aminocarbonsäuren bis zur ϵ -Aminocapronsäure, die in Form ihrer *N*-Trifluoracetyl-methylester nachgewiesen wurden, nicht erklären. Im Gegensatz zu den Mono- und Dicarbonsäuren entstehen alle ω -Aminocarbonsäuren in nahezu gleicher Menge, weil keine der Methylengruppen bevorzugt angegriffen wird. Dies läßt sich gut mit Messungen von Pritzow [4] in Einklang bringen, der beim thermooxidativen Abbau von Capronsäure-methylester einen statistischen Angriff auf die Methylengruppen feststellte. Die Decarboxylierungsprodukte der Aminosäuren, die Alkylamine, konnten identifiziert werden. Auch hier wird keins der homologen Amine bevorzugt gebildet.

Als weitere Abbauprodukte treten Carbonylverbindungen auf, zu denen neben Acetaldehyd und Spuren von Propion- und Butyraldehyd auch Cyclopentanon gehört, das wahrscheinlich durch Cyclisierung des Hauptabbauproduktes Adipinsäure entsteht. Die Carbonylverbindungen wurden gas-chromatographisch als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der thermooxidative Abbau des Polycaprolactams wesentlich komplizierter ist als der von Sharkey und Mochel [2] an Modellsubstanzen untersuchte photooxidative Abbau.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Valk und Dipl.-Chem. H. Krüßmann
Textilforschungsanstalt
415 Krefeld, Frankenring 2

[1] G. Valk, H. Krüßmann u. P. Diehl, Makromolekulare Chem. 107, 158 (1967).

[2] W. H. Sharkey u. W. E. Mochel, J. Amer. chem. Soc. 81, 3000 (1959).

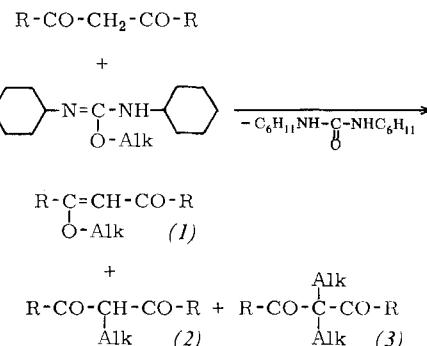
[3] G. Heidemann u. H. Zahn, Makromolekulare Chem. 62, 123 (1963).

[4] W. Pritzow u. K. Dietzsch, Chem. Ber. 93, 1733 (1960).

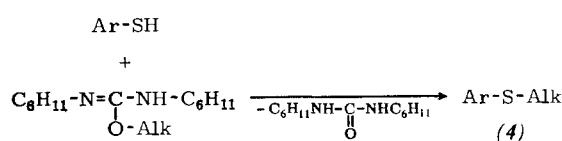
Alkylierungen mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen

Von E. Vowinkel (Vortr.) und H. Kruse [*]

β -Diketone reagieren mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen zu Keto-enoläthern (1), 2-Alkyl-1,3-diketonen (2) und/oder 2,2-Dialkyl-1,3-diketonen (3).



Das Verhältnis von *O*- und *C*-Alkylierung wird außer von der Reaktivität der *O*-Alkyl-isoharnstoffe von der Acidität der eingesetzten β -Diketone bestimmt. Bei β -Diketonen hoher Acidität ist die *O*-Alkylierung bevorzugt; mit abnehmender Säurestärke nimmt die *C*-Alkylierung zu. So führt die Umsetzung von Dibenzoylmethan zum Enoläther (1), während Acetylacetone *O*- und *C*-Alkylprodukte nebeneinander liefert. Da die Acidität der β -Diketone durch Einführung einer Alkylgruppe am zentralen C-Atom herabgesetzt wird, ist bei weitergehender Alkylierung die *C*-Alkylierung zu (3) bevorzugt. Die *O*-Alkylprodukte (1) lagern sich unter den Reaktionsbedingungen nicht in *C*-Alkylprodukte (2) um. Thiophenole geben mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen Aryl-alkyl-sulfide (4).



Andere funktionelle Gruppen stören den Reaktionsablauf nicht. So wird die Thioätherbildung beispielsweise durch ungeschützte Aminogruppen nicht beeinflußt, da sie schneller erfolgt als eine eventuelle Ummidierung des Isoharnstoffäthers. Auch bei freien Phenol- und Carboxygruppen sind Konkurrenzreaktionen nicht zu befürchten; die Alkylierung der Thiolgruppe ist wegen ihrer ausgeprägten Nucleophilie in jedem Fall bevorzugt. Wie die Umsetzung mit Thiosalicylsäure zeigt, wird die Thiolgruppe bei Verwendung äquimolarer Mengen selektiv alkyliert.

Die Isoharnstoffäther mit primären und sekundären Alkylgruppen geben mit Thiophenolen durchweg sehr gute Ausbeuten. Der *O*-tert.-Butyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoff liefert nur wenig Thioäther und daneben erhebliche Mengen Isobutylen. In diesem Fall wird in einer S_N1 -Reaktion aus dem protonierten Isoharnstoffäther primär ein tert.-Butylcarbeniumion abgespalten, das dann entweder mit dem Thiophenolat-anion zum Thioäther reagiert oder unter Eliminierung eines Protons in Isobutylen übergeht.

Bei einigen Umsetzungen erhält man als Nebenprodukte geringe Mengen Diaryl-disulfid und Bis(arylhio)methan, die stets gemeinsam auftreten. Sie entstehen in einer kombinierten Oxidations-Reduktions-Reaktion der Thiophenole mit *S*-Aryl-*N,N'*-dicyclohexyl-isothioharnstoffen, welche sich während der Alkylierung durch Umätherung aus den *O*-Alkylisoharnstoffen bilden.

[*] Dr. E. Vowinkel und H. Kruse
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen von Metall-carbonyl-carben-Komplexen

Von H. Werner (Vortr.), V. Kiener und H. Rascher [*]

Metall-carbonyl-carben-Komplexe $M(CO)_5C(OCH_3)R$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3, C_6H_5$) reagieren mit Phosphinen PR'_3 ($R' = C_2H_5, n-C_4H_9, C_6H_{11}, p-CH_3C_6H_4$) und Phosphiten $P(OR'')_3$ ($R'' = C_2H_5, C_6H_5$) schon unter sehr milden Be-