

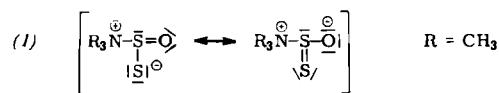
Addukte des Dischwefelmonoxyds

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und cand. chem. R. Steudel

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Das Dischwefelmonoxyd ist wegen seiner S=S-Doppelbindung [1] stark ungesättigt und polymerisiert leicht unter teilweiser Zersetzung zu Polyschwefeloxyden und SO₂ [2]. Eine Stabilisierung des monomeren S₂O gelang durch nucleophile Addition von Aminen unter Beteiligung der 3d-Orbitale des Schwefels. Trimethylamin reagiert mit S₂O zum intensiv zitronengelben, kristallinen S₂O-N(CH₃)₃ (1), das sich bei -30 °C/2 Torr Gesamtdruck abscheidet. Bei +20 °C zerfällt (1) langsam in Amin, SO₂ und Schwefel.

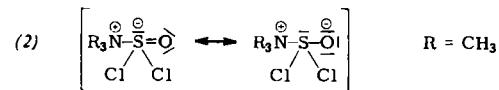
Die gelbe Farbe von (1) weist auf eine S-S-Bindung mit Doppelbindungsanteil hin.



(1) ist im Vakuum oberhalb -10 °C sublimierbar. In dem Dampf lässt sich freies S₂O durch sein UV-Absorptionsspektrum nachweisen. Damit gelang erstmals die reversible Verdampfung des kondensierten S₂O.

N(C₂H₅)₃ und NH₃ bilden mit S₂O ebenfalls Addukte, wobei das letztere unterhalb 0 °C zu roten Folgeprodukten weiter reagiert.

SOCl₂·N(CH₃)₃ (2) wurde analog durch fraktionierte Kondensation aus den Komponenten bei -30 °C erhalten. (2), farblose Kristalle, sublimiert oberhalb -20 °C im Vakuum und hydrolysiert quantitativ zu HCl, SO₂ und Amin.



Sehr instabile Addukte bildet S₂O durch elektrophile Addition von BF₃. Die gemeinsame Kondensation der Komponenten ergab unterhalb -160 °C das bordeauxrote S₂O·nBF₃ (3) (n = 2 oder 3), das erst beim thermischen Abbau im Vakuum bei -140 °C vom BF₃-Überschuss befreit werden konnte. SO₂·BF₃ (3) dagegen war unter diesen Bedingungen bis -150 °C stabil.

Eingegangen am 8. Juli 1963 [Z 545]

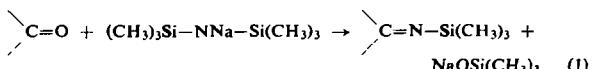
- [1] P. A. Giguere, J. physic. Chem. 64, 190 (1960).
[2] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 233, 385 (1937).
[3] H. S. Booth u. D. R. Martin, J. Amer. chem. Soc. 64, 2198 (1942).

Reaktionen des Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amids

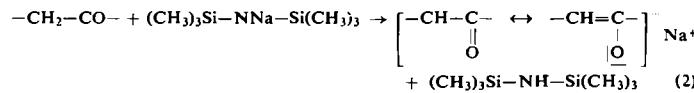
Von Dr. C. R. Krüger und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

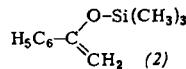
Während Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen nach Gl. 1 reagiert [1], werden Carbonylverbindungen mit reaktionsfähigem



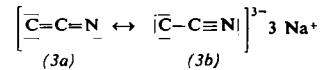
Wasserstoff nahezu quantitativ in die korrespondierenden Natrium-Enolate überführt (Gl. 2).



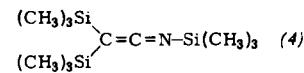
(1) eignet sich daher vorzüglich als Base selbst für sterisch gehinderte Kondensationsreaktionen (z. B. Äthylisobutyryat → Äthylisobutyrylisobutyryat, 30 % Ausb.). Mit Halogensilanen ergeben zahlreiche Na-Enolate O-silyl-substituierte Enole, z. B. (2). K_p 93–94 °C, n_D²⁰ 1,5008.



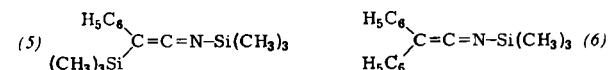
Analog zu Gl. 2 setzt sich (1) mit reaktionsfähigen Nitrilen um. Acetonitril liefert quantitativ zwischen -60 und +30 °C das in Äther unlösliche, mit Isocyanaten und Cyanamiden isostere Salz (3).



