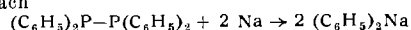


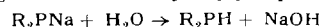
von überschüssigem Natrium auf Diphenylchlorphosphin in siedendem Diisopropyl- bzw. Dibutyläther bildet. Hierbei entsteht zunächst Tetraphenyldiphosphin



welches nach



in Diphenylphosphin-natrium übergeführt wird. Zersetzt man die Alkali-Verbindungen mit Wasser oder Alkohol, so kann man aus ihnen in recht guter Ausbeute Diphenylphosphin nach



gewinnen.

Eingegangen am 12. April 1957 [Z 456]

Versamlungsberichte

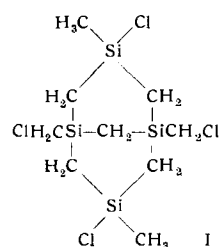
Chemisches Kolloquium Marburg/L.

am 15. Februar 1957

G. FRITZ, Marburg: Über neuere Ergebnisse in der Chemie des Siliciums.

Vollalkylierte Silane wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ sind thermisch wesentlich beständiger als SiH -haltige Alkylsilane. Solche, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, zerfallen kurz oberhalb 400°C und bilden dabei neben flüchtigen Bestandteilen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , SiH_4) höher- und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen, in denen die Silicium-Atome bevorzugt über Si-Si-Bindungen verknüpft sind¹⁾. Bei vollalkylierten Alkylsilanen wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wird der Zerfall erst oberhalb 550°C meßbar. Zersetzt man $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bei 700°C und sorgt dafür, daß die Verweilzeit der Reaktionsprodukte in der Zersetzungszone etwa 2 min beträgt, so erhält man neben flüchtigen Verbindungen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , SiH_4) höher- und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen. Es konnte eine kristalline Verbindung $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ (Fp = $106-107^\circ\text{C}$) isoliert werden²⁾, die frei von Si-Si- und Si-H-Bindungen ist. In dieser Substanz, die nur cyclisch aufgebaut sein kann, sind alle Si-Atome über Si-C-Si verknüpft. Neben bisher noch nicht vollständig bekannten benzol-löslichen höhermolekularen silicium-organischen Verbindungen, deren geringe reduzierende Eigenschaften auf vereinzelte Si-Si oder Si-H-Bindungen zurückzuführen sind, bildet sich bei der Zersetzung des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ein gelbbraunes durchscheinendes unlösliches Produkt der Zusammensetzung $\text{Si}:\text{C}:\text{H} = 1:2:3$, das frei ist von elementarem Silicium sowie von Si-Si und Si-H-Bindungen. Ganz ähnliche höher und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen mit Si-C-Si-Bindungen erhält man aus den chlorhaltigen Alkylsilanen wie CH_3SiCl_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bei deren Zerfall um 800°C . Neben relativ geringen Mengen gasförmiger Produkte bilden sich flüssige Substanzen verschiedener Viscosität, feste schmelzbare benzol-lösliche Stoffe, kristalline sublimierbare Verbindungen, sowie feste unschmelzbare unlösliche Substanzen. Die meisten von ihnen sind aus Si-C-Si-Bindungen aufgebaut. Aus den Zersetzungsprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ konnte bei 110°C und 1 mm Hg eine Verbindung der Zusammensetzung

$\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}_3$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ oder Cl ; $\text{CH}_3 = 4$; $\text{Cl} = 4$] abgetrennt werden. Neben flüssigen und harzartigen Produkten erhält man aus dem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eine in schönen Nadeln kristallisierende farblose benzol-lösliche Verbindung, die oberhalb 200°C sublimiert. Ihre Lösungen zeigen keine reduzierenden Eigenschaften, so daß sie frei von Si-Si- und Si-H-Bindungen ist. Es kommt ihr die Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_{20}$ zu. Aber nur zwei der Cl-Atome sind an Silicium gebunden. Eine lineare Struktur ist durch Zusammensetzung und Eigenschaften ausgeschlossen. Aus sterischen Gründen ist die Strukturformel I am wahrscheinlichsten. Sie läßt sich als Kalottenmodell spannungsfrei aufbauen und gibt die experimentellen Beobachtungen richtig wieder. Das gleiche Grundgerüst müs-



