

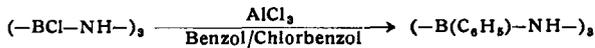
Die untersuchten Äther sind für sich bei 100 °C völlig stabil und werden auch durch metallisches Kupfer allein nicht verändert. Reines Zink reagiert wie die Legierung, allerdings viel langsamer.

Eingegangen am 21. August 1959 [Z 824]

Darstellung von B-Triphenyl-borazol durch Friedel-Crafts-Reaktion

Von Dr. K. NIEDENZU und Dr. J. W. DAWSON
Department of Chemistry, Duke University, and
Office of Ordnance Research, U. S. Army,
Durham, North Carolina, USA

Borazol, $B_3N_3H_6$, ist mit Benzol isoster und isoelektronisch. Bei unseren Untersuchungen über „organische“ Reaktionen des „anorganischen Benzols“ fanden wir, daß beim Kochen von B-Trichlor-borazol mit Aluminiumchlorid in einer Lösung von Benzol/Chlorbenzol am Rückfluß eine Friedel-Crafts-Reaktion eintritt:



Beim Aufarbeiten des Reaktionsmaterials konnte B-Triphenylborazol in 24-proz. Ausbeute isoliert werden. Nach Umkristallisation aus n-Heptan farblose Kristalle, Fp 183 bis 185 °C. Die Verbindung wurde u. a. durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

B-Triphenylborazol wurde bereits früher aus Phenylbor-dichlorid und wasserfreiem Ammoniak¹⁾ und aus Phenylmagnesiumbromid und B-Trichlorborazol²⁾ dargestellt. Alle drei Methoden liefern identische Substanzen, deren IR-Spektren die erwartete Absorption des Bor-Stickstoff-Sechsrings nahe 6,8 μ zeigen.

Eingegangen am 31. August 1959 [Z 829]

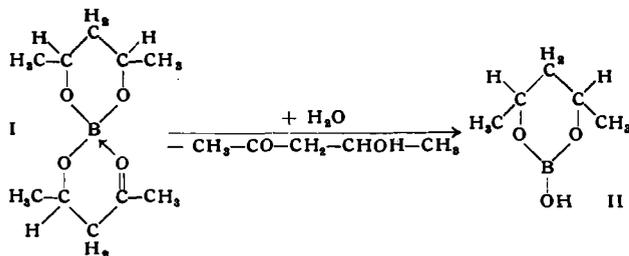
¹⁾ W. L. Ruigh u. Mitarb., WADC (Wright Air Development Center) Technical Report 55-26, Part II, 38 [1956]. — ²⁾ H. J. Becher u. S. Frick, Z. anorg. allg. Chem. 295, 83 [1958].

Reduktion von Acetylaceton mit Diboran

Von Dr. H. NÖTH und Dipl.-Chem. L. P. WINTNER
Institut für anorganische Chemie der Universität München

Bekanntlich lassen sich Aldehyde und Ketone mit Diboran zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren^{1,2)}. Wir fanden, daß bei der Einwirkung von Diboran auf Acetylaceton die Carbonyl-Gruppen unter milden Reaktionsbedingungen nicht quantitativ zu dem entsprechenden 1,3-Diol reduziert werden. Dieses Ergebnis führen wir darauf zurück, daß das Sauerstoff-Atom einer Carbonyl-Gruppe mit dem Bor-Atom des gebildeten Borsäureesters I in Wechselwirkung steht und dadurch der Reduktion entzogen wird.

Läßt man einen Überschuß von Diboran in Gegenwart von Äther bei Zimmertemperatur auf Acetylaceton einwirken, so bildet sich in exothermer Reaktion eine gelbe Lösung, aus der eine farblose Flüssigkeit, Kp₁ 96 bis 97 °C, $n_D^{20} = 1,4342$, $D_4^{20} = 1,0142$, isoliert wurde. Auf Grund der Analyse, des Molekulargewichtes (in Benzol) und des IR-Spektrums besitzt die Verbindung die Struktur I. Die Umsetzung von I mit Phenylhydrazin lieferte das Phenylhydrazon von Pentanol-(2)-on-(4), Fp 102 bis 103 °C (Lit.: 102 bis 103 °C³⁾). Beim Stehen an feuchter Luft bzw. vorsichtiger partieller Hydrolyse wird aus I Pentanol-(2)-on-(4) abgespalten unter Bildung der Säure II, farblose Nadeln, Fp 76 bis 77 °C⁴⁾.



Weitere Untersuchungen an Diketonen und β -Ketoestern sollen zeigen, ob sich diese partielle Reduktion der Carbonyl-Gruppen mit Diboran verallgemeinern läßt.

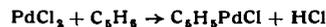
Eingegangen am 16. September 1959 [Z 833]

¹⁾ H. C. Brown, H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 673 [1939]. — ²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1135 [1957]. — ³⁾ L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 306, 326 [1899]. — ⁴⁾ Vgl. P. H. Hermans, Z. anorg. allg. Chem. 142, 103 [1924].

Verbindung des Cyclopentadiens mit Palladium

Von Dr. J. SMIDT und Dr. R. JIRA

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München
Cyclopentadien gibt mit wäßriger $PdCl_2$ -Lösung¹⁾ einen dunkelbraunen Niederschlag fast quantitativ nach:



Er ist unlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber tiefrot in wäßrigem, alkoholischem und flüssigem Ammoniak. Bei längerem Stehen oder beim Abdampfen des Lösungsmittels fällt er unverändert wieder aus, wobei jedoch hartnäckig Spuren NH_3 zurückbehalten werden. C_5H_5PdCl reagiert in flüss. NH_3 nicht mit NaC_5H_5 . Beim Erhitzen der wäßrigen Suspension über 100 °C erhielten wir Spuren einer Carbonyl-Verbindung, die nicht identifiziert wurde. Die gesamte organische Substanz fällt dabei als schwarzer Niederschlag zusammen mit dem Palladium aus, wogegen das Chlor als HCl in der farblosen Lösung verbleibt.

Auf Grund des gefundenen Diamagnetismus ($\chi_M = (-30 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$) und des sonst von Palladium-Verbindungen her bekannten Verhaltes ist eine Struktur mit vierfach eben koordiniertem Pd(II) anzunehmen. Ferner werden Chloro-Brücken angenommen, welche durch NH_3 reversibel aufgespalten werden, und somit die Löslichkeit des wahrscheinlich polymeren Produktes in ammoniakalischen Lösungen bedingen. Wegen der ebenen Konfiguration einer Pd-Komplexeinheit ist eine zentrische Bindung des Cyclopentadien-Rings an das Palladium nicht möglich, was durch Messung der IR-Spektren bestätigt werden konnte (Maxima 3049, 2915, 1695, 1621, 1429, 1393, 1361, 1160, 1080, 810, 786 und 769 cm^{-1}).

Umsetzung von $PdBr_2$ mit Cyclopentadien gibt analog C_5H_5PdBr . Es ist in Ammoniak nur mehr schwer löslich. Das IR-Spektrum ist dem des C_5H_5PdCl sehr ähnlich, so daß eine entspr. Struktur anzunehmen ist.

Prof. Dr. G. Joos † und Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für ihr Entgegenkommen, mit dem sie die magnetischen bzw. IR-Untersuchungen ermöglichten, zu Dank verpflichtet. Dr. H. P. Fritz danken wir für die Diskussion der IR-Spektren.

Eingegangen am 11. September 1959 [Z 831]

¹⁾ J. Smidt u. Mitarbb., diese Ztschr. 71, 176 [1959].

Nachweis und Bestimmung von Peroxo-Gruppen

Von Dr. H. HARTKAMP

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

Fünfwertiges Vanadin reagiert in sauren Lösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Wasserstoffperoxyd rasch, quantitativ und stöchiometrisch zum intensiv orangefarbenen (Pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxy-aquovanadat(V)-Anion¹⁾, dessen Ammonium-Salz als beständige, kristallisierte Verbindung erhalten werden konnte²⁾. Analoge Reaktionen werden auch mit anderen Peroxo-Verbindungen beobachtet, z. B. mit Perboraten, mit Peroxy-monoschwefelsäure und mit Ätherperoxyden. Die Reaktion ist für die Peroxo-Gruppe spezifisch und etwa ebenso empfindlich wie der Peroxyd-Nachweis mit Titanylsulfat. Sie wird durch die üblichen Kat- und Anionen nicht gestört. Als Reagens verwendet man eine Lösung äquivalenter Mengen von Ammonium-monovanadat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure, die miteinander zum Ammonium-[(Pyridin-2,6-dicarboxylato)-dioxo-vanadat(V)] reagieren. Man kann diese Substanz durch Eindunsten der wäßrigen Lösung als schwach gelbes Kristallat der Zusammensetzung $NH_4[C_5H_5N(COO)_2VO_3]$ sehr leicht rein erhalten. Möglicherweise ist sie als zweikerniger Komplex mit zwei Sauerstoffatomen als Brückenliganden zu formulieren; das entspräche besser der koordinativen Sechszähligkeit des Vanadins. Die Verbindung ist recht beständig, auch wenn man ihre Lösung auf Filterpapier eintrocknen läßt. Solche Papiere können zum Tüpfelnachweis von Peroxyden benutzt werden. Zur quantitativen Peroxyd-Bestimmung mißt man die Extinktion der orangefarbenen Peroxo-Verbindung (s. o.), $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ m}\mu$. Soll der Peroxyd-Gehalt von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten bestimmt werden, so kann man diese entweder mit einer sauren, wäßrigen Reagenslösung extrahieren und den Extrakt photometrieren, oder man macht das System Probe/Reagens mit einem geeigneten Lösungsvermittler (Methanol, Aceton) einphasig. In beiden Fällen erhält man die gleichen Resultate. Die Meßwerte folgen dem Beerschen Gesetz über den Konzentrationsbereich von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol H}_2O_2/l$ ($\approx 0,7$ bis $70 \mu\text{g H}_2O_2/ml$). Sie bleiben über lange Zeit konstant. Ihre relativen

Standardabweichungen liegen bei 0,2 bis 0,5%. Die Meßergebnisse stimmen innerhalb dieser Fehlergrenzen mit denjenigen anderer Verfahren (Cerimetrie, Manganometrie, Jodometrie, Photometrie) überein.

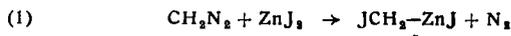
Eingegangen am 25. September 1959 [Z 834]

¹⁾ H. Hartkamp, Z. analyt. Chem., im Druck. — ²⁾ H. Hartkamp, diese Ztschr. 77, 553 [1959].

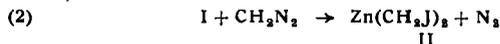
Diazomethan und Zinkjodid

Von Prof. Dr. G. WITTIG
und Dipl.-Chem. K. SCHWARZENBACH
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

H. E. Simmons und R. D. Smith synthetisierten Cyclopropan-Derivate aus Olefinen mit Hilfe des Jodmethyl-zinkjodides (I), das sie aus Methylenjodid und einem Zink-Kupfer-Paar in ätherischer Lösung herstellten¹⁾. Im Zusammenhang mit eigenen Untersuchungen über das Verhalten von Diazomethan gegenüber Lewis-Säuren (Triphenylbor) und -Basen (Triphenylphosphin)²⁾ fanden wir, daß Zinkjodid mit ätherischem Diazomethan die von G. Emschwiller³⁾ erstmals dargestellte Verbindung I bildet.



I liefert mit Jod Methylenjodid und bei Einwirkung auf Cyclohexen in der von Simmons und Smith¹⁾ beschriebenen Weise in 30-proz. Ausbeute Norcaran (Kp₇₆₀ 116 °C, n_D²⁰ 1,4542) neben unverändertem Cyclohexen, während die lichtkatalysierte Addition von Diazomethan an Olefine einen komplexen Verlauf nehmen kann⁴⁾.



II
Mit überschüssigem Diazomethan geht I in Bis-jodmethyl-zink (II) über (Gl. (2)), wie die Jod-Titration zu Zinkjodid und Methylenjodid zeigt. Die Zersetzung von Diazomethan in Anwesenheit von II sowie das Verhalten anderer Metallhalogenide werden von uns untersucht.

Eingegangen am 2. Oktober 1959 [Z 835]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]. — ²⁾ G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1655 [1955]; G. Wittig u. W. Stitz, unveröff. — ³⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 183, 665 [1926]. — ⁴⁾ W. v. E. Doering u. P. La Flamme, J. Amer. chem. Soc. 78, 5447 [1956]; vgl. auch R. Huisgen, diese Ztschr. 67, 456 [1955].

Versammlungsberichte

Symposium über nicht-silicatische Keramik

13. bis 15. Juli 1959 in Stoke-on-Trent

Das Symposium wurde von der British Ceramic Research Association veranstaltet. Etwa 150 Teilnehmer aus sieben Nationen waren anwesend.

Aus den Vorträgen:

F. J. P. CLARKE, Harwell: *Factors Influencing the Ductility of Ceramic Materials.*

Die Bewegung von Versetzungen in MgO-Kristallen wurde durch Ätzversuche verfolgt. Bestrahlung erhöht die Bruchfestigkeit in einem Kristall mit etwa 1000 ppm Verunreinigungen von ca. 18000 psi auf ca. 40000 psi bei einer Strahlen-Dosis von ca. 10¹⁸ n. v. t. Solche Kristalle sind sehr viel spröder, und an der Stelle des Bruches unter Zugbeanspruchung werden Gleitlinien beobachtet. Diese verlaufen in zwei zueinander rechtwinkligen Richtungen unter 45° zur Längsseite des Kristalls. An der Bruchstelle treffen stets zwei solcher Gleitlinien an der Kristallkante aufeinander; der Bruch verläuft dann in (100). Es wird angenommen, daß bei oder nahe einem Kreuzungspunkt Versetzungen entstehen, aber der Mechanismus der Bruchbildung ist nicht bekannt. Werden die Kristallkanten chemisch abgeätzt (Orthophosphorsäure), dann entstehen die Sprünge abseits der Kante an der Linie, die durch die sich kreuzenden rechtwinkligen Systeme der Gleitlinien gebildet wird, und liegen in (110). Solche Sprünge sind in bestrahlten Kristallen instabil und gehen vor oder während des Bruches auf (100) über; es handelt sich wahrscheinlich um die Bildung von Sprüngen nach dem Stroh-Mechanismus.

Über Biegeproben unter Dreipunkt-Belastung an unbestrahlten Kristallen mit verschiedenem Gehalt an Verunreinigungen sowie über Spalten und Biegen in verschiedenen Medien (Äthylalkohol, Heptan, gesättigte Mg(OH)₂- und MgCl₂-Lösung) wurde berichtet. Im Bereich von 100–3000 ppm Gesamt-Verunreinigungen wird mit zunehmendem Fremdstoff-Gehalt die kritische Spannung und die Bruchfestigkeit erhöht, die Größe der Verformung dagegen nicht beeinflusst. Die Oberflächenverhältnisse beeinflussen die Größe der Verformung, aber nicht die kritische Spannung und die Bruchfestigkeit. Setzt man durch Spalten erzeugte Oberflächen wäßrigen Medien aus, so führt das zu einer erhöhten Duktilität, doch handelt es sich wahrscheinlich nicht um einen einfachen Auflösungs-effekt. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde kein Hinweis dafür gefunden, daß das Ausmaß der Duktilität mit der Zeit zwischen Spalten und Biegen verknüpft ist.

