

sich unter milden Bedingungen die freien Amidine gewinnen, die sich bei höheren Temperaturen in die symmetrischen Amidine umlagern.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 540]

[1] Umsetzungen von Formamid und N,N-disubstituierten Formamiden mit Dialkylsulfaten vgl. H. Brederick, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm u. H. Keck, Chem. Ber. 92, 329, (1959); H. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen, ibid. 96, 1351 (1963).

[2] G. Simchen, Dissertation, TH Stuttgart 1962; E. C. Taylor u. W. A. Ehrhardt, J. org. Chemistry 28, 1108 (1963).

[3] J. W. Cornforth: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton, N. J., 1949, S. 851.

[4] J. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960); J. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 570 (1957).

Über Waschaktivität hydroxylierter Fettsäurezuckerester

Von Dr. H. Simonis und Dr. R. M. Ismail

Forschungslaboratorium der Firma H. J. Zimmer, Frankfurt/M.

Fettsäurezuckerester, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen im Fettsäurerest enthalten, zeichnen sich nicht nur durch hervorragende Waschaktivität, sondern auch durch 100-proz. bakterielle Abbaubarkeit aus [1]. Es wurden Monohydroxy-, Dihydroxy- und Trihydroxystearinsäurezuckerester, deren geradzahliges Fettsäurerest 14–22 Kohlenstoffatome enthält, durch Hydroxylierung von Fettsäureestern und katalysierte Umesterung mit Saccharose [2,3] in einem polaren Lösungsmittel hergestellt. Das entstehende Gemisch enthält ca. 75 % Mono- und ca. 25 % Diester. Unter anderem wurden die Verbindungen der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1. Eigenschaften hydroxylierter Fettsäurezuckerester

	Fp [°C]	Oberflächen- spannung [a] [dyn/cm]	Netzver- mögen [b] [g/l]
12-Hydroxystearinsäure- zuckerester	58,5–61,5	33,3	0,40
9,10-Dihydroxystearin- säurezuckerester	49,0–51,8	31,4	0,40
9,10,12-Trihydroxy- stearinsäurezuckerester	55,0–58,5	33,5	1,0
Ricinolsäurezuckerester	56,0–60,5	36,5	0,50

[a] Gemessen bei 60 °C in 0,1-proz. wäßrigen Lösungen.

[b] Für $t_N = 100$ sec.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 539]

[1] Untersuchungen unter der Leitung von Prof. Köbel, Berlin, und Prof. Schlegel, Göttingen, für die wir nochmals danken.

[2] L. Osipow, F. de Snell, D. Marra, u. W. C. York, Ind. Engng. Chem. 48, 1459 (1956).

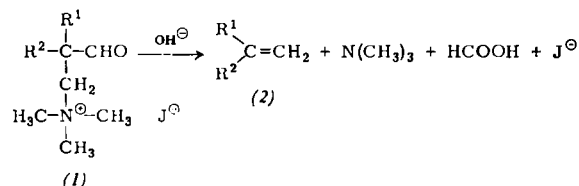
[3] G. R. Ames, Chem. Reviews 60, 541 (1960).

Komplexe Fragmentierung von β -Aminoaldehyden

Von Prof. Dr. F. Nerdel und Dr. D. Frank

Organisch-Chemisches Institut der TU Berlin

Aldehyde der allgemeinen Formel (1) spalten bei 1- bis 7-stündigem Kochen mit überschüssiger (Mol-Verhältnis ca. 1:10) 25- bis 33-proz. NaOH unter komplexer Fragmentierung glatt zu den Olefinen (2), Trimethylamin und Ameisensäure (Ausb. bis 98 %).



R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	CH ₃	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉

Die Aminoaldehyde (1) sind durch Mannich-Kondensation aus den α -verzweigten Aldehyden $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHCHO}$ leicht zugänglich. Weitere Untersuchungen an β -Halogenaldehyden analoger Struktur sind im Gange.

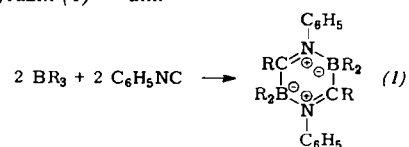
Eingegangen am 19. Juli 1963 [Z 547]

Umsetzung von Boralkylen mit Isonitrilen

Von Prof. Dr. G. Hesse und Dipl.-Chem. H. Witte

Institut für organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

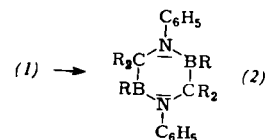
Phenylisonitril setzt sich mit Boralkylen in Äther bei Raumtemperatur zu einem neuen Bor-Stickstoff-Heterocyclen – 2,5-Diboradihydro-pyrazin (1) – um.



(1a): R = C₂H₅, Fp 144 °C, Ausb. 39 %

(1b): R = n-C₄H₉, Fp 125 °C, Ausb. 58 %

Die IR-Spektren von (1a) und (1b) zeigen bei 1560 cm⁻¹ bzw. 1553 cm⁻¹ eine starke Bande, die einer $\text{C}=\text{N}^+$ -Bindung zuzuordnen ist [1]. Die Struktur ist auch mit dem NMR-Spektrum vereinbar [2]. Oberhalb 200 °C lagert sich (1) rasch in (2), ein 2,5-Dibora-piperazin, um.



(2a): R = C₂H₅, Fp 204 °C, sublimierbar

(2b): R = n-C₄H₉, Fp 168–169 °C, im zugeschmolzenen Rohr, sublimierbar.

(2) liefert beim Erhitzen mit CrO₃ in Eisessig Di-n-butylketon, beim Abbau mit Perjodsäure in Eisessig n-Butylacetat. Die IR-Spektren von (2a) und (2b) zeigen eine starke Bande bei 1400 cm⁻¹, die einer BN-Schwingung mit Doppelbindungsanteil zukommen dürfte [3].

(1a), (1b), (2a) und (2b) sind luftbeständig, gut kristallisiert, schwer löslich in Wasser, Eisessig, Methanol und Aceton, gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Durch Kochen in

wäßrigen Säuren und Laugen werden sie nicht verändert. Wasserfreies AlCl_3 färbt die Lösung von (1a) und (1b) in Petroläther nach kurzer Zeit intensiv violett; (2a) und (2b) werden dabei nach längerem Stehen schwach grün. Cyclohexylisonitril reagiert wie Phenylisonitril mit Boralkylen.

Eingegangen am 10. Juli 1963 [Z 542]

- [1] J. D. S. Goulden, J. chem. Soc. (London) 1953, 997.
 [2] Für die Aufnahme und Deutung sind wir Dr. A. Mannschreck, Heidelberg, zu großem Dank verpflichtet.
 [3] G. M. Wyman, K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4068.

Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen III [1]

Spektralphotometrischer Nachweis von Ladungsübergangs-Komplexen des Acceptors Schwefeldioxyd mit den Donatoren Jodid-Ion und Jod

Von Prof. Dr. J. Jander und Dipl.-Chem. G. Türk

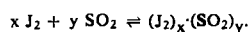
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg. und Anorg.-Chem. Laboratorium der TH München

Wir untersuchten spektralphotometrisch den Einfluß des Kations, der Temperatur, des pH-Wertes (in wäßriger Lösung) und des Lösungsmittels auf das Spektrum von Lösungen der bekannten [2] gelben Addukte von SO_2 und Alkalimetalljodiden. Bei $+20^\circ\text{C}$ zeigt das Absorptionsspektrum einer wäßrigen KJ/SO_2 -Lösung ($c_{\text{KJ}} = 0,1 \text{ m}$; $c_{\text{SO}_2} = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) eine breite Ladungsüberföhrungs-Bande mit einem Maximum bei $341 \text{ m}\mu$. Die Halbwertsbreite betrögt 6800 cm^{-1} . Das Absorptionsmaximum einer wäßrigen NaJ/SO_2 -Lösung ist nur geringfügig verschoben: $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ m}\mu$; das Kation beeinflußt also das Spektrum nicht nennenswert [3]. Das Bandenmaximum einer wäßrigen KJ/SO_2 -Lösung ($c_{\text{KJ}} = 0,1 \text{ m}$; $c_{\text{SO}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) verschiebt sich von $341 \text{ m}\mu$ bei $+31,8^\circ\text{C}$ nach $335 \text{ m}\mu$ bei $+1^\circ\text{C}$, wandert also mit fallender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen. Eine pH-Wert-Erniedrigung bewirkt infolge des damit verbundenen Anstieges der SO_2 -Konzentration eine starke Extinktionszunahme bei $341 \text{ m}\mu$. Bei $+22,6^\circ\text{C}$ liegt das Absorptionsmaximum einer methanolischen KJ/SO_2 -Lösung ($c_{\text{KJ}} = 0,1 \text{ m}$; $c_{\text{SO}_2} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) bei $355 \text{ m}\mu$, bei $-31,7^\circ\text{C}$ bei $347 \text{ m}\mu$. Im Vergleich zu Wasser als Lösungsmittel wird die Bande in Methanol also rotverschoben.

Auf optischem Wege nach Briegleb [4] konnten wir die Existenz eines 1:1-Komplexes, JSO_2^- , in wäßriger Lösung nachweisen. Die Stabilitätskonstante des schwachen Komplexes läßt sich zu $K_c^{20^\circ} \approx 1,0 \text{ l/Mol}$ abschätzen; aus Löslichkeitsdaten [5] berechneten wir $K_c^{25^\circ} \approx 0,8 \text{ l/Mol}$.

Die Ergebnisse zeigen [6], daß die gelben Addukte Ladungsübergangs-Komplexe im Sinne Mullikens [7] sind, bei denen die Jodid-Ionen als Donator, die SO_2 -Molekeln als Acceptor fungieren. IR-spektroskopische Messungen in Acetonitril führten zu dem gleichen Ergebnis [3]. Das Termschema des Komplexes konnte vollständig berechnet werden [6,8]: $W_N = \Delta H = -1,68$, $W_0 = -0,12$, $W_1 = 77,68$, $W_E = 82,16 \text{ kcal/Mol}$.

Während wir beim tensimetrischen Abbau einer Lösung von Jod in flüssigem SO_2 bei $-61,5^\circ\text{C}$ keinen Hinweis auf eine Additions-Verbindung erhielten [9], zeigen Tieftemperaturspektren dieser Lösung ($\gamma_{\text{J}_2} = 7,7 \cdot 10^{-5}$) eine deutliche Blauverschiebung der Jodbande, die mit fallender Temperatur zunimmt. Der λ_{max} -Wert des Jods betrögt bei $-14,7^\circ\text{C}$ $493,5 \text{ m}\mu$, bei $-41,8^\circ\text{C}$ $490 \text{ m}\mu$ und bei $-73,5^\circ\text{C}$ $482,5 \text{ m}\mu$. Die Blauverschiebung der Jodbande gilt als sicherer Nachweis einer Charge-Transfer-Komplexbildung gemäß der Gleichung



Die Stöchiometrie des Komplexes ist noch unbekannt, seine Stabilität ist gering. Seine Bildungsenthalpie bei -15°C wird auf $\Delta H \approx -2 \text{ kcal/Mol}$ geschätzt [6] und entspricht somit der Stabilität von Jod-Aromaten-Komplexen. In dem Komplex fungiert die Jod-Molekel als Donator, die SO_2 -Molekel als Acceptor. Für die ungewöhnliche Donatorfunktion des Jodmoleküls gibt es einige Beispiele: den Autokomplex des Jods, J_4 [10] und das komplexe Kation J_3^+ [11].

Eingegangen am 16. Juli 1963 [Z 544]

- [1] 2. Mitteilung: J. Jander u. G. Türk, Chem. Ber. 95, 2314 (1962).
 [2] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Jod, Verlag Chemie, Berlin 1933, S. 401.
 [3] S. a. E. R. Lippincott u. F. Eugene, Spectrochim. Acta (London) 17, 123 (1961).
 [4] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Molekül- und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen, Springer-Verlag, Berlin, 1961, S. 199 ff.
 [5] Ch. J. J. Fox, Z. physik. Chem. 41, 458 (1902).
 [6] G. Türk, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1963.
 [7] R. S. Mulliken, J. physic. Chem. 56, 801 (1952).
 [8] Für die Bedeutung der einzelnen Energiewerte siehe [3] S. 3.
 [9] S. a. G. Jander u. H. Mesech, Z. physik. Chem. 183A, 121 (1939).
 [10] G. Kortüm u. H. Koffer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 67 (1963).
 [11] J. Arotsky, H. C. Mishra u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1962, 2582.

Über Amide und Imide des vierwertigen Titans und Zirkons

Von Prof. Dr. O. Schmitz-DuMont, G. Mietens und B. Ross

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Amide des dreiwertigen Titans, Chroms und Kobalts wurden aus Lösungen von $\text{K}_3[\text{Ti}(\text{SCN})_6]$ [1], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ [2] in flüssigem NH_3 durch Fällung mit der äquivalenten Menge KNH_2 als amorphe Niederschläge erhalten. Es wurde versucht, analog die Amide des vierwertigen Titans und Zirkons darzustellen.

$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ (1), das nach M. Schmeisser [3] durch Umsatz von TiCl_4 mit N_2O_5 erhalten wurde, löst sich mit gelber Farbe unter teilweiser Ammonolyse in flüssigem NH_3 . Dabei fallen geringe Mengen des orangegelben $\text{Ti}(\text{NH}_2)_{2,83}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_3)_{1,17}$ ($x = 1,08 - 1,15$) aus. Der Umsatz von (1) mit KNH_2 (1:4) führt zu einem braunen Produkt, das ziemlich genau der Formel $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ entspricht. Unter Vertiefung der Farbe spaltet es beim Überleiten von N_2 selbst bei -78°C NH_3 ab und geht wahrscheinlich in das Imid über, das noch nicht analysiert werden konnte, weil es explodiert.

Das aus Zirkonhydroxyd und Salpetersäure dargestellte, noch HNO_3 enthaltende, kristalline $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ eignet sich nicht für die Gewinnung von $\text{Zr}(\text{NH}_2)_4$, da es mit flüssigem NH_3 einen Zr-, N- und O-haltigen uneinheitlichen Niederschlag ergibt.

Durch Umsatz von ZrCl_4 mit KSCN in Acetonitril wurde $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2) erhalten, das beim Erhitzen im Vakuum auf 90°C alles CH_3CN abgibt. Das acetonitrilfreie Komplexsalz löst sich mit schwach gelber Farbe in flüssigem NH_3 ; nach dem Abdampfen des NH_3 verbleibt $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{NH}_3$. Bei Zusatz von KNH_2 zu einer Lösung von acetonitrilfreiem (2) (4:1) fällt ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Überleiten von N_2 bei 22°C die Zusammensetzung $\text{Zr}(\text{NH})_2$ besitzt. Das amorphe Imid ist im Gegensatz zu der Titanverbindung nicht explosiv.

Eingegangen am 10. Juli 1963 [Z 552]

- [1] O. Schmitz-DuMont u. G. Broja, Z. anorg. allg. Chem. 258, 307 (1949).
 [2] O. Schmitz-DuMont, J. Pilzecker u. H. F. Piepenbrink, Z. anorg. allg. Chem. 248, 175 (1941).
 [3] M. Schmeisser, Angew. Chem. 67, 493 (1955).