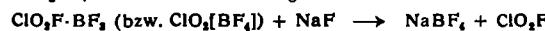


### Das nach der Gleichung



zu erwartende Addukt sollte entspr. der Darstellung von  $\text{NOF}^+$  und  $\text{NO}_2\text{F}^+$  mit Natriumfluorid gemäß



umgesetzt werden.

Die Ausbeute an  $\text{ClO}_2[\text{BF}_3]$  war, wenn in einer der von Schmitz und Schumacher<sup>2)</sup> angegebenen Apparatur ähnlichen Versuchsanordnung — unter Zugabe von gasförmigem Borfluorid — bei  $0^\circ\text{C}$  gearbeitet wurde, äußerst gering. Sie konnte durch Einleiten von Fluor in eine Lösung von  $\text{ClO}_2$  in flüssigem Borfluorid bei  $-130^\circ$  bis  $-110^\circ\text{C}$  etwas verbessert werden. Die Darstellungsmethode blieb jedoch bei der Umsetzung mit NaF wegen der hohen Flüchtigkeit des  $\text{ClO}_2[\text{BF}_3]$  unbefriedigend.

Schließlich führte folgender Weg zum Ziel: Fluor wurde in eine Lösung von  $\text{ClO}_2$  in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. in den — allerdings schwer zugänglichen — perfluorierten kurzkettigen Paraffinen, aber auch in Tetrachlorkohlenstoff und — vor allem — in Trichlorfluormethan  $\text{CCl}_3\text{F}$  [Frigen 11]) eingeleitet; während in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wegen der durch den verhältnismäßig hohen Erstarrungspunkt des Lösungsmittels bedingten Arbeitstemperatur von minimal  $-20^\circ\text{C}$  nur geringe Konzentrationen an  $\text{ClO}_2\text{F}$  (ca. 1 mMol  $\text{ClO}_2\text{F}/\text{ml Lösung}$ ) erreicht werden konnten, konnte in Frigen 11 bei  $-78^\circ\text{C}$  die dreifache Konzentration erreicht werden. Darüber hinaus war es bei Verzicht auf große Reinheit des Produkts möglich, mehr  $\text{ClO}_2\text{F}$  zuzufügen, als sich in der verwendeten Frigen-Menge löste, so daß der Überschuß an  $\text{ClO}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  fest vorlag und nach Maßgabe des Verbrauchs nachgelöst wurde. Das entstandene  $\text{ClO}_2\text{F}$  seinerseits schied sich nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze als schwerere flüssige Phase (mit wenig  $\text{ClO}_2$  verunreinigt) aus. Nach Beendigung der Fluorierung wurde zur weiteren Herabsetzung der Löslichkeit auf  $-110^\circ\text{C}$  gekühlt, und die leichtere Schicht durch eine Kapillare schnell abgesaugt. Die Umsetzung ist in Gefäßen aus Jenaer Glas möglich.

Völlig farblos und in großer Reinheit konnte  $\text{ClO}_2\text{F}$  allerdings nur dann erhalten werden, wenn eine konz. Lösung von  $\text{ClO}_2$  in Frigen 11, ohne daß noch ungelöstes  $\text{ClO}_2$  vorhanden war, in einer Taschenfalle aus Quarz bis zur Entfärbung fluoriert und anschließend in einer Quarzapparatur mehrmals fraktioniert destilliert wurde. Bei dieser Methode war die Verwendung eines

<sup>4)</sup> G. Balz u. E. Maitänder, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].

resistenten Hahnfetts (auf der Basis fluorierter Paraffine) und eines Quarzspiralmanometers notwendig. Auf die Abwesenheit auch der geringsten Wasserspuren mußte peinlichst geachtet werden.

Die Identität unseres  $\text{ClO}_2\text{F}$  mit dem von Schmitz und Schumacher wurde durch die Dampfdruckkurve und dem Schmelzpunkt sichergestellt. Die von Schmitz und Schumacher als „vorläufig“ angegebenen physikalischen Daten wurden gut bestätigt.

Mit verschiedenen komplexbildenden Substanzen konnten neue Chloryl-Verbindungen dargestellt werden: Mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  und  $\text{AsF}_5$  bildete eine Lösung von  $\text{ClO}_2\text{F}$  in  $\text{CCl}_3\text{F}$  (Frigen 11) feste, weiße Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{PF}_5$  und  $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{AsF}_5$ , bzw.  $\text{ClO}_2\text{F}[\text{BF}_3]$ , (im Hochvakuum flüchtig ab  $-78^\circ\text{C}$ ),  $\text{ClO}_2\text{F}[\text{PF}_5]$  (flüchtig ab  $-35^\circ\text{C}$ ) und  $\text{ClO}_2\text{F}[\text{AsF}_5]$  (flüchtig ab  $+50^\circ\text{C}$ ).

Bei der Umsetzung mit  $\text{SbF}_5$  mußte wegen störender Nebenreaktionen zwischen dem Lösungsmittel Frigen und dem zugesetzten  $\text{SbF}_5$  ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Das erhaltene, ebenfalls weiße, feste  $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SbF}_5$ , bzw.  $\text{ClO}_2\text{F}[\text{SbF}_5]$  schmilzt bei  $+78^\circ\text{C}$ .

Die Bildung einer Additionsverbindung von  $\text{ClO}_2\text{F}$  mit  $\text{SiF}_4$  (wohl  $2 \text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SiF}_4$ , bzw.  $(\text{ClO}_2\text{F})_2[\text{SiF}_4]$ ) konnte an Hand des Verlaufs der Dampfdruckkurve unterhalb von  $-120^\circ\text{C}$  wahrscheinlich gemacht werden.

Aus  $\text{ClO}_2\text{F}$  und  $\text{SO}_3$  konnte eine hellorange-farbene Verbindung der Zusammensetzung  $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SO}_3$ , bzw.  $\text{ClO}_2\text{F}[\text{SO}_3]$  dargestellt werden. Diese dürfte als Zwischenglied zwischen den farblosen Chlorylsalzen — dessen beständigstes das  $\text{ClO}_2[\text{SbF}_5]$  ist — und dem kürzlich von Lehmann<sup>5)</sup> beschriebenen und von ihm als Dichloryl-trisulfat,  $(\text{ClO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_{10}$ , formuliertem, tiefroten  $\text{Cl}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  anzusehen sein.

Weitere Reaktionen des  $\text{ClO}_2\text{F}$  werden z. Zt. bearbeitet.

Eingegangen am 8. April 1954 [Z 103]

<sup>5)</sup> H. A. Lehmann u. G. Kräger, Z. anorg. Chem. 274, 141 [1953].

### Nachtrag

Die Zuschrift „Trennung von Monophosphat, Phosphit, Hypophosphit und Hypodiphosphat durch Papierelektrophorese“ von R. Klement und H. Frieser (66, 138 [1954]) stammt aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Phil.-theol. Hochschule Regensburg.

R. Klement

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 29. Januar 1954

WILHELM MAIER, Freiburg: Flüssige Kristalle und kristalline Flüssigkeiten.

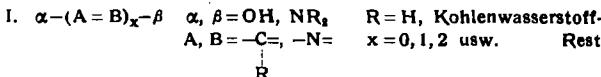
Von den insgesamt etwa 1100 genügend genau bekannten Substanzen mit kristallin-flüssigen Phasen gehören nahezu 1000 dem durch ausgeprägt linearen Bau der Moleküle gekennzeichneten Typ an (D. Vorländer), welcher im allgemeinen folgende drei wesentlich verschiedenen flüssigen Phasen aufweist: Kristallin-flüssig-smektisch, kristallin-flüssig-nematisch und normal-flüssig. Von diesen hat die nematische Phase den einfachsten molekularen Bau, nämlich einfache Parallelage der Moleköl-Längsachsen ohne ein weiteres zusätzliches Ordnungsprinzip und zeigt dementsprechend auch bei allen Substanzen ein in vielerlei Hinsicht nahezu uniformes Verhalten. Insbesondere kann der Umwandlungspunkt nematisch/normalflüssig, der sog. Klärpunkt, als ein einfaches Maß für die Neigung zur Bildung einer nematischen Phase genommen werden (C. Weygand). Durchmustert man von diesem Gesichtspunkt aus alle z. Zt. bekannten nematischen Phasen, so ergeben sich folgende Aussagen über den Zusammenhang zwischen Existenz und Klärpunkt einer nematischen Phase und Konstitution der betreffenden Substanz: 1) Alle Verbindungen mit nematischen Phasen enthalten mehrere konjugierte Systeme (Benzolringe und andere Ringsysteme ähnlichen Charakters, lineare konjugierte Systeme von zwei oder mehr Doppelbindungen), die durch mindestens eine Doppelbindung oder Einfachbindung mit merklichem Doppelbindungscharakter miteinander verknüpft sind, so daß ein ausgedehntes gestrecktes System mit einheitlicher  $\pi$ -Elektronenwolke sich ausbilden kann. An diesen Hauptteil der Moleköl können beiderseits oder einseitig aliphatische  $n\text{-CH}_2$ -Ketten angehängt werden. Letztere können auch als Zwischenabschnitt zwischen zwei konjugierten Systemen der oben genann-

ten Art eingebaut sein. 2) Die Neigung zur Bildung nematischer Phasen wird — gemessen an der Höhe der Klärtemperatur — wesentlich verstärkt, wenn einem konjugierten Gesamtsystem der obigen Art Atome oder Atomgruppen angehängt werden, welche Elektronen besitzen, deren molecular orbitals mit der Gesamt- $\pi$ -Elektronenwolke des Systems verschmolzen werden können. Solche Gruppen sind — in der Reihenfolge wachsender Wirksamkeit hinsichtlich Klärpunktserhöhung geordnet — die folgenden:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . — Vortr. maß ferner die dielektrische Anisotropie an magnetisch geordneten nematischen Phasen, die eine streng lineare Temperaturabhängigkeit der Anisotropie bis zum Klärpunkt und ein diskontinuierliches Verschwinden derselben beim Phasenübergang ergaben. Innerhalb einer homologen Reihe zeigt sich strenge Parallelität im Verlauf der Klärpunkte und der Anisotropie und ein überraschend starkes Anwachsen der letzteren mit steigender Kettenlänge, woraus geschlossen wird, daß die Güte der Ordnung dieser nematischen Phasen zumindest bis  $\text{C}_6$  mit wachsender C-Zahl beständig zunimmt.

Freiburg, am 5. Februar 1954

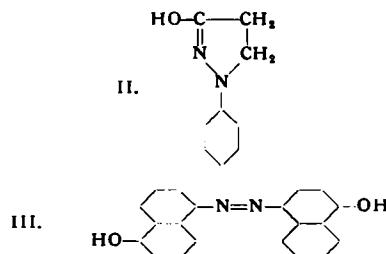
W. PELZ, Leverkusen: Zum Chemismus der chromogenen Entwicklung in der Farbenphotographie.

Vortr. schilderte den Aufbau der Mehrschichtenverfahren<sup>1)</sup>. Entwickler entsprechen der allgemeinen Formel I. Diese Formel stellt eine nochmalige Erweiterung der von Andressen und

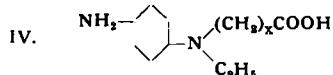


<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 259 [1952].

Lumiere aufgestellten und von Kendall verallgemeinerten Entwicklungsregel dar, um auch Entwickler wie z. B. 1-Phenyl-pyrazolidon-3 (II) oder Verbindungen wie III<sup>2)</sup> in diese Regel einzubeziehen.



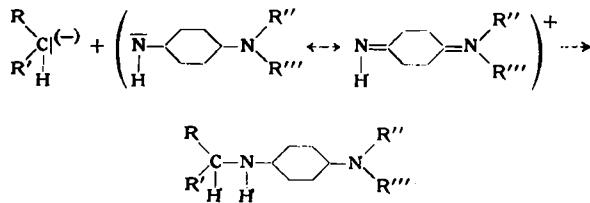
Substituenten in der Farbentwicklermoleköl wirken im wesentlichen durch die Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares am primären Stickstoff und die Möglichkeit der Resonanzstabilisierung der oxydierten Form. Z. B. steigt das Entwicklungsvermögen bei einem Farbentwickler der allgemeinen Formel IV von  $x = 1$  bis  $x = 5$  an, um dann aus kolloidchemischen Gründen



wieder abzufallen. Die Einführung der elektronenanziehenden COOH-Gruppen bewirkt eine Beanspruchung des einsamen Elektronenpaars am primären Stickstoff im Sinne eines elektrostatischen Feldeffektes, so daß es für den Reduktionsvorgang nicht mehr im vollen Umfang zur Verfügung steht.

Beim Reduktionsvorgang selbst werden stufenweise zwei Elektronen an das Ag-Ion unter gleichzeitiger Dissoziation eines Protons abgegeben und das entstehende positive Chinoniumion tritt beim Kupplungsvorgang in erster Stufe mit dem Carbeniat-Ion der Kupplermoleköl in eine Art Ionenbeziehung, aus der sich

Gleichg. 1



dann unter Einlagerung des einsamen Elektronenpaares des Carbenat-Ions in die Okettlücke des primären Stickstoff die Leukoverbindung des Farbstoffes bildet (Gleichg. 1), die durch weiteren oxydierten Entwickler zum Azomethin oder Indoanilin-Farbstoff oxydiert wird. Der Kupplungsvorgang steht formal in Analogie zur Azokupplung.

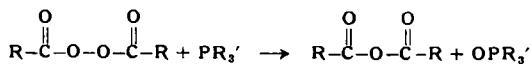
[VB 542]

### Chemisches Kolloquium der Universität Mainz GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 17. Dezember 1958

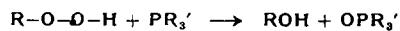
*L. HORNER*, Mainz: Dreiwertige phosphor-organische Verbindungen als Hilfsmittel der organischen Chemie.

Diaoylierte Peroxyde werden durch tert. Phosphine in Säure-anhydride und Phosphinoxyde umgewandelt:



Gemischte Säureanhydride sind nach diesem Verfahren in guter Ausbeute und hoher Reinheit zugänglich.

Alkyhydroperoxyde (auch ungesättigte), werden durch tert. Phosphine bei Zimmertemperatur in inertem Lösungsmittel praktisch quantitativ in die entsprechenden Alkohole überführt:



Dialkylperoxyde und Endoperoxyde lassen sich nach mehrständigem Erhitzen auf ca. 100°C in die zugehörigen offenen oder cyclischen Äther umwandeln. Der bemerkenswert große Unter-

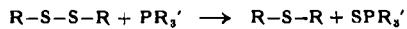
<sup>2)</sup> B. P. 646376.

schied in der Reaktivität mono- und dialkylierter Peroxyde läßt sich zur Aufklärung von Autoxydationsvorgängen nutzbar machen.

Oxyalkyl-hydroperoxyde und Ozonide liefern in guter Ausbeute die entsprechenden Mono- bzw. Dicarbonyl-Verbindungen.

Persäuren und deren Ester setzen sich mit tert. Phosphinen glatt zu Säuren bzw. Estern um.

Disulfide (vgl. auch die Untersuchungen von A. Schönberg und F. Challenger) reagieren mit tert. Phosphinen wie folgt:



Dibenzoylcystein ergibt glatt Dibenzoyl-lanthionin.

p-Chinon, o-Chinone und p-Chinon-benzolsulf-imin addieren tert. Phosphine zu isolierbaren Enol-phosphonium-betainen, deren Hydrolyse die zugehörigen Dihydro-Verbindungen und Phosphinoxid ergibt. Dibenzoylathylene (cis und trans) verhalten sich analog.

Auch o-Dinitrobenzol und o-Nitrobenzaldehyd addieren tert. Phosphine. Die isolierbaren Addukte sind innere Salze.

Diazoniumsalze treten mit tert. Phosphinen zu labilen, farbigen Addukten zusammen, welche in Abwesenheit von überschüssigem tert. Phosphin in Stickstoff, Phosphinoxid und die dem Diazoniumsalz entsprechende H-Verbindung zerfallen. (Reduktive Desaminierung).

Mit überschüssigem tert. Phosphin werden Diazoniumsalze in die farblosen, beständigen und gut kristallisierten Arylhydrazyl-phosphoniumsalze überführt, welche bei der Hydrolyse in Arylhydrazine und Phosphinoxid zerfallen. Gegen Reduktionsmittel labile Gruppierungen (z. B. NO<sub>2</sub>) bleiben unberührt. Die Umsetzung ist einfach, die Ausbeute an Arylhydrazinen vorzüglich.

Azide setzen sich mit tert. Phosphinen zu Phosphin-iminen um (Staudinger). Diese Reaktion ist zur Einführung prim. Amino-Gruppen geeignet. Über die Stufen der Halogenide, Azide, Phosphin-imine lassen sich in vorzülicher Ausbeute eine Reihe von Aminosäuren gewinnen. Für die Phosphin-imine wird die polare Strukturformel begründet.

Tert. Phosphine lagern sich spontan an ausreichend polarisierte C=C-Doppelbindungen an (z. B. Vinyliden-dinitril und Derivate). Acrylnitril polymerisiert nach einem anionotropen Chemismus bereits bei -70 °C. Wasser bewirkt Kettenabbruch; O<sub>2</sub> ist ohne Einfluß. Die Polymeren enthalten pro Kette ein P-Atom.

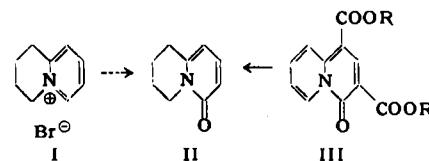
In einer Reihe von Verbindungen (z. B. Azlakte, Benzalbarbitursäure u. a.) sind Doppelbindungen durch das Aromatisierungsbestreben (Einbeziehung eines weiteren Elektronenpaares zum Aufbau einer cyclischen Mesomerie) nachbarständiger Ringe so stark polarisiert, daß mit tert. Phosphinen eine Adduktbildung eintritt. Auch Cyclohexadien liefert mit tert. Phosphinen unter geeigneten Bedingungen ein isolierbares Addukt 1:1!

H. [VB 531]

### Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig am 30. November 1958

*F. BOHLMANN*, Braunschweig: Reaktionen von Pyridin-Derivaten.

Im Hinblick auf eine Synthese des Cytins wurde die Oxydation von substituierten Pyridiniumsalzen untersucht. Substituenten in  $\beta$ -Stellung lenken den Eintritt der C=O-Gruppe in die Nachbarstellung,  $\alpha$ -substituierte Pyridiniumsalze geben keine Pyridone. So konnte das Salz I nicht in das Tetrahydro-chinolizone (II) überführt werden:



Diese Verbindung, die einen Teil der Cytisin-Moleköl darstellt, wurde durch partielle Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung von III erhalten. III entsteht durch Kondensation von  $\beta$ -Pyridyl-essigester und Äthoxymethylen-malonester mit Natriumäthylat. Die gleiche Substanz wurde inzwischen auch von V. Boekelheide und J. Lodge<sup>1)</sup> durch thermische Kondensation dargestellt. Für die Synthese des Cytisin selbst müßte das Diol IV dargestellt werden. Es zeigte sich jedoch, daß Pyridin-Derivate mit negativen Substituenten in 3- und 5-Stellung bei der Reduk-

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 3681 [1951].