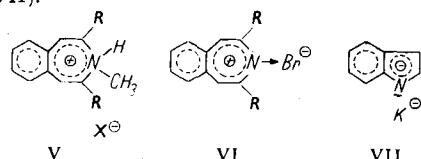


Elektronenaufnahme von einem nucleophilen Metall-Kation (z. B. K^+ im Pyrrol-Kalium) das relativ stabile Pyrrol oder Indol-Anion (VII).



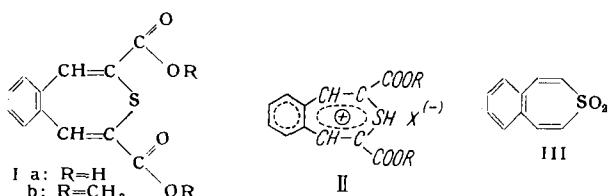
Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 366]

Ein Schwefel-haltiges ungesättigtes 7-Ring-System

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. G. LENKE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Im Zusammenhang mit der Synthese Stickstoff-haltiger ungesättigter Siebenringe¹⁾, wurde die Schwefel enthaltende isologe Verbindung, die bereits G. P. Scott²⁾ dargestellt hatte, von uns näher untersucht. Scott beschreibt die durch Hinsberg-Kondensation³⁾ aus o-Phthalaldehyd und Thioglykol-diessigsäureester entstandene orangefarbene Säure Ia als instabilen Stoff, der besonders in Lösung außerordentlich rasch in die Naphthalin-2,3-dicarbonsäure übergeht, wobei anscheinend gleichzeitig Schwefel gebildet wird. Es ist ihm nicht gelungen, ein genaues Absorptionspektrum zu messen, oder irgendwelche Derivate herzustellen, weil der Stoff sich zu rasch verändert.



Wir haben gefunden, daß man die Säure Ia entweder durch vorsichtiges Einwirken von Diazomethan oder durch Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgende Umsetzung mit Pyridin-Methanol sehr glatt in ihren Dimethylester Ib (Fp 95–97 °C) überführen kann, der – ebenso wie der auf dem 2. Weg mit Äthanol-Pyridin hergestellte Diäthylester (Fp 76 °C) – sehr viel stabiler ist. Eine alkoholische Lösung hat sich selbst nach 24-tägigem Stehen nur ein wenig unter Bildung des Naphthalin-Derivates zerstellt. Rasch allerdings tritt die Zersetzung in alkalischer Lösung ein; hierbei verlieren alle diese Substanzen Schwefel; die konzentrierte Lösung färbt sich allmählich tiefrot. Beim Ansäuern scheidet sich ein Niederschlag ab, aus dem sich die Naphthalin-2,3-dicarbonsäure isolieren läßt. Bei der thermischen Zersetzung gewinnt man neben den Naphthalin-Derivaten glatt elementaren, rhombischen Schwefel.

Nach alledem scheint sich die Substanz I im Gegensatz zu ihrem Stickstoff-Isologen¹⁾ nicht wie eine aromatische Verbindung zu benehmen. Hierfür spricht auch die große Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen, die, wie bei anderen Styrol-Abkömlingen, glatt ein oder zwei Mol Diazomethan addieren und Pyrazolin-Derivate mit relativ fest gebundenem Schwefel liefern.

Und doch ist dieser Schluß falsch: Sorgt man nämlich dafür, daß durch Bindung von Elektronen dem ungesättigten Siebenring Elektronen entzogen werden, dann erhält man auch hier ein durchaus stabiles Kation II, das in seinem Verhalten dem Azatropylium-Kation weitgehend ähnlich ist. So läßt sich der Ester Ib ohne Veränderung in konz. Schwefelsäure lösen und durch Eiswasser wieder ausfällen. Diese und einige andere Reaktionen, über die an anderer Stelle berichtet wird, zeigen, daß der ungesättigte Schwefel enthaltende 7-Ring trotz größerer Raumfüllung des S gegenüber dem N¹⁾ oder C-Atom⁴⁾ und trotz der andersartig aufgebauten Elektronenschale durchaus noch in der Lage ist, aromatische Eigenschaften anzunehmen; sie sind allerdings gegenüber dem Azaisogen deutlich schwächer ausgeprägt. Noch ungünstiger scheinen die Verhältnisse bei dem kürzlich von Truce und Lotspeid⁵⁾ dargestellten ungesättigten 7-Ring-sulfon III zu liegen, da dort die Forderung ebener Struktur des Ringes noch weniger als beim Thioäther I erfüllt ist; die SO₂-Gruppe bildet zudem eine Art Elektronensperre.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 365]

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilg. K. Dimroth u. H. Freyschlag, diese Ztschr. 67, 518 [1956].

²⁾ G. P. Scott, J. Amer. chem. Soc. 75, 6332 [1953].

³⁾ O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 901 [1910].

⁴⁾ W. von E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 74, 5683 [1952].

⁵⁾ W. E. Truce u. F. J. Lotspeid, J. Amer. chem. Soc. 78, 848 [1956].

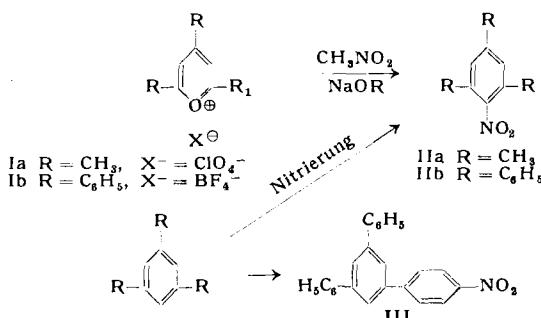
Aromatische Nitro-Verbindungen aus Pyrylium-Salzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. G. BRÄUNIGER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Pyrylium-Salze, die an den Stellen 2, 4 und 6 Alkyl- oder Arylgruppen tragen, setzen sich mit nucleophilen Reagentien unter Öffnung des Oxonium-Ringes und u. U. unter Bildung eines neuen Ringes um: Man erhält mit Hydroxyl-Ionen die Pseudobasen¹⁾ („Pyranhydride“), mit Sulfiden Thiopyrylium-Salze²⁾, mit Ammoniak Pyridin-Derivate³⁾, mit Anilin, Phenylhydrazin, Benzylamin usw. substituierte Pyridinium-Verbindungen, die sich z. T. durch reeht eigenartige physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen⁴⁾.

Wir haben gefunden, daß sich Pyrylium-Salze, wie 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat oder 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluorborat sehr glatt mit Nitromethan-Natrium umsetzen und bei Einwirken von einem weiteren Mol Alkali in guter Ausbeute (80–90%) Nitrobenzol-Derivate liefern. Aus dem 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat Ia erhält man Nitromesitylen IIa vom Fp 41–42 °C. 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluorborat Ib liefert bei der Nitromethan-Reaktion Triphenyl-nitro-benzol IIb vom Fp 144–145 °C, das durch Reduktion ein Triphenylanilin vom Fp 123–124,5 °C ergibt. Beide Stoffe sind identisch mit Verbindungen, die Vorländer⁵⁾ durch direkte Nitrierung und nachfolgende Reduktion von symmetrischem Triphenylbenzol erhielt. Auf Grund langwieriger Abbauversuche schrieb Vorländer dem Nitrokörper die Struktur III zu. Unsere unabhängige Synthese beweist jedoch, daß die direkte Nitrierung trotz sterischer Hinderung den trisubstituierten Benzol-Kern substituiert und zu IIb führt.



Durch diese Synthese lassen sich sonst schwer zugängliche aromatische Nitro- und Amin-Verbindungen und alle ihrer Umwandlungsprodukte darstellen, zumal viele Pyrylium-Verbindungen durch Aufbaureaktionen aus kleineren Bruchstücken oft leicht zugänglich sind. Sie erlaubt auch markierten Kohlenstoff durch den Nitromethan-Rest in den Benzol-Kern an genau definierter Stelle einzuführen. Wir sind damit beschäftigt, die Nitromethan-Reaktion noch auf andere nucleophile Agentien zu übertragen, mit denen entweder ausgehend von Pyrylium-Salzen oder von Glutaconaldehyd (aus Pyridin) aromatische Systeme aufgebaut werden können.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 364]

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Reaktion aliphatischer Amine mit wasserfreiem FeCl₃

Von Prof. Dr. H. v. DOBENECK und Dr. W. LEHNERER

Weitz und Mitarbeiter¹⁾ haben gefunden, daß sich sek. und tert. aromatische Amine mit oxydierend wirkenden Metallhalogeniden zu Aminiumsalzen umsetzen lassen. So bildet sich z. B. aus Tri-tolylamin mit FeCl₃ das tiefblaue Tritolylaminium-tetrachloroferrat (III). Eine entsprechende Reaktionsweise wurde bei aliphatischen Aminen nicht für möglich gehalten.

Wir stellten fest, daß sich auch aliphatische Amine zu offenbar ähnlich gebauten Salzen umsetzen lassen. Versetzt man die

¹⁾ W. Schneider u. F. Seebach, Ber. dtsc. chem. Ges. 54, 2285 [1921].

²⁾ R. Wizinger u. P. Ullrich, Helv. Chim. Acta 39, 207, 317 [1956].

³⁾ A. Bayer u. J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 384, 208 [1911].

⁴⁾ W. Schneider u. W. Riedel, Ber. dtsc. chem. Ges. 74, 1252 [1941]; K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss., Marburg 76, 3 [1953].

⁵⁾ D. Vorländer, Z. physik. Chem. 105, 245 [1923]; D. Vorländer, E. Fischer u. H. Wille, Ber. dtsc. chem. Ges. 62, 2836 [1929].

⁶⁾ Diese Ztschr. 66, 670 [1954].

Lösung eines sek. oder tert. aliphatischen Amins in absolutem Äther unterhalb 0 °C mit einer Lösung von FeCl_3 in absolutem Äther, so bildet sich ein tief violettes Reaktionsgemisch. Bei Zusatz von Wasser tritt sofort Aufhellung ein und in dem Reaktionsgemisch läßt sich 2wertiges Eisen nachweisen. Die Reaktion unterbleibt in stärker polaren Lösungsmitteln.

Diese Reaktion ist bei allen sek. und tert. aliphatischen Aminen, insbes. solchen, die keine weiteren funktionellen Gruppen tragen, außer bei Dimethyl- und bei Trimethylamin, zu beobachten. Keines der untersuchten prim. aliphatischen Amine wurde oxydiert. Auch trat bei keinem prim. aliphatischen Amin bei Behandlung mit FeCl_3 die kennzeichnende tiefe Farbe auf.

Es ist anzunehmen, daß bei der Reaktion primär eine Dehydrierung des Amins an C-Atomen in Nachbarstellung zum N-Atom stattfindet. So entsteht z. B. aus Di-n-propylamin 1-Propylaminopropen-1, das dann durch Abgabe eines Elektrons in ein dem Weizschen analogen Radikal-Kation übergeht.

Durch Umsetzung mit Wasser bilden sich Vinyl- bzw. substituierte Vinyläther, also in diesem Fall z. B. 2-(1-Propylamino-propen(1-yl)-2(propylaminopropyl)äther.

Die Reaktion läßt sich zu einem einfachen qualitativen Nachweis sek. oder tert. Amine (mit Ausnahme von Dimethyl- und Trimethylamin) neben prim. Aminen verwenden. Hierzu kann man entweder die typische Färbung oder das Entstehen von 2wertigem Eisen als Kriterium heranziehen.

Auch in der Indol-Reihe gelingen analoge Reaktionen und man kann die gebildeten tiefroten Dehydrierungsprodukte mit Wasser in entspr. gebauter Äther überführen. Diese schön kristallisierten Äther²⁾ spalten sich in saurem Medium unter Bildung von Oxindol-Derivaten. Es ist zu vermuten, daß diesem neuen Hydrat-oxylierungsweg Stickstoff-haltiger Verbindungen allgemeinere Bedeutung zukommt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlich für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 27. Juni 1956 [Z 355]

Bildungswärme des Aluminium(I)-selenids*)

Von Dr. G. GATTOW und Prof. Dr. A. SCHNEIDER

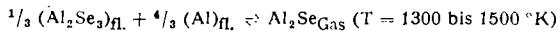
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Göttingen

Eine thermochemische Untersuchung von Aluminium(I)-chalcogen-Verbindungen wurde bisher lediglich für Al_2O bzw. AlO von L. Breuer und A. W. Searcy¹⁾ ausgeführt: $-\Delta H_{298}^{\circ} = 248 \pm 7 \text{ kcal/Mol}$ Al_2O (Gas) bzw. $138 \pm 3 \text{ kcal/Mol}$ AlO (Gas) für die Bildung aus den gasförmigen Atomen. Diese Werte erscheinen jedoch für AlO nicht völlig gesichert: die Autoren arbeiten zwischen 1100 ° und 1800 °C (Effusionsmethode) mit Wolfram-Tiegeln. Nach H. v. Wartenberg und H. Moehl²⁾ muß mit einer Reaktion zwischen Al_2O_3 und Wolfram gerechnet werden, so daß die Messungen unter Umständen durch diese Nebenreaktionen beeinflußt worden sind.

Die Existenz und Bildungsweise von Al_2Se wurde erstmals von W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaefer und H. Mindt³⁾ beschrieben. Nach eigenen Beobachtungen⁴⁾ läßt sich Al_2Se bequem durch Verflüchtigung aus einem Bodenkörper-Gemisch ($\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Al}$) im Vakuum bei Temperaturen über 1200 °C entfernen. (Sublimationszusammensetzung: $\text{AlSe}_{0,4}$ bis $\text{AlSe}_{0,6}$).

($\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Al}$)-Gemische reagieren, wie thermochemisch zu erwarten und röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, oberhalb 600 °C rasch und quantitativ nach $3 \text{ Cu}_2\text{Se} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{Se}_3 + 6 \text{ Cu}$. Entsprechendes gilt für ($\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Al}$)-Mischungen.

Arbeitet man mit genügend großem Al-Überschuß, so ist damit für die Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Al_2Se die Grundlage gegeben: Bestimmung von $p_{\text{Al}_2\text{Se}}$ und seiner Temperaturabhängigkeit für die Reaktion



²⁾ Veröffentlichung in Vorbereitung.

³⁾ Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

⁴⁾ L. Breuer u. A. W. Searcy, J. Amer. chem. Soc. 73, 5308 [1950]; vgl. auch die Auswertung spektroskopischer Daten von G. Herzberg: „Molecular Spectra and Molecular Structure I“, New York 1950. R. F. Porter, P. Schissel u. M. G. Inghram (J. chem. Physics 23, 339 [1955]) fanden für die Reaktion $2 \text{ Al}_{\text{Gas}} + \text{O}_{\text{Gas}} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{\text{Gas}}$: $-\Delta H_{298}^{\circ} = 256 \pm 7 \text{ kcal/Mol}$.

⁵⁾ H. v. Wartenberg u. H. Moehl, Z. physik. Chem. 128, 439 [1927]; H. v. Wartenberg, Z. anorgan. allg. Chem. 269, 76 [1952], 270, 328 [1952]; vgl. auch C. N. Cochran, J. Amer. chem. Soc. 77, 2190 [1955].

⁶⁾ W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaefer u. H. Mindt, Z. anorg. allg. Chem. 255, 287 [1948].

⁷⁾ A. Schneider u. G. Gattow, Z. anorgan. allg. Chem. 277, 49 [1954].

über ($\text{Al}_2\text{Se}_3 + \text{Al}$) als Bodenkörper⁵⁾. Wir haben folgende Reaktionsmischungen verwendet: a) ($\text{Cu}_2\text{Se} + 6 \text{ Al}$): 8 Meßwerte; b) ($\text{Ag}_2\text{Se} + 4 \text{ Al}$): 4 Meßwerte; c) $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 8 \text{ Al}$): 8 Meßwerte und die in Bild 1 wiedergegebene Resultate für die Al_2Se -Drucke gewonnen. Innerhalb der Fehlergrenzen aller Meßpunkte ergeben sich Drücke, die vom Bodenkörper unabhängig sind. Die Dampfdruckkurve des Al_2Se läßt sich im Temperaturbereich von 1300 bis 1500 °K durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\log p_{\text{Al}_2\text{Se}} = \frac{11,984 \cdot 10^{-3}}{T} + 9,788 \quad (\text{in mm Hg})$$

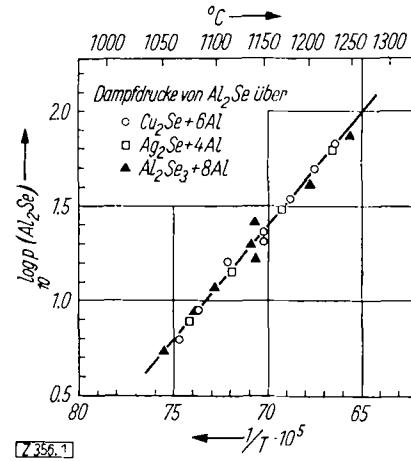
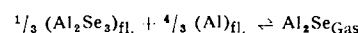


Bild 1
Dampfdruckkurve von Al_2Se über verschiedenen Bodenkörpern

Für die Messungen benutzten wir die statische Methode nach E. Baur und R. Brunner⁶⁾. Ihre Brauchbarkeit ist zwar gelegentlich in Frage gestellt worden⁷⁾, hat sich aber bei anderer Gelegenheit durchaus bewährt⁸⁾. Eigene ausführliche kritische Nachprüfungen⁹⁾, über die wir in Kürze an anderer Stelle berichten, haben ergeben, daß die Methode rasch zuverlässige Resultate liefert, wenn bestimmte Versuchsbedingungen beachtet werden, so insbesondere: geeignetes Puffervolumen, Vakuum-Entgasung des Tiegels und der Substanz, Erhitzungsgeschwindigkeit; Druckbereich zwischen 4 und 100 mm Hg.

Die Auswertung der Messungen ergibt:



Reaktionswärme: $-\Delta H_{\text{R}}^{1400 \text{ °K}} = -54,8 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ Al_2Se ; Reaktionsentropie: $\Delta S_{\text{R}}^{1400 \text{ °K}} = 44,8 \text{ el/Mol}$ Al_2Se ; freie Energie der Reaktion: $\Delta G = -54,8 \cdot 10^3 - 44,8 \cdot T$ (cal/Mol Al_2Se); der Beginn der Al_2Se -Bildung berechnet sich zu 950 °C, was auch experimentell bewiesen werden konnte⁹⁾.

Umrechnung in die Bildungswärme des Al_2Se (Gas) aus den Elementen ergibt¹⁰⁾:

$$-\Delta H_{\text{Al}_2\text{Se(Gas)}} = -0,6 \pm 2 \text{ kcal/Mol} (1400 \text{ °K})$$

$$-\Delta H_{\text{Al}_2\text{Se(Gas)}} = -25^{+3}_{-8} \text{ kcal/Mol} (293 \text{ °K})$$

und für die Reaktion $2 \text{ Al}_{\text{Gas}} + \text{Se}_{\text{Gas}} \rightarrow \text{Al}_2\text{Se}_{\text{Gas}}$ folgt bei 293 °K:

$$-\Delta H_{293}^0 = 177^{+8}_{-15} \text{ kcal/Mol} \text{ Al}_2\text{Se}.$$

Eingegangen am 20. Juni 1956

[Z 356]

⁵⁾ Bei unseren Versuchen befindet sich neben Al_2Se , zum Teil zwar nicht reines Aluminium, sondern eine Al-Cu- bzw. Al-Ag-Legierung im Bodenkörper. Da wir jedoch mit genügend hohem Al-Überschuß arbeiten, konnte die an sich zu berücksichtigende Mischungsaaffinität für die Legierung innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden.

⁶⁾ E. Baur u. R. Brunner, Helv. chim. Acta 17, 958 [1934].

⁷⁾ J. Fischer, Helv. chim. Acta 18, 1028 [1935]; A. Eucken, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15, 27, 63 [1936].

⁸⁾ W. Bues u. H. v. Wartenberg, Z. anorgan. allg. Chem. 266, 281 [1951].

⁹⁾ G. Gattow, Dissertation Göttingen 1956.

¹⁰⁾ Für die Berechnungen haben wir im wesentlichen die in O. Kubaschewski und E. L. Evans („Metallurgical Thermochemistry“, London 1956) tabellierten thermochemischen Kenngrößen benutzt; vgl. die ausführliche Diskussion bei⁹⁾.