

geniden in Tetrahydrofuran u. a. folgende Perfluorvinyl-zinn-Verbindungen darstellen:

$(C_2H_5)_3Sn-CF=CF_2$	Kp ₁₂ 66 bis 67 °C	n _D ²⁵ = 1,4392
$(n-C_4H_9)_3Sn-CF=CF_2$	Kp _{0,2} 74 °C	n _D ²⁵ = 1,4512
$(n-C_4H_9)_2Sn(CF=CF_2)_2$	Kp _{0,2} 53 °C	n _D ²⁵ = 1,4283
$(C_6H_{15})_3Sn-CF=CF_2$	Fp 68 °C	

Die IR-Spektren zeigen eine charakteristische starke Bande bei 1700 bis 1720 cm⁻¹, die der Schwingungsfrequenz der C=C-Doppelbindung der an Metall gebundenen Perfluorvinyl-Gruppe zuzuordnen ist.

Beim Stehen an feuchter Luft trüben sich die Verbindungen; in einigen Fällen bildet sich ein Niederschlag. Durch wäßrigen Alkohol wird die CF₂=CF-Gruppe abgespalten, im Gegensatz zur Hydrolyse-Stabilität normaler Vinylzinn-Verbindungen. Eine Reihe von elektrophilen Reagenzien, z. B. Brom, Jod oder Halogenwasserstoff, spalten die (CF₂:CF)-Sn-Bindung. Diese Spaltungsreaktion eignet sich zur Darstellung von Perfluorvinyl-Derivaten anderer Metalle, z. B. des Perfluorvinyl-quecksilberchlorids, CF₂=CF-HgCl, und Perfluorvinyl-quecksilberbromids aus Tri-n-butyl-perfluorvinyl-zinn und den entspr. Quecksilberhalogeniden.

Die Grignard-Methode läßt sich ferner zur Darstellung von Perfluorvinyl-Derivaten des Siliciums und Germaniums anwenden. So wurden z. B. Triäthyl-perfluorvinyl-silan (Kp_{0,2} 34 °C) und Triphenyl-perfluorvinyl-german (Fp 84 °C) hergestellt.

Verfährt man nach der zur Herstellung von Vinylzinn-Verbindungen üblichen Grignard-Methode¹⁾, so betragen die Ausbeuten an Perfluorvinyl-zinn-Verbindungen 50 bis 60 %, bezogen auf das Organo-zinnhalogenid. Bessere Ausbeuten (70 bis 80 %) erhält man nach einer der Wurtz-Reaktion ähnlichen Synthese, bei der CF₂=CFBr und Zinnhalogenid in Gegenwart von Magnesium-Spänen reagieren.

Eingegangen am 18. Dezember 1959 [Z 869]

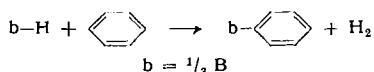
¹⁾ R. N. Sterlin, I. L. Knunyants, L. N. Pinkina u. R. D. Yatsenko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1492. — ²⁾ R. N. Sterlin, Li-Vei-Gan u. I. L. Knunyants, ebenda 1959, 1506. — ³⁾ I. L. Knunyants, R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko u. L. N. Pinