An Stelle von (74) könnte man mit gleichem Recht von

$$dV = \alpha dT + \kappa dp + V_1 dn_1 + \dots \quad (79)$$

ausgehen [$\alpha = (\partial V / \partial T)_p$, $\kappa = (\partial V / \partial p)_T$]. Daraus folgt:

$$\left| \begin{array}{cc} \alpha & \kappa \\ p & T \end{array} \right|_{n_1, n_2, \dots} = 1 \quad (80)$$

und damit

$$\frac{dT}{dp} = - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \alpha} \right)_{p(T), n} \quad (81)$$

Berechnet man diesen Ausdruck entsprechend wie oben, so findet man

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{\Delta \kappa}{\Delta \alpha} \quad (82)$$

Aus (78) und (82) folgt die Beziehung von Ehrenfest:

$$\Delta C_p \Delta \kappa + T \Delta^2 \alpha = 0 \quad (83)$$

9. Kritische Erscheinungen

Die aus Gl. (4) folgenden Symbole können auch nicht auf kritische Erscheinungen angewendet werden. Geht man von der Beziehung

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dp + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T, p} dx_i \quad (84)$$

aus und berücksichtigt, daß für kritische Phasen

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T, p} = 0$$

ist, so findet man

$$\left| \begin{array}{cc} V_i & T \\ S_i & p \end{array} \right|_k = 1 \quad (85)$$

Wendet man (85) auf den kritischen Entmischungspunkt zweier begrenzt mischbarer Flüssigkeiten an, so erhält man für den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur

$$\frac{dp}{dT} \Big|_k = \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{p(T)} = \frac{\left(\frac{\partial S_i}{\partial x_i} \right)_{p, T}}{\left(\frac{\partial V_i}{\partial x_i} \right)_{p, T}} \quad (86)$$

Diese Beispiele zeigen, daß die im ersten Teil dieser Arbeit entwickelte Methode nicht nur die formalen Beziehungen der Thermodynamik in bequemer und übersichtlicher Weise vermittelt, sondern daß sie auch eine straffe und physikalisch durchsichtige Darstellung der konkreten Aussagen der Thermodynamik ermöglicht.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. KORTÜM, danke ich für die Gelegenheit zu ausführlicher Diskussion sowie für seine stets wohlwollende Förderung.

NOTIZEN

Methoden zur Darstellung von Tetrachlorocuprat(II)-Komplexen der ϵ -Aminocapronsäure und ihrer Derivate

VON KURT STÜRZER

Anorganisches Laboratorium der Th. Goldschmidt A.-G., Essen

(Z. Naturforsch. 15 b, 544—545 [1960]; eingegangen am 5. Mai 1960)

Es sind verschiedene Methoden zur Darstellung einiger organischer Tetrachlorocuprat(II)-Komplexe bekannt¹⁻³. Im folgenden soll über Produkte der Umsetzungen von CuCl_2 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit ϵ -Aminocapronsäure-Hydrochlorid, ϵ -Aminocapronsäuremethylester-Hydrochlorid und Caprolactam-Hydrochlorid berichtet werden.

Das Tetrachlorocuprat(II) der ϵ -Aminocapronsäure, $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_3]_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ (a), bildet sich aus ϵ -Aminocapronsäure-Hydrochlorid und

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in wäßriger Lösung oder aus Caprolactam, konz. Salzsäure und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach 1-stdg. Erhitzen zum Sieden und anschließendem Entfernen des Wassers durch Destillation im Vakuum. Die Temperatur soll dabei 80° nicht überschreiten, da oberhalb dieser Temperatur bereits allmähliche Dunkelfärbung eintritt. Zur Reindarstellung löst man das Rohprodukt in einer möglichst geringen Menge von kaltem Methanol und versetzt mit Essigester. Goldgelbe Blättchen (aus Methanol + Essigester), Schmp. 198° (Zers.), leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol mit grüner Farbe, schwer löslich in Methanol + Essigester mit gelber Farbe, unlöslich in Essigester, Benzol, Äther.

Mol.-Gew. 469,7

Ber. C 30,68 H 6,01 N 5,96 Cl 30,19 Cu 13,53.
Gef. C 30,72 H 6,08 N 6,23 Cl 30,45 Cu 13,48.

Das Tetrachlorocuprat(II) des ϵ -Aminocapronsäuremethylesters, $[\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_3]_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$

¹ W. M. DEHN, J. Amer. chem. Soc. **48**, 275 [1926].

² H. REMY u. G. LAVES, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 401 [1933].

³ R. D. WHEALY, D. H. BIER u. B. J. McCORMICK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5900 [1959].

(b), erhält man aus ε -Aminocapronsäuremethylester-Hydrochlorid und CuCl_2 in Methanol oder aus $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_3]_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ und Methanol bei relativ niedrigen Temperaturen oder aus ε -Aminocapronsäure-Hydrochlorid, CuCl_2 und Methanol beim Erhitzen zum Sieden sowie aus Caprolactam-Hydrochlorid und CuCl_2 in Methanol nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad, Reindarstellung und Löslichkeit analog a. Schmp. 211° (Zers.), jedoch bereits ab 80° Dunkel-färbung.

Mol.-Gew. 497,8

Ber. N 5,63 Cl 28,49 Cu 12,77.
Gef. N 5,62 Cl 28,47 Cu 12,62.

Es wurde versucht, das Tetrachlorocuprat des Caprolactams, $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON})_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ (c), in reiner Form darzustellen, und zwar durch Umsetzung von Caprolactam-Hydrochlorid und CuCl_2 in Methanol bei 20° und bei -80°, von Caprolactam und CuCl_2 in Methanol unter Einleiten von HCl sowie von Caprolactam-Kupfer (II)-chlorid ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{CuCl}_2$) und Caprolactam in Methanol unter Einleiten von HCl. Aus Caprolactam-Hydrochlorid und CuCl_2 konnte bei 20° nach Entfernung des Methanols im Vakuum eine gelbgrüne feste Substanz erhalten werden, die bei ca. 60° schmilzt, bei der es sich aber nicht um das reine c handelt. Bei -80° kristallisiert aus Methanol + Äther eine gelbgrüne Substanz, die jedoch auf Ton auch im Vakuum zerfließt.

Ausgangsstoffe

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{CuCl}_2$ aus Caprolactam + $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in Methanol-Essigester, Schmp. 188° (Zers.)

Mol.-Gew. 247,6

Ber. C 29,11 H 4,48 N 5,66 Cl 28,64 Cu 25,66.
Gef. C 28,90 H 4,70 N 5,40 Cl 28,58 Cu 25,64.

CuCl_2 nach HARDT (kleinere Mengen von großer Reinheit)⁴ sowie nach HECHT⁵ (größere Mengen von ausreichender Reinheit); Caprolactam-Hydrochlorid aus Caprolactam in Chloroform durch Einleiten von HCl; ε -Aminocapronsäure-Hydrochlorid nach MEYERS und MILLER⁶; ε -Aminocapronsäuremethylester-Hydrochlorid aus ε -Aminocapronsäure-Hydrochlorid und Methanol bei Siedehitze. Die übrigen Substanzen wurden in handelsüblicher Reinheit verwendet.

Nähere Angaben, besonders über Versuche zur Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}]_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ und die Alkoholyse von Caprolactam in Gegenwart von CuCl_2 , sollen demnächst veröffentlicht werden.

Ich danke der Firma Goldschmidt A.-G. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. STAMM danke ich für wertvolle Hinweise.

⁴ H.-D. HARDT, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 87 [1959].

⁵ H. HECHT, Z. anorg. Chem. **254**, 37 [1947].

⁶ C. Y. MEYERS u. LEONARD E. MILLER, Org. Syntheses **32**, 13 [1952].

„Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetraselenid“

VON HANS-LUDWIG KRAUSS und HEINZ JUNG

Anorg.-chem. Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **15** b, 545–546 [1960]; eingegangen am 2. Mai 1960)

Im Rahmen von Untersuchungen über die Elektronendonator-Eigenschaften des 3-bindigen Phosphors, die sich an frühere Arbeiten über Phosphor (III)-Verbindungen¹ anschließen, wurde auch die Additionsbereitschaft der Phosphoratome im Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin geprüft. Diese Verbindung ist – obwohl von A. MICHAELIS u. H. KÖHLER² schon 1877 erhalten – erst durch W. KUCHEN und H. BUCHWALD³ in jüngster Zeit als Tetraphosphin erkannt und in ihren Reaktionen näher untersucht worden. Homologe der Formel $(\text{CF}_3)_4\text{P}_4$ und $(\text{cyclo-Hexyl})_4\text{P}_4$ wurden von A. B. BURG und W. MAHLER⁴ bzw. K. ISSLEIB und W. SEIDEL⁵ dargestellt. Nach A. B. BURG soll hier ein Phosphor-4-Ring mit π -Bindungsanteilen vorliegen, wodurch einerseits der Ring stabilisiert, andererseits die Elektronendonator-Eigenschaften vermindert werden.

Dementsprechend konnten W. KUCHEN und H. BUCHWALD (l. c.) feststellen, daß sich der Elektronen-Acceptor Sauerstoff nur unter gleichzeitiger Ringsprengung

anlagern läßt; mit Schwefel dagegen erfolgte – je nach dem verwendeten Molverhältnis – Addition unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_4\text{S}_4$ oder Ringsprengung.

Die von uns untersuchte Reaktion mit dem homologen Selen war deshalb von Interesse, weil beim Übergang von Schwefel zu Selen gleichzeitig der elektropositive Charakter verstärkt und der Atomradius vergrößert wird, was zu einer Verminderung der Additionsbereitschaft oder zu einer Deformierung (=Destabilisierung) des stark gewinkelten Ringes führen sollte.

Wie wir fanden, läßt sich jedoch Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin mit frisch gefälltem, amorphem Selen quantitativ zum Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetraselenid umsetzen; die Substanz entspricht in ihren Eigenschaften, insbesondere in ihrer Stabilität, weitgehend dem Schwefel-Additionsprodukt.

Das Ausbleiben weiterer Addition dürfte neben dem geringeren Oxydationspotential des Selen auch einer gewissen räumlichen Abschirmung zuzuschreiben sein. Wie die folgende Tabelle zeigt, setzt also Selen die homologe Reihe folgerichtig fort. Die entsprechende Tellur-Verbindung konnte bisher nicht erhalten werden.

Experimentelles

Das benötigte Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin wurde nach KUCHEN und BUCHWALD³ aus sorgfältig fraktionier-

¹ ST. GOLDSCHMIDT u. H. L. KRAUSS, Liebigs Ann. Chem. **595**, 193 [1955].

² A. MICHAELIS u. H. KÖHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 807 [1877].

³ W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 [1958].

⁴ W. MAHLER u. A. BURG, J. Amer. chem. Soc. **79**, 251 [1957].

⁵ K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Z. Anorg. allg. Chem. **303**, 155 [1960].