

Umsetzungen des Diphenyl-dichlorsilans mit Hydrazinen

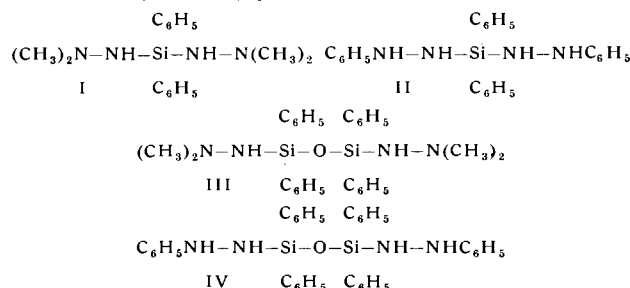
Von Prof. Dr. U. WANNAGAT
und cand. chem. H. NIEDERPRÜM

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

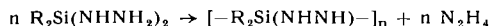
Bei weiteren Untersuchungen über Hydrazin-Silicium-Verbindungen¹⁾ gelang es uns nach:



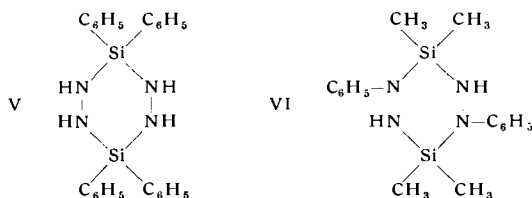
definierte Bis-(hydrazino)-diphenylsilane darzustellen. Tropft man in Äther gelöstes Diphenyl-dichlorsilan unter Rühren bei 0 °C (N₂-Atmosphäre) zu einer ätherischen N,N-Dimethylhydrazin-Lösung, so erhält man Bis-(N,N-dimethylhydrazino)-diphenylsilan, I, Kp₁₀ 191 bis 193 °C, Fp 42 bis 43 °C. Analog läßt sich mit Phenylhydrazin II gewinnen; Fp 115 °C (Zers.). Die farblosen, kristallinen Substanzen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und gehen leicht unter Hydrolyse in die Disiloxane über. III (Fp 146 bis 148 °C) und IV (Fp 157 bis 158 °C).



Verwendet man unter analogen Bedingungen Hydrazin selbst, so setzt rasch Kondensation gemäß:



ein. Bei starker Verdünnung und unter Kühlung gelingt es, das cyclische Dimere (n = 2) als Hauptprodukt zu fassen (V), Fp 168 bis 172 °C. Die Umsetzung von Dimethyl-dichlorsilan mit Phenylhydrazin ergab ein analog gebautes VI, (noch nicht rein isoliert).



Eingegangen am 10. November 1958 [Z 702]

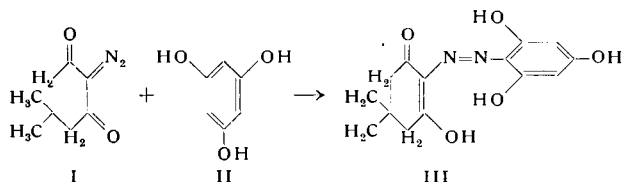
¹⁾ U. Wannagat u. W. Liehr, diese Ztschr. 69, 783 [1957]; 70, 512 [1958]; ferner 1. und 2. Mitt. über Hydrazin-Silicium-Verbindungen in Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Kupplung von Diazo-Verbindungen

Von Dr. TH. SEVERIN

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg-L.

Azofarbstoffe sind allgemein leicht durch die bekannte Kupplungsreaktion aromatischer Diazoniumsalze zugänglich. Wir konnten in der Literatur jedoch bisher keine Angaben darüber finden, ob eine entspr. Umsetzung mit aliphatischen oder alicyclischen Diazo-Verbindungen möglich sei. Diese Reaktion gelang nun, wenn man von besonders reaktionsfähigen Phenolen ausging. Phloroglucin (II) setzt sich z. B. mit Diazodimendon¹⁾ (I) in alkalischer Lösung rasch und quantitativ zu dem mit Säuren fällbaren Azofarbstoff III um. ($\lambda_{\max} = 462 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,40$, in Methanol.)



Analoge Verbindungen können bei Verwendung von 1,3-Dihydroxy-naphthalin oder Resorcin als phenolischer Komponente isoliert werden. Die Konstitution wurde auf Grund der intensiven Absorption aller Verbindungen im sichtbaren Gebiet, der Elementaranalyse und der Bestimmung von aktiven Wasserstoff-Atomen festgelegt. Die Umsetzung verläuft rasch nur mit sehr reaktions-

fähigen Phenolen wie Phloroglucin oder 1,3-Dihydroxy-naphthalin, mit Resorcin hingegen bereits merklich langsamer. Die beiden erstgenannten Phenole reagieren auch mit Diazo-acetylacetone, Diazo-acetessigester, Diazo-essigester und Nitrosomethylharnstoff bei Gegenwart von Alkali unter Bildung ähnlicher stickstoffhaltiger roter Farbstoffe, die noch weiter untersucht werden sollen.

Eingegangen am 31. Oktober 1958 [Z 703]

¹⁾ Hergestellt nach: P. Haas, J. chem. Soc. [London] 91, 1444 [1907].

Extraktion von Halogenid-Komplexen des Silbers und Kupfers

Von Dr. MAX ZIEGLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Während die Chloro- und Rhodano-Komplexe der Platinmetalle stabil und als substituierte Ammoniumsalze extrahierbar sind¹⁾, zeigt das Silber eine geringere Neigung zur Ausbildung des Chloro-Komplexes, sofern dies mit einem Überschuß an Chlorid-Ionen allein erreicht werden soll. Auf dem Wege der Extraktion läßt sich ein deutliches Komplexbildungsvermögen aufzeigen.

Benutzt man zur Komplexbildung substituiertes Ammoniumchlorid, und entzieht dem Gleichgewicht $Ag^+ + 2 Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$ das komplexe Ion durch Extraktion, so läßt sich das Silber praktisch quantitativ in den Chloro-Komplex überführen und aus der wäßrigen Phase extrahieren. So kann das Silber aus der wäßrigen Lösung des Nitrats nach Zufügen von Tri-n-butylammoniumchlorid und Neutralisieren mit Tri-n-butylamin durch Methylenchlorid vollständig ausgeschüttelt werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für den Chloro-Komplex des Cu(I). Jedoch ist in stark saurer Lösung die Stabilität der Säure $H[CuCl_2]$ beträchtlich. Deshalb lassen sich aus sauren Kupfer(II)-Salz-Lösungen nach Zusatz von Tributyl-ammoniumchlorid und Sulfid mit Methylenchlorid nur geringe Mengen Kupfer(I)-Salz extrahieren. Auch ist so die Reduktion von Kupfer(II)-Salz selbst in der Hitze nur unvollständig möglich. In neutraler oder schwach basischer Lösung tritt die Reduktion jedoch auch in der Kälte sofort ein, und der Kupfer(I)-Komplex wird durch Extraktion quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernt. Hierzu gibt man zur Kupfer(II)-chlorid-Lösung Tributyl-ammoniumchlorid und Sulfid. Schüttelt man mit Methylenchlorid, so bleibt die wäßrige Phase blau. Setzt man außerdem Tributylamin im Überschuß zu, dann sieht man beim Schütteln momentan Entfärbung der Lösung unter Extraktion des Kupfer(I)-Komplexes. Gefälltes Kupfer(I)-chlorid ist unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls quantitativ extrahierbar.

Der Bromo-Komplex des Cu(I) ist ganz entsprechend wie der Chloro-Komplex ausschüttelbar. Der Bromo-Komplex des Cu(II) läßt sich erst bei hoher Bromid-Konzentration extrahieren.

Silbersalzlösungen liefern nach Zusatz von Tributyl-ammoniumrhodanid eine farblose Fällung, die mit Methylenchlorid oder anderen Solventien extrahierbar ist. Gefälltes Silberrhodanid läßt sich nach Zusatz von Kaliumrhodanid und Tributyl-ammoniumsalz extrahieren, sofern Tributylamin zugesetzt wird. Lösungen von Kupfer(II)-nitrat geben mit Tributylammoniumrhodanid oder mit Alkalirhodanid und Tributyl-ammoniumsalz rotbraune, ölige Fällungen, die mit Methylenchlorid gut extrahierbar sind. Die Färbungen solcher nichtwäßriger Phasen verbleiben infolge der Umwandlung in den Kupfer(I)-Komplex. Gibt man zu einer Suspension von Kupfer(I)-rhodanid, die unter Benutzung von Kaliumrhodanid und Bisulfid bereit ist, Tributyl-ammoniumrhodanid oder das Acetat und Tributylamin zum Neutralisieren, dann löst sich das Kupfer(I)-rhodanid und wird von einem Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid, als Komplex extrahiert. Die Reaktionen gestatten Trennungen des Silbers und Kupfers von anderen Metallen²⁾.

Eingegangen am 12. November 1958 [Z 701]

¹⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 411, 620 [1956]. — ²⁾ Über die analytischen Anwendungen wird berichtet werden.

Darstellung des Äthylen-sulfonylids

Von Doz. Dr. G. MANECKE
und Dipl.-Chem. J. DANHÄUSER

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

H. J. Helberger¹⁾ fand, daß 4,4'-Dibutyläther-disulfonsäure bei der vorsichtigen Vakuumdestillation unter Wasserabspaltung glatt in das 1,4-Butansulton zerfällt.

Es wurde untersucht, ob 2-Chlor-diäthyläther-sulfonsäure^{2,2)} in Konkurrenzreaktion zu der thermischen Äther-Spaltung teilweise ein 2,2'-Diäthyläther-sulton bildet. Die Vakuumdestillation liefert unter starker Zersetzung neben einigen Kristallen in ge-