

Die Natur der Bindung in einer metallischen Schmelze findet so erstmals ihre Deutung durch bestimmte Formen der homopolaren Bindung.

Untersuchungen am geschmolzenem SnSb, welches im festen Zustand steinsalzähnlich kristallisiert, sind im Gange. Die Streuverteilung ist der des geschmolzenen InSb außerordentlich ähnlich, so daß auch die Atomverteilungskurven sich gleichen müssen. Geschmolzenes Sb, welches ebenfalls in einem verzerrten Stein-salzgitter kristallisiert, besitzt eine Atomverteilung³⁾, die sich ebenfalls am besten durch steinsalzförmige Nahordnung erklären läßt.

Dr. W. D. Meisel und Dr. P. F. Müller, Rheinisch-Westfälisches Institut für Instrumentelle Mathematik, Bonn, sind wir für die instrumentellen Integrationen zu großem Dank verpflichtet.

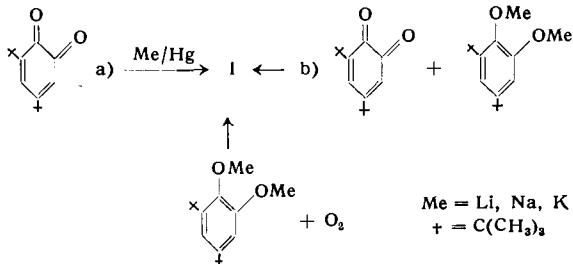
Eingegangen am 20. Juni 1958 [Z 634]

¹⁾ H. Krebs, H. Weygand u. M. Haucke, vgl. diese Ztschr., vorstehende Zuschrift. — ²⁾ H. Krebs, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 95 [1956]. — ³⁾ H. K. F. Müller u. H. Hendus, Z. Naturforsch. 12a, 102 [1957].

Über ein stabiles Radikal-anion (Semichinon)

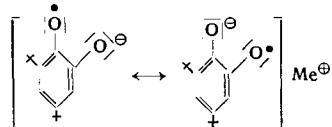
Von Dr. K. LEY und Prof. Dr. EUGEN MÜLLER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Unterwirft man das in Äther gelöste 2,4-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,2)¹⁾ unter Stickstoff der Reduktion mit Lithium-, Natrium- oder Kalium-Amalgam, so färbt sich das organische Solvens rasch tiefblau. Die gleiche Färbung tritt beim Zusammengehen stöchiometrischer Mengen der Diphenolate und des Chinons auf. Schließlich beobachtet man die Blaufärbung auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die in Äther gelösten Diphenolate:

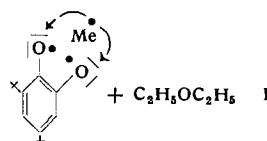


Die verschiedenen Reaktionswege, die zu I führen, zeigen dessen Mittelstellung zwischen reduzierter und oxydierter Stufe. Zur Reindarstellung von I wird die Umsetzung b) angewandt. Sowohl die Lithium- als auch die Natrium- und Kalium-Verbindung fallen als tiefblaue Substanzen an, deren vorläufige magnetische Untersuchungen im festen Zustand starken Paramagnetismus ergeben ($\text{Li} = 76\%$, $\text{Na} = 65\%$, $\text{K} = 96\%$ Radikalgehalt). Im IR-Spektrum sind keine phenolischen und keine chinolinen Banden vorhanden. Die Spektren der drei Metallverbindungen stimmen untereinander völlig überein. Bei saurer Hydrolyse von I bilden sich Brenzkatechin-Derivat und Chinon zurück.

Somit dürfte es sich bei I um das erste isolierte Semichinon handeln, das den organischen Rest als Radikal-anion enthält:



Die Verbindungen haben eine Molekül Äther gebunden. An trockener Luft sind sie in festem Zustand einige Stunden haltbar. Unter Stickstoff eingeschmolzen konnte nach Tagen keine Veränderung festgestellt werden. Die überraschende Stabilität von I führt auf die Raumwirkung der tert. Butyl-Gruppen zurück, die einerseits eine Chinhedron-Bildung verhindern und zum andern eine Chelat-Bildung begünstigen.



Eingegangen am 23. Juni 1958 [Z 635]

¹⁾ K. Ley u. E. Müller, Chem. Ber. 89, 1402 [1956].

Niedere Oxydationsstufen des Titans: Ti(0) und Ti(-1)

Von Doz. Dr. habil. S. HERZOG und Dipl.-Chem. R. TAUBE
Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

Durch Reduktion einer Mischung von Titan-tetrachlorid und überschüssigem 2,2'-Dipyridyl in Tetrahydrofuran mit Lithium bzw. den aus Lithiummetall und Dipyridyl primär entstehenden Addukten¹⁾ erhielten wir je nach der angewendeten Menge an Reduktionsmittel (4 bzw. 5 Äquivalente) kristalline Abscheidungen von $[\text{TiDipy}_3]$ oder $\text{LiTiDipy}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (THF = Tetrahydrofuran).

TiDipy_3 : Der Ti(0)-Komplex bildet verfilzte violette Nadelchen mit kupferfarbenem Oberflächenglanz. An der Luft tritt sofort Oxydation unter Zersetzung ein; unlöslich in Wasser und Alkohol, spurenweise löslich in Äther; mit intensiv blauer Farbe löslich in Pyridin, Tetrahydrofuran und Benzol, aus letzteren umkristallisierbar. Im Hochvakuum bei ca. 240°C Badtemperatur sublimierbar. Diamagnetisch ($\chi_g = -0,27 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur). Dieses Ergebnis stimmt überein mit der für $[\text{TiDipy}_3]$ resultierenden geraden Elektronenzahl ($\text{Ti} = 22$, $\text{N} = 12$), steht jedoch im Widerspruch zu dem auf Grund eines Oktaedermodells zu erwartenden Paramagnetismus von der Größenordnung zweier ungepaarter Elektronen.

$\text{LiTiDipy}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$: Der Ti(-1)-Komplex bildet schwarze glitzernde Blättchen, die an der Luft rasch oberflächlich violett werden und dann Zersetzung unter Dipyridyl- und Tetrahydrofuran-Abspaltung erleiden; wenig löslich in Tetrahydrofuran, besser in Pyridin mit blauvioletter Farbe; mit Wasser Oxydation unter teilweisem Übergang in die Ti(0)-Stufe; paramagnetisch ($\chi_g = 1,05 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur, entsprechend $1,74 \pm 0,05$ Bohrschen Magnetonen). Der anionische Charakter des $[\text{TiDipy}_3]^-$ wurde durch einen Überführungsversuch in Pyridin bewiesen.

Wir danken Prof. Dr. Dr. h. c. Fr. Hein für die Überlassung der Institutsmittel und fördernde Diskussionen sowie Dr. R. Perthel vom hiesigen Institut für Magnetische Werkstoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für die magnetischen Messungen.

Eingegangen am 25. Juni 1958 [Z 636]

¹⁾ S. Herzog u. G. Huhn, unveröffentl.

Zur Kenntnis von Methylschwefelsäureestern der Alkylsilanole

Über Säuren des Schwefels, VIII¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem.
H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

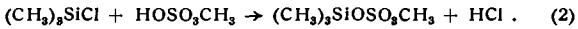
Wir haben mehrere Methylsulfate von Methylsilanolen dargestellt und untersucht: Trimethylsilyl-methylsulfat (I), Dimethylsilyl-bis-methylsulfat (II), Dimethylchlorosilyl-methylsulfat (III) und Methylsilyl-tris-methylsulfat (IV).

I konnte nach drei Verfahren gewonnen werden:

1. Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natrium-methylsulfat in siedendem absolv. Diäthyläther oder Tetrahydrofuran in geringen Ausbeuten:



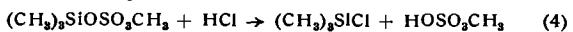
2. Quantitativ bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethylchlorsilan mit freier Methylschwefelsäure bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß unter HCl-Abspaltung:



3. Man läßt bei -78°C Schwefeltrioxyd vorsichtig auf Trimethylmethoxysilan einwirken und erhält fast quantitativ I:



I ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, $K_p 201^\circ\text{C}$. Es raucht an der Luft und wird leicht zu Trimethylsilanol bzw. Hexamethyl-disiloxan und Methylschwefelsäure hydrolysiert. Die Methanolyse liefert in einer Gleichgewichtsreaktion Trimethyl-methoxysilan und Methylschwefelsäure. Mit trockenem HCl wird nach



in sehr guten Ausbeuten Trimethylchlorsilan zurückgebildet. Diese Reaktion läßt sich gut zur präparativen Abtrennung von Trimethylchlorsilan aus einem Gemisch von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ($K_p 57,3^\circ\text{C}$) und SiCl_4 ($K_p 57,57^\circ\text{C}$) heranziehen. Man setzt das Gemisch mit einem Unterschluß an freier Methylschwefelsäure um und destilliert I von den harzartigen, nicht flüchtigen Produkten