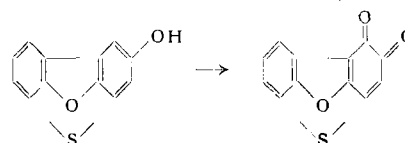
sen wir für den kristallinen Silicium-Kohlenwasserstoff $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ annehmen. Bei der Zersetzung des CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bilden sich ebenfalls kristalline chlorhaltige Silicium-Kohlenwasserstoffe. Auffallend ist, daß man unter den Zersetzungsprodukten teilweise farbige, destillierbare, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen findet. [VB 908]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

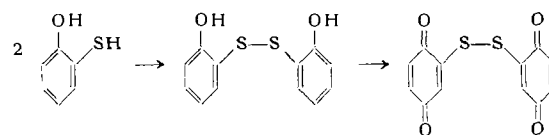
am 13. März 1957

H.-J. TEUBER, Frankfurt a. M.: Oxydationsreaktionen mit Kalium-nitrosodisulfonat.

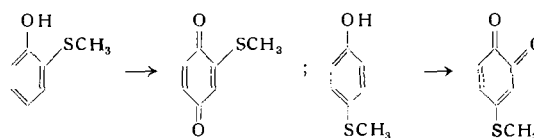
3-Oxy-biphenylenoxyd und 3-Oxy-biphenylensulfid gehen mit 2 Mol Kalium-nitrosodisulfonat in rote o-Chinone über. Das entsprechende Carbazolechinon-(3,4) ist fast schwarz (zarte Prismen).



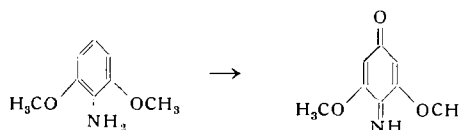
Thiophenole reagieren gewöhnlich zu Diaryldisulfiden. Aus mehrwertigen Thiophenolen erhält man keine „Thiochinone“, sondern polymere Produkte. Monothio-brenzcatechin bildet über die Zwischenstufe des Disulfids das Di-p-chinon (H. Waider):



o- und p-Methyl-mercapto-phenol werden zu einem braunen p- bzw. roten o-Chinon oxydiert. Letzteres zeigt zum Unterschied von anderen o-Benzochinonen im festen Zustand keine Polymerisationsneigung.



2,6-Dimethoxy-anilin liefert aus wäßriger Lösung das gut kristallisierte, gelbe p-Chinonimin, das auffallend beständig ist und durch Vakuumsublimation gereinigt werden kann. Die benachbarten Methoxy-Gruppen beeinträchtigen hier die Hydrolyse der Imino-Gruppe.



[VB 910]

¹⁾ G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 273, 275 [1953].

²⁾ G. Fritz u. B. Raabe, ebenda 286, 149 [1956].

Rundschau

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium ist wie R. W. Schmid und C. N. Reilly mitteilen, unter Verwendung von Äthylenglykol-bis-(β-aminomethyläther)-N,N'-tetraessigsäure (EGTA) möglich. Die Unterschiede in den p_K -Werten der entsprechenden Ca- ($p_K = 10,7$) und Mg- ($p_K = 5,4$) Verbindungen sind so groß, daß es nicht, wie sonst bei der komplexometrischen Bestimmung mit Äthylendiamin-tetraessigsäure, notwendig ist, das Mg als Hydroxyd auszufällen. Bei Beginn der Titration soll der p_H -Wert der mit N,N',N''-Nitrilotriäthanol-Essigsäure gepufferten Probelösung etwa 8,5 betragen. Der Titrationsendpunkt wird potentiometrisch nach Zugabe einer

kleinen Menge Hg-EGTA unter Verwendung einer Quecksilber- und einer Kalomelektrode ermittelt. Die Ca-Bestimmung ist noch bei Anwesenheit der 20fachen Mg-Menge möglich. Das in der Probe vorhandene Mg kann nach Titration der Summe Ca + Mg mit Äthylendiamin-tetraessigsäure aus der Differenz ermittelt werden. (Analytic. Chem. 29, 264 [1957]). —Bd. (Rd 576)

Phosphoreszenzmessung als analytisches Verfahren wird von R. J. Keirs, R. D. Britt und W. E. Wentworth vorgeschlagen. Zahlreiche organische Substanzen phosphoreszieren, wenn sie bei tiefen Temperaturen nach Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel in