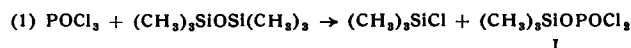


Chlorphosphorsäure-alkylsilylester

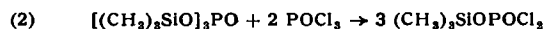
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

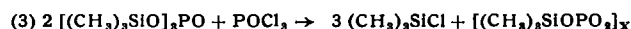
Die Solvolyse von POCl_3 in Hexamethyl-disiloxan führt direkt, quantitativ und ohne Nebenprodukte zum Dichlorphosphorsäure-trimethyl-silylester (I), wenn das gleichzeitig gebildete Trimethyl-chlorsilan aus der Reaktionsphase laufend entfernt wird.



Eine weitere Möglichkeit, I darzustellen, bietet die Synproportionierung von Tris-trimethylsilyl-phosphat und POCl_3 im Molverhältnis 1:2:



Dabei bilden sich jedoch Nebenprodukte, vor allem Trimethyl-chlorsilan und polymeres Trimethylsilyl-metaphosphat neben Spuren Hexamethyl-disiloxan:



I wird in etwa 30 % Ausbeute, bezogen auf Silylorthophosphat, erhalten. I läßt sich durch Destillation leicht reinigen. Kp_{10} 63 bis 64 °C, Fp -22 °C, $n_D^{20} = 1,4288$, $d_{25} = 1,210$. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser sofort in HCl , H_3PO_4 und Hexamethyl-disiloxan zerfällt. Sie ist in fast allen trockenen, nicht protonen-aktiven Lösungsmitteln gut löslich.

Monochlorphosphorsäure-bis-trimethylsilylester, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{-POCl}$, ließ sich weder durch Umsetzung von POCl_3 mit Hexamethyl-disiloxan noch durch Synproportionierung von Tris-trimethylsilyl-orthophosphat und POCl_3 im Molverhältnis 2:1 darstellen.

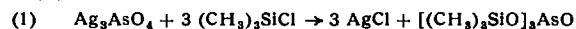
Eingegangen am 3. August 1959 [Z 816]

Trimethylsilyl-orthoarsenat und -orthophosphat

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wasserfreies Silber-orthoarsenat, Ag_3AsO_4 , reagiert in inerten, trockenen organischen Lösungsmitteln mit Trimethylchlorsilan in heterogener Reaktion zu Tris-trimethyl-silyl-arsenat (I) (Ausb. 35 %).

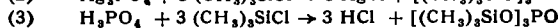


Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hinterbleiben zähe, wachsartige Massen der annähernden Zusammensetzung eines Trimethylsilyl-metaarsenats, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAsO}_2]_x$.

I ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit von aromatischem Geruch, Fp -1,5 °C, $\text{Kp}_{1,2}$ 76 bis 77 °C, $n_D^{20} = 1,4249$. Mit Wasser hydrolysiert es sofort zu Arsensäure und Hexamethyl-disiloxan. Alkohole solvolysieren augenblicklich zu Alkoxy-silanen und Arsensäure. Es löst sich gut in trockenen organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zum thermisch recht stabilen Tris-trimethyl-silyl-phosphat^{1,2)} zerfällt die Arsen-Verbindung bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen unter Abscheidung kondensierter Alkyl-

silyl-arsenate (farblose hygroskopische Kristalle) und Bildung von Hexamethyl-disiloxan.

Aus Arsenpentoxid und Hexamethyl-disiloxan (Kochen unter Rückfluß) bilden sich in langsamer Reaktion polymere Alkylsilyl-arsenate, die in ihrer Zusammensetzung den erwähnten Destillationsrückständen entsprechen. Der Orthoarsensäure-ester läßt sich bei diesem Verfahren nicht in brauchbaren Mengen isolieren, während dies bei der analogen Reaktion mit P_4O_{10} mit 50 bis 60 % Ausbeute möglich ist^{1,2)}. Frei von Nebenprodukten erhielten wir Tris-trimethylsilyl-orthophosphat durch Umsetzung von Silber-orthophosphat oder wasserfreier Phosphorsäure mit Trimethyl-chlorsilan.



Eingegangen am 3. August 1959 [Z 817]

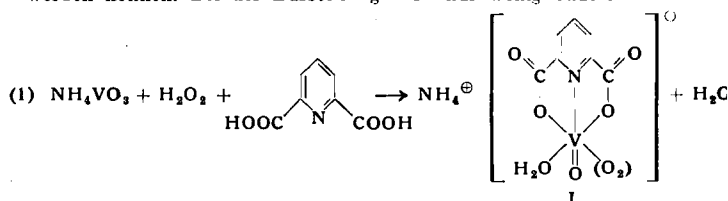
¹⁾ R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944]. — ²⁾ F. Feher, u. G. Kuhlörtsch, A. Blümcke, H. Keller u. K. Lippert, Chem. Ber. 90, 134 [1957].

Darstellung von Ammonium-[(pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxoaquo-vanadat(V)]

Von Dr. H. HARTKAMP

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Universität Münster/W.

Löst man äquimolare Mengen von Ammonium-metaavanadat, NH_4VO_3 , und Pyridin-2,6-dicarbonsäure in der Hitze in möglichst wenig Wasser und versetzt mit der äquimolaren Menge Wasserstoffperoxyd, so bildet sich nach Gleichung (1) Ammonium-[(pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxo-aquo-vanadat(V)] (I). Beim Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Abkühlen scheidet sich I in tief rotorangefarbenen, monoklinen Kristallen aus, die aus wasserstoffperoxyd-haltigem Wasser umkristallisiert werden können. Bei der Darstellung wird nur wenig Sauerstoff



entwickelt. I ist im Gegensatz zur Mehrzahl der bisher beschriebenen Peroxovanadin-Verbindungen im festen Zustand und in wäßriger Lösung völlig beständig. In Wasser löst es sich ziemlich gut mit intensiver Orangefarbe ($\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{432} = 456 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); von Methanol wird es wenig, von Aceton und Kohlenwasserstoffen nicht gelöst. Beim Erhitzen schwefelsaurer Lösungen (mindestens 1 n an H_2SO_4) entsteht unter gleichzeitiger Reduktion des Vanadins Sauerstoff. Die feste Verbindung spaltet bei etwa 150 °C Wasser ab. Mit Alkalien wird Ammoniak freigemacht.

Das Strukturbild I entspricht der koordinativen Sechszähligkeit des Vanadins. Über die Anordnung der Liganden können noch keine Aussagen gemacht werden. Versuche zur Darstellung der kristallisierten freien Säure sind bisher fehlgeschlagen.

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 813]

Versamlungsberichte

Getreidechemiker-Tagung

Detmold, 9. bis 11. Juni 1959

Aus den Vorträgen:

H. D. OCKER und A. ROTSCH, Detmold: Quantitative Bestimmung von Mercaptan als Bestandteil des Brot- und Gebäckaromas.

Unter den beim Backen entstehenden flüchtigen Aromastoffen findet sich in sehr geringen, unter bestimmten Bedingungen mit dem Geruch aber noch erkennbaren Mengen Methylmercaptan, der bekannte Geruchstoff gekochten Kohles. Nach der Methode von Slovinsky und Doty wurde der Mercaptan-Gehalt verschiedener Backwaren spektralphotometrisch zu 4 bis 20 γ je 100 g Backware bestimmt. Der Hauptanteil befindet sich in der Kruste, die Krume enthält dagegen kein oder höchstens Spuren Mercaptan. Der Gehalt der Kruste nimmt trotz der hohen Flüchtigkeit des Methyl-

mercaptans ($\text{Kp}_{760} = 5,8$ °C) nur langsam ab und ist bei guter Verpackung der Backwaren selbst nach wochenlanger Lagerung noch nachweisbar.

W. SEIBEL, Detmold: Einfluß der γ -Strahlen auf die Backfähigkeit von Hardwinter-Weizen.

Nach Bestrahlung mit $5 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^6$ rep zeigten sich bemerkenswerte Differenzen bei der Bestimmung der Keimfähigkeit nach dem Sandkeimbett-Verfahren gegenüber der Tetrazolium-Methode. Bestrahltes Getreide war nach dem Keimbett-Verfahren nicht mehr keimfähig, besaß aber noch genügend Dehydrogenase-Aktivität, um Tetrazolium-chlorid zu Formazan zu reduzieren. Das Tetrazolium-Verfahren ist daher für die Keimfähigkeitsprüfung von Getreide, das mit γ -Strahlen behandelt wurde, nicht anwendbar. In Abhängigkeit von der Strahlendosis zeigten sich Stärkeschädigungen, die eine Viscositäts-Abnahme verursachten. Mit steigender Bestrahlungs-Intensität ließ sich eine Zunahme der