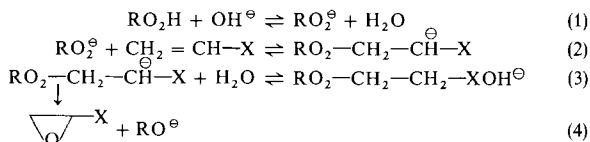


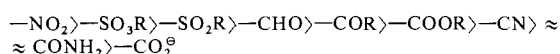
Zur basenkatalysierten Reaktion organischer Hydroperoxide mit elektronenarmen Olefinen

Von Heinz Kropf (Vortr.) und Michael Ball^[*]

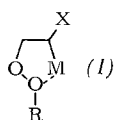
Organische Hydroperoxide reagieren mit elektronenarmen Olefinen basenkatalysiert entweder zu den Dialkylperoxiden^[1, 2] oder im Sinne der von Weitz und Scheffer^[3] gefundenen Epoxidierung α, β -ungesättigter Ketone mit H_2O_2 zu Epoxiden^[4, 5]



Eine Abgrenzung dieser beiden Richtungen aufgrund der thermodynamischen Aciditätsreihe



wobei mit stark acidifizierenden Substituenten die Epoxide erhalten werden sollen^[4], erscheint nach unseren Ergebnissen^[2], insbesondere mit Vinylsulfonsäureestern und Divinylsulfon, nicht möglich. Ein Zusammenhang ergibt sich dagegen mit der Lebensdauer des intermediären Carbanions, d. h. der Protonierungsgeschwindigkeit als Quotient von kinetischer und thermodynamischer Acidität der erhaltenen Peroxide, wie auch die Abhängigkeit der Ausbeuten an Dialkylperoxid von der Konzentration an Alkali und dem Lösungsmittel zeigt. Der Einfluß der Art des Alkalis – Erhöhung der Peroxidausbeuten in der Reihenfolge $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ – läßt vermuten, daß die Eliminierung zum Epoxid über einen cyclischen Übergangskomplex (1) verläuft. Für diese Ansicht spricht auch, daß mit H_2O_2 fast ausschließlich die Epoxide erhalten werden.



[*] Prof. Dr. H. Kropf und Dipl.-Chem. M. Ball
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] D. Harman, US-Pat. 2508256 (1948) und Brit. Pat. 658816 (1948), Shell Development Co.

[2] H. Kropf et al., Tetrahedron 26, 1347 (1970); Liebigs Ann. Chem. 743, 151 (1971).

[3] E. Weitz u. A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2327 (1921).

[4] N. C. Yang u. R. A. Finnegan, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5845 (1968).

[5] G. B. Payne, J. Org. Chem. 25, 275 (1960).

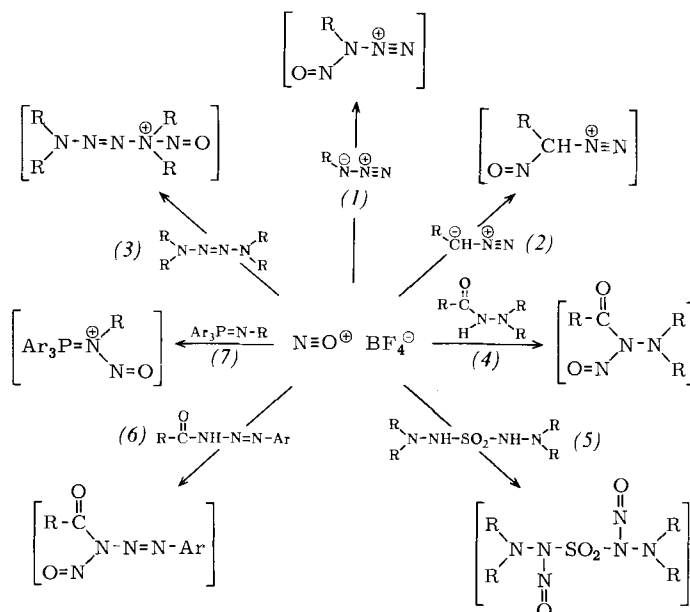
Elektrophile Nitrosierungen mit Nitrosyl-tetrafluoroborat

Von Richard Kreher (Vortr.), Hans Hennige und Manfred Schmidt^[*]

Die Komplexierung von Aziden mit Lewis-Säuren wurde von uns systematisch als Methode zur Erzeugung von N-Diazonium-Ionen studiert^[1]. Eine konsequente Erweiterung

[*] Prof. Dr. R. Kreher, Dr.-Ing. H. Hennige und Dipl.-Ing. M. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

zung dieser Arbeiten ist die Nitrosierung organischer Azide (1) mit Nitrosyl-tetrafluoroborat^[2]. Einen unabhängigen Zugang zu N-Diazonium-Salzen, die als Vorläufer von Nitrenium-Ionen Beachtung verdienen^[3], sollten auch die Umsetzungen von 2-Tetrazinen (3) sowie von acylierten Hydrazinen (4) und N,N'-Sulfonyl-dihydrazinen (5) mit dem gleichen Elektrophil liefern.



Nach unseren Erfahrungen lassen sich auch 1-Acyl-3-aryl-triazene (6) und substituierte Iminophosphorane (7) mit einem nucleophilen Stickstoffatom bereits unter milden Bedingungen mit dem reaktiven Nitrosyl-tetrafluoroborat nitrosieren^[4]. Diese Umsetzungen verschaffen einen eleganten Zugang zu reaktiven Nitroso-Verbindungen, die in der Regel nicht isolierbar sind und mechanistisch interessante Fragmentierungsreaktionen eingehen. Die universelle Bedeutung dieser Folgereaktionen im Hinblick auf die Erzeugung reaktiver kationischer Zwischenstufen wurde kommentiert.

[1] R. Kreher u. G. Jäger, Z. Naturforsch. 20b, 1131 (1965); Angew. Chem. 77, 963 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 952 (1965); R. Kreher, Vortrag bei der Chemiedozenten-Tagung 1970 in Köln.

[2] Unter analogen Bedingungen zeigen die untersuchten isoelektronischen Diazo-Verbindungen (2) überraschend ein unterschiedliches Verhalten. – Vgl. G. Wagner, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1971.

[3] P. G. Gassmann, Accounts of Chemical Research 3, 26 (1970).

[4] Über den Einsatz von Nitrosyl-tetrafluoroborat zur Erzeugung von Carbonium-Ionen aus organischen Aziden berichteten M. P. Doyle u. W. Wierenga, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4999 (1970).

Molekül- und Kristallstrukturen einiger Ni(0)-Komplexe

Von Carl Krüger (Vortr.), B. L. Barnett und Y.-H. Tsay^[*]

Elementarer Stickstoff wird von Bis(tricyclohexylphosphan)nickel als Bis[bis(tricyclohexylphosphan)nickel]distickstoff (1) fixiert^[1], $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}_2\text{N}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$. Die Röntgenstrukturanalyse von (1) ergibt ein lineares Ni—N—N—Ni-System (Ni—N: 1.78 Å, N—N: 1.12 Å). Die P_2Ni -Gruppierungen sind um 105° gegeneinander

[*] Dr. C. Krüger, B. L. Barnett und Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

verdrillt, wodurch sich ein Einschluß-Effekt gegenüber dem Stickstoff durch vier der Cyclohexylgruppen ergibt. Eine analoge Verdrillung konnten wir auch im Bis[1,3-bis(dicyclohexylphosphino)propan-nickelhydrid] $\{[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]NiH\}_2$, beobachten.

Weiterhin wird über vergleichende Untersuchungen an mehreren σ -Ni—C-Bindungen enthaltenden Verbindungen berichtet. Die Strukturanalyse des Tricyclohexyläthyliden-phosphoran-tricarbonylnickels, $(C_6H_{11})_3PCH(CH_3)Ni(CO)_3$, ergab eine vergleichsweise verlängerte Bindung (2.097 Å) zwischen dem tetraedrisch umhybridisierten Kohlenstoff der Äthyliden-Gruppe und Nickel. Der entsprechende Ni—C-Abstand im quadratisch planaren Tricyclohexylphosphan-methylnickel-pentandionat $(C_6H_{11})_3PNiCH_3C_5H_7O_2$, beträgt 1.94 Å.

[1] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., im Druck.

Neue Impulse für die Ernährungs- und Lebensmittelforschung im Bereich des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML)

Von Felix Krusen^[*]

Von den 16 Bundesforschungsanstalten im Geschäftsbereich des BML befassen sich acht ausschließlich oder überwiegend mit Ernährungs- und Lebensmittelforschung (Fleisch, Fisch, Milch, Fett, Getreide, Lebensmittelrisikoforschung, Qualität pflanzlicher Erzeugnisse, Hauswirtschaft). Durch Neuordnung der BML-Forschung wurden drei Fachbereiche mit Senaten aus den leitenden Wissenschaftlern und 25% wissenschaftlichen Mitarbeitern gebildet. Der Fachbereich „Ernährungsforschung und Lebensmitteltechnologie“, der aus den acht oben genannten Bundesforschungsanstalten besteht, hat die Forschungsprogramme der einzelnen Anstalten zu fünf Rahmenplänen zusammengefaßt: Erhaltung und Verbesserung der Lebensmittelqualität, Fortschritte in der Lebensmitteltechnologie, verbraucherorientierte Forschung, ökonomische Probleme, Fischereiforschung. Daneben bestehen drei Schwerpunktthemen: Rückstände, Eiweißproduktion, Fettqualität. Ziel ist die Steigerung der Zusammenarbeit und Förderung der Verbundforschung zwischen den Anstalten; dadurch ist eine Verbesserung der Effizienz zu erwarten.