F. J. P. CLARKE, Harwell: *The Effect of Reactor Irradiation on Ceramic Materials.*

Es werden einige Ergebnisse des Strahlungseinflusses diskutiert. Reines ZrO₂ zeigt bei Bestrahlung keine Phasenumwandlung¹⁾. Dagegen geht Baddeleyit (9% Fe, Si usw.) vollständig in die tetragonale Modifikation über. Andere Zirkonoxyd-Präparate, die aus verschiedenen Legierungen hergestellt worden waren, gingen in die kubische CaF₂-Struktur über. Diese Ergebnisse sprechen gegen

¹⁾ Adam u. Cox, Atom. Energ. Res. Manuscr. No. 415 [1959].

das „thermal spike model“, wonach die Phasenumwandlung durch die im Kristall durch Strahlung hervorgerufene Temperaturerhöhung entsteht. Vielmehr zerstört die Strahlung die Gitterstruktur.

Wird BeO bei 250 °C mit einer Dosis von ca. 7·10²⁰ n.v.t. bestrahlt, so ändert sich die thermische Leitfähigkeit nicht mehr als um einige Prozent. Elastizitätsmodul und Dichte nehmen bei einem mit ca. 3×10²⁰ n.v.t. bei 80 °C bestrahlten Präparat BeO um 1% ab.

N. L. PARR, G. F. MARTIN und E. R. W. MAY, Dorset: *Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride.*

Silicium-nitrid besitzt bei 1200 °C eine hohe Dauerstandfestigkeit und ist gleichzeitig widerstandsfähig gegen Oxydation und Temperaturwechsel.

Zur Herstellung einfacher Körper wird 98-proz. Silicium entweder in Stahlmatrizen mit 2 t/in² oder isostatisch mit 16 t/in² gepreßt. Als Schmiermittel dient Wasser. Nach Trocknen an der Luft werden die Preßkörper 16 h bei 1250 °C nitriert. Dabei bildet sich eine zelluläre Struktur aus, in der die Silicium-Teilchen durch Silicium-nitrid zusammengehalten werden, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus Einkristall-Whiskern besteht. Die Temperatur wird dann weitere 16 h bei 1450 °C gehalten, wobei die jetzt geschmolzenen Silicium-Teilchen nitriert werden. Das Produkt ist dann fest, seine Porosität beträgt über 20% und seine Härte ist 1000–1100 VPN.

Diese Körper widerstehen den meisten Säuren, Alkalien und Salzen, u. a. auch Natriumsulfat und Vanadinpentoxyd. Die Zerreißfestigkeit beträgt für ein Material der Dichte 2,5 t/in² bei Raumtemperatur und erhöht sich auf 13 t/in² bei 1200 °C. Die Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel ist bei 20% Porosität am besten und nähert sich der von Metallen. Die Dauerstandfestigkeit ist bei einer Dichte von 2,2 noch unbefriedigend, kann aber durch höhere Dichten und Zufügen von 5% Silicium-carbid erheblich verbessert werden. Im Biegeversuch zeigte die beste Probe bei 1200 °C und einer Biegespannung von 1,5 t/in² nach 1000 h eine Verformung von 10⁻⁴ und nach weiteren 1000 h von 1,5·10⁻⁴.

A. RABENAU und P. ECKERLIN, Aachen: *Compounds in the System Be₃N₂-Si₃N₄.*

Der zu den Versuchen verwendete Ofen besteht aus einem mit Schlifflin versehenen Quarzrohr, das in der Heizzone einen mit Kühlwasser durchflossenen Mantel bildet. Bei induktiver Heizung dient ein Rohr aus ZrC als Heizrohr, das mit BN-Pulver gegen die Quarzwand isoliert ist. Tiegel und Rohrhalterung bestehen aus BN-Keramik. Der Ofen gestattet das Arbeiten in nichtoxydierender Atmosphäre oder im Vakuum.

Oberhalb 1500 °C geht das bekannte kubische Be₃N₂ in eine hexagonale Modifikation über. Die Daten dieser Form sind: a = 2,842 Å, c = 9,693 Å und c/a = 3,41. Diese Modifikation löst