(3b) reagiert mit Methyljodid zum Pivalinsäurenitril, (3a) mit Trimethylchlorsilan zum überraschend stabilen Keten-imin (4). (K_p 214–216 °C, n_D²⁰ 1,4560, D₂₃ 0,8269; v C=C=N:



2020 cm⁻¹; das ¹H-NMR-Spektrum zeigt 2 Signale der Si(CH₃)₃-Gruppen bei δ: 0,20 und δ: 0,098 im Verhältnis 1:2. Analog wurden aus Mono- und Diphenylacetonitril (5) bzw. (6), gelbe Öle, dargestellt.



Bei anderer Reaktionsführung kondensieren sich die Nitrile. (1), mit Korksäuredinitril in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, liefert α-Cyanocycloheptanonimid (Fp 97 °C) in 96-proz. Ausbeute [2].

(1) eignet sich ferner gut als Base in Wittig-Reaktionen. (Benzophenon → 1,1-Diphenyläthylen; 92 %).

Eingegangen am 9. Juli 1963 [Z 541]

[1] C. Krüger, E. G. Rochow u. U. Wannagat, Chem. Ber., im Druck.

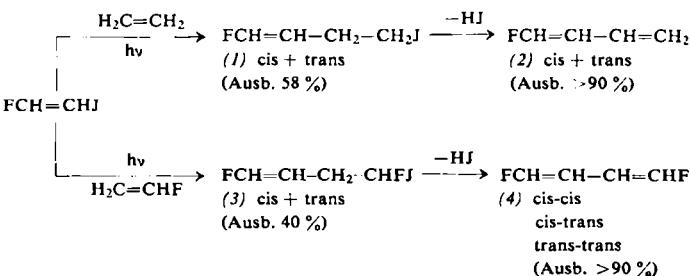
[2] K. Ziegler u. R. Aurnhammer, Liebigs Ann. Chem. 513, 57 (1934).

1-Mono- und 1,4-Dihalogen-1,3-butadiene mit bevorzugter cis-Struktur [*]

Von Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

Die photochemische Anlagerung von 2-Fluor-1-jodäthylen [1,2] an Äthylen oder Fluoräthylen liefert die Addukte (1) und (3), aus denen durch Jodwasserstoff-Abspaltung 1-Fluor-1,3-butadien (2) und 1,4-Difluor-1,3-butadien (4) entstehen.



Die Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt: (1) und (3) an Apiezon L/Firebrick, 120 °C, Stickstoffstrom, Megachrom Beckman, Desorption cis vor trans. (2) und (4) an β,β' -Oxydipropionitril [3] + Di-n-butylmaleat/Firebrick, (2): 0 °C, (4): 40 °C, Heliumstrom, GC 2-Beckman. Bei (2) Desorption cis vor trans, bei (4) relative Retentionszeiten: cis-cis = 1, cis-trans = 1,16, trans-trans = 1,45.

Alle Isomeren wurden IR- und UV-spektroskopisch, zum Teil auch durch ihr NMR-Spektrum identifiziert [4].

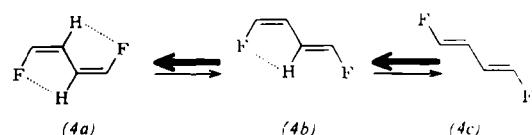
Das zu (4) analoge, als Isomerengemisch [5] und als trans-Isomer [6] bekannte 1,4-Dichlor-1,3-butadien (5), wurde gleichfalls gaschromatographisch getrennt (Embacel-May-Baker, 45–60 mesh mit 20 % β,β' -Oxydipropionitril + Dianonylphthalat (1:1), 100 °C, Heliumstrom, F und M 500). Das zu (2) analoge Gemisch aus cis- und trans-1-Chlor-1,3-butadien (6) [7] ließ sich unter den gleichen Bedingungen wie (4), jedoch bei 20 °C, gaschromatographisch trennen.

Die thermische Isomerisierung der genannten Butadiene in Benzol mit 1 % Jod bei 100 °C ergab, daß in allen Fällen die cis-Formen stabiler sind als die trans-Formen. Tabelle 1 zeigt die Isomerenverteilung im Gleichgewicht sowie die relativen Isomerenstabilitäten, bei denen berücksichtigt ist, daß die im Gleichgewicht statistisch zweimal erscheinenden cis-trans-Formen energiemäßig nur einfach zählen.

Tabelle 1. Isomerenverteilung nach der Isomerisierung bei 100 °C in Benzol/1 % Jod und Stabilitätsverhältnisse RS der Isomeren

- (2) cis = 62 %, trans = 38 %, RS ca. 1,6:1
 (6) cis = 70 ± 5 %, trans = 30 ± 5 % RS ca. 2,3:1
 (4) cis-cis = 43 %, cis-trans = 43 %, trans-trans = 14 %, RS = 3,4:1,7:1
 (5) cis-cis 51 %, cis-trans = 40 %, trans-trans = 9 %, RS = 5,7:2,2:1

Alle Meßwerte [4] deuten darauf hin, daß diese cis-Bevorzugung durch Wechselwirkung zwischen Halogen und Wasserstoff entsteht [(4a)–(4c)].



Daraus resultiert, entgegen der Lehrmeinung, unsere vorläufige Arbeitshypothese: Zwischen Substituenten überwiegen die Anziehungskräfte (wahrscheinlich intramolekulare van der Waals-Kräfte), wenn nicht H–H-Wechselwirkung (wie in reinen Kohlenwasserstoffen) oder extreme Raumfüllung (wie bei 1,2-Dijodäthylen) vorliegen.

Eingegangen am 5. August 1963 [Z 553]

[*] IV. Mitteilung über „Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter cis-Struktur“. III. Mitteilung: [1].

[1] H. G. Viehe, J. Dale u. E. Franchimont, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. G. Viehe, Chem. Ber. 93, 1697 (1960).

[3] Bis-(2-cyanäthyl)-äther.

[4] Die ausführlichere Arbeit soll in Chem. Ber. veröffentlicht werden.

[5] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 2080 (1948).

[6] R. Criegee, W. Hörauf u. W. D. Schellenberg, Chem. Ber. 86, 126 (1953); E. H. Braye, persönliche Mitteilung einer im Bull. Soc. chim. Belge erscheinenden Arbeit.

[7] A. C. Onitschenko u. N. J. Aronowa, Ber. Akad. Wiss. USSR 132, 138 (1960).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Getreidechemiker-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V.

vom 28. bis 30. Mai 1963 in Detmold

Aus den Vorträgen:

Bestimmung von Radioaktivität in Lebensmitteln

R. Ehret, Karlsruhe

Für die Lebensmittelüberwachung sind die von Atombombenversuchen herrührenden und mit dem „Fallout“ auf die Erde gelangenden Radionuklide, insbesondere Strontium-90, Jod-131, Strontium-89 und Caesium-137 interessant. Für die Messung der Gesamtaktivität kommt praktisch nur die β -Strahlung in Betracht. Sie ist besonders hoch bei Blattgemüse, da rund 80 % der Kontamination von Pflanzen über die Blätter und nur etwa 20 % durch Aufnahme aus dem Boden erfolgt. Lebensmittel aus unterirdischen Pflanzenteilen, wie Kartoffeln und Spargel, enthalten wenig radioaktive Nuclide.

Da die Strahlungsenergien der Nuclide sehr verschieden sind und ein Teil der Strahlung in der Probe absorbiert wird, ist die Messung der Gesamt- β -Aktivität mit erheblichen Fehlern belastet. Zur Verringerung der Selbstabsorption verwendet man Großflächenzähler, bei denen die Probe in möglichst dünner Schicht unter das Meßgerät kommt. Die Meßgrenze der Gesamt- β -Aktivität liegt bei 1 pc/kg.

Die γ -Strahlung wird zur spektrometrischen Erfassung von Caesium-137 und Jod-131 herangezogen.

Strontium-90 kann nur nach chemischer Abtrennung gemessen werden. Die Gefährlichkeit einer Sr-Aktivität ist vom Sr⁹⁰/Sr⁸⁹-Verhältnis abhängig, das sich in einem auf der unterschiedlichen Rückstreuung der β -Strahlung beruhenden Schnellverfahren ermitteln läßt. Es wurden Kurvenbilder von Meßergebnissen an Bodenproben und verschiedenen Lebensmitteln gezeigt. Bei Getreide fällt ein besonders hoher Gehalt von Caesium-137 auf. Die Kontamination des Mehls ist nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ so hoch wie die des Kernes.

Methoden zur Messung geringer Aktivitäten in Getreide und Getreideprodukten

D. Merten, Kiel

Vortr. ergänzte die Ausführungen von Ehret mit dem Hinweis auf die praktisch alle Radionuklide (etwa 200) des „Fallout“ umfassende Kontamination des Getreides. Die meisten haben allerdings nur kurze Halbwertszeiten. Eine Dekontamination des Getreides durch Waschen mit gewöhnlichem Wasser ist nur in geringem Umfang möglich. Erfolgreicher kann die Anwendung von Komplexbildnern sein. Die Höhe der Kontamination ist in den letzten Jahren merklich gestiegen. Sie ist bei Getreide jeweils abhängig von der „Fallout“-Menge, die kurz vor der Ernte niedergeschlagen wird.