[*] Dr. Felix Krusen
Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
53 Bonn-Duisdorf

Die Beziehungen des Trichlormethansulfenylchlorids und verwandter Verbindungen zur Kohlensäurechemie

Von Engelbert Kühle^[*]

Es wird versucht, das als Orthokohlensäuretrichlorid-sulfenylchlorid zu bezeichnende Trichlormethansulfenylchlorid („Perchlormethylmercaptan“) Cl_3C-SCl sowie die sich hiervon ableitenden Sulfenylchloride wie Chlorcarbonylsulfenylchlorid, Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid, Imino-chlormethansulfenylchlorid und Dichlormethanbis(sulfenylchlorid) in ein allgemeines Schema der Kohlensäurechemie einzuordnen. Anhand einiger Umsetzungen werden die Beziehungen dieser Sulfenylchloride zu Kohlen-säurederivaten dargelegt.

[*] Dr. E. Kühle
Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Organoblei-Verbindungen $(Y-C_6H_4)_nPbX_{4-n}$ mit reaktiven Substituenten Y

Von Friedo Huber und Eberhard Kunze (Vortr.)^[*]

Verbindungen R_nPbX_{4-n} ($n = 4, 3, 2, 1$) mit $R = m-O_2N-C_6H_4$ wurden als Modellsubstanzen für $R' = Y-C_6H_4$ mit Y als reaktivem Substituenten 2. Art dargestellt und untersucht. Das durch direkte Nitrierung von $(C_6H_5)_4Pb$ nicht darstellbare R_4Pb kann nach Einführung der Nitrogruppe in $(C_6H_5)_2Pb(NO_2)_2$ durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure [das gleiche Verfahren gelingt auch bei $(Z_m-C_6H_{5-m})_2Pb(NO_2)_2$ mit $Z = 4-CH_3$, $3-CH_3$, $m = 1$ und $Z = 3, 5-CH_3$, $m = 2$] und Umsetzung des erhaltenen $R_2PbSO_4 \cdot xH_2O$ zu R_2PbX_2 , durch dessen Symmetrierung mit Hydrazin erhalten werden. Schonender Abbau mit Brom führt zu R_3PbBr . $RPb(OCO-CH_3)_3$ wird durch Reaktion von $Hg(OCO-CH_3)_2$ mit $R_2Pb(OCO-CH_3)_2$ dargestellt. $R_2Pb(OCO-CH_3)_2$ ergibt mit HBr und $(C_6H_5)_4PBr$ in Eisessig $[(C_6H_5)_4P]_2(R_2PbBr_4)$, mit HCl und $(C_6H_5)_4PCl$ in Aceton/Methanol $(C_6H_5)_4P(PbCl_3)$. Die Einführung der Nitrogruppen erschwert den elektrophilen Angriff an der Aryl-Blei-Bindung; die Löslichkeiten sind zum Teil wesentlich verändert.

[*] Prof. Dr. F. Huber und Dipl.-Chem. E. Kunze
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

Anionenaustauscher-Verhalten von Protactinium und anderen Elementen in Mischungen von HNO_3 , HF und organischen Lösungsmitteln

Von H. Lagally (Vortr.), J. I. Kim und H.-J. Born^[*]

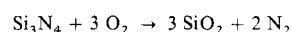
Das Anionenaustauscher-Verhalten von Protactinium wurde in mehreren mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln untersucht, die HNO_3 und HF als Komplexbildner enthalten. Es wurden Lösungsmittel mit niedriger bis hoher Dielektrizitätskonstante ausgewählt. Auch die Adsorption von Uran, Thorium und anderen Elementen in diesen Lösungen wurde erforscht. Durch Variation des Lösungsmittels und dessen Anteils in der Säuremischung gelingt es, die Adsorption der betreffenden Anionen am Austauscherharz in gewünschtem Maße zu erhöhen. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten, des Dipolmoments, der Ionenstärke der Lösung usw. auf die Adsorption werden diskutiert. Basierend auf diesen Ergebnissen werden Möglichkeiten aufgezeigt, das Protactinium von den anderen Elementen zu trennen, wobei es in den HF-haltigen Mischungen stabil bleibt.

[*] Dipl.-Chem. H. Lagally, Dr. J. I. Kim und Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
8046 Garching

Zur Reaktion von Siliciumnitrid mit Sauerstoff

Von I. Fränz und W. Langheinrich (Vortr.)^[*]

Tempert man dünne glasige Siliciumnitridschichten, wie man sie durch Reaktion zwischen Silan und Ammoniak z. B. auf Silicium niederschlagen kann, in Sauerstoff, so bildet sich nach der Gleichung



[*] Dr. I. Fränz und Dr. W. Langheinrich
AEG-Telefunken, Bereich Forschung und Entwicklung
79 Ulm, Postfach 830