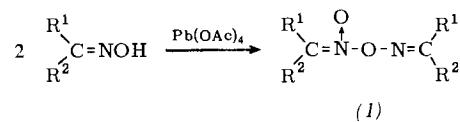


Oxydation aromatischer und α,β -ungesättigter Oxime mit Bleitetraacetat

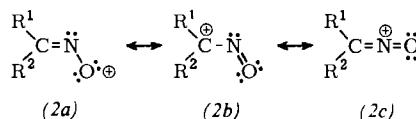
H. Kropf, Hamburg

Während bei der Reaktion aliphatischer und alicyclischer Oxime mit Bleitetraacetat gem.-Acetoxy-nitroso-alkane oder deren Dimere anfallen [1], lassen sich diese bei der Oxydation aromatischer und α,β -ungesättigter Oxime nicht oder nur für sehr kurze Zeit nachweisen. In Lösungsmitteln wie Äther-Tetrahydrofuran, Benzol oder Methylenchlorid erhält man hier neben den Carbonylverbindungen die Oximanhydrid-N-oxide [1] [2].



Beispiele: α - oder β -Benzaldoxim \rightarrow Benzaldoximanhydrid-N-oxid, α - oder β -Zimtaldoxim \rightarrow Zimtaldoximanhydrid-N-oxid, α - oder β -Furfuraldoxim \rightarrow Furfuraldoximanhydrid-N-oxid, Benzophenonoxim \rightarrow Benzophenonoximanhydrid-N-oxid; α - oder β -Benzildioxim \rightarrow Diphenylfuroan.

Die Bildung dieser Verbindungen wird als Abspaltungreaktion der primär entstehenden mesomeren Kationen (2) durch noch nicht umgesetztes Oxim gedeutet.



Da man nach der Oxydation von unsymmetrisch substituierten Oximen, d. h. vor allem von Aldoximen, in keinem Fall sterisch einheitliche Isomere isoliert, kann auch eine Beteiligung der Grenzformel (2c) nicht ausgeschlossen werden. Die dem eingesetzten Oxim entsprechende Carbonylverbindung entsteht wohl aus dem intermediär auftretenden gem.-Acetoxy-nitroso-alkan über eine gem.-Diacetoxy-Verbindung. Dafür spricht auch das Auftreten von nitrosoen Gasen bei der Umsetzung in Eisessig, bei der auch kein Oximanhydrid-N-oxid nachgewiesen werden konnte. Benzaldoximanhydrid-N-oxid lässt sich mit HCl /Eisessig zum Oxim und der Nitroso-Verbindung disproportionieren.

[1] D. C. Iffland u. G. X. Criner, Chem. and Ind. 1956, 176; H. Kropf u. R. Lambeck, unveröffentlicht.

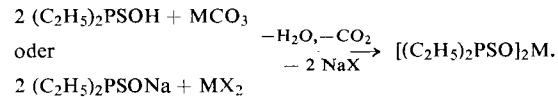
[2] Diese Verbindungen wurden z.T. auch aus den Oximen mit nitrosoen Gasen, salpetriger Säure, Na-Hypochlorit oder $\text{J}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ hergestellt und als Oximperoxyde bezeichnet: J. L. Smith, Chem. Reviews 22, 239 (1938); J. H. Boyer u. H. Alul, J. Amer. chem. Soc. 81, 4237 (1959).

Koordinationspolymere der Dialkylphosphinsäuren

W. Kuchen und H. Hertel, Aachen

Phosphinsäuren treten in Metallkomplexen verschiedentlich als Brückenliganden auf. So sind die Dialkyldithiophosphinato-Komplexe $[\text{R}_2\text{PSS}]_2\text{M}$ des $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ und $\text{Hg}(\text{II})$ über Ligandenbrücken assoziiert. Eine geringere Assoziation zeigen in benzolischer Lösung die entsprechenden $\text{Zn}(\text{II})$ -Komplexe der Säuren $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSSeH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSeSeH}$. Hingegen wurden für die Dialkylphosphinato-Komplexe $[\text{R}_2\text{POO}]_2\text{Co}$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, C_4H_9) in Benzol, je nach Vorbe-

handlung der Präparate, Molgewichte bis zu ca. 15000 gefunden. Koordinationspolymere entstehen auch bei der Umsetzung von Diäthylthiophosphinsäure oder ihres Na-Salzes mit Metallcarbonaten oder den entsprechenden Halogeniden in organischen Lösungsmitteln:



Das farblose Bis-(diäthylthiophosphinato)-zink(II) und der entsprechende tiefblaue Co(II)-Komplex sind pulverige, ohne Zersetzung schmelzende Substanzen, die sich in organischen Lösungsmitteln nach vorhergehendem Aufquellen lösen. Ihre sehr viscosen benzolischen Lösungen hinterlassen nach dem Eindunsten glatte, gut haftende Filme. Osmometrische Molgewichtsbestimmungen in Benzol zeigten eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Molgewichte, die z. B. beim Zn-Komplex zwischen 3000 und 12000 (bei 10–65 g/l, 25 °C) variierten. Osmotisch wurde für den Co-Komplex mit einer Zellophan-600-Membran, die sich als durchlässig für geringfügige niedermolekulare Anteile der polydispersen Substanz erwies, ein Molgewicht von 60000 ($\pm 20\%$) ermittelt. Die mit zunehmender Konzentration der benzolischen Lösungen bei der Komplexe stark zunehmenden Viscositätszahlen sowie die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Molgewichte lassen auf das Vorliegen schwach aggregierter Fadenmoleküle schließen.

Struktur und Thermodynamik geschmolzener Halogenide

H. Kühnl, Gießen

Beim Lösen von Halogeniden mehrwertiger Metalle in geschmolzenen Alkalihalogeniden entstehen Halogenokomplexionen. Eine Aussage über die Koordination und Assoziation der gelösten Salze liefert ein Vergleich der Liquiduslinien auf der alkalichlorid-reichen Seite der Zustandsdiagramme mit theoretisch berechneten Kurven. Letztere wurden nach einer Methode von Flood und Urnes [1] auf Grund des Temkin'schen Modells der Salzschmelzen erhalten.

In einer KCl -Schmelze bilden sich demnach mit den Chloriden des zweiwertigen Cr , Mn , Fe , Co , Cu , Zn , Cd und Mg Komplexe des Typs $[\text{MCl}_4]^{2-}$. TiCl_2 und VCl_2 assoziieren dagegen zu komplizierteren Gemischen mehrkerniger Komplexionen. Die Chloride der dreiwertigen Ionen liegen vorwiegend als $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Komplexe vor, wie Lösungen des TiCl_3 , VCl_3 , CeCl_3 und PuCl_3 in einer KCl -Schmelze zeigen. Ausnahmen bilden das AlCl_3 und FeCl_3 , bei denen man Ionen des Typs $[\text{M}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ annehmen muß.

Analoges gilt für Lösungen in geschmolzenem RbCl . In einer NaCl -Schmelze erhält man, bedingt durch die höhere Ladungsdichte des Na^+ , niedrigere mittlere Koordinationszahlen als in geschmolzenem KCl oder RbCl .

Der Einfluß der Zusammensetzung von gemischten Schmelzen aus Alkalihalogeniden, z.T. mit Zusätzen von Erdalkalihalogeniden, auf die Lösungsenthalpie von FeCl_2 und FeBr_2 wurde durch EMK-Messungen untersucht. Das Lösungsmittel lässt sich dabei durch die mittlere Ladungsdichte der Kationen oder Anionen beschreiben. Ein Abbiegen der Kurven Lösungsenthalpie/Kationenpotential lässt darauf schließen, daß in Lösungen von FeCl_2 bei dem Ionenpotential 1,2 Komplexanionen in kationische Einheiten übergehen.

Eine Änderung der mittleren Ladungsdichte der Anionen wirkt sich bei Lösungen von FeBr_2 in Bromidschmelzen auf die freie Überschuß-Lösungsenthalpie um den Faktor 10^{-15}

[1] H. Flood u. S. Urnes, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 834 (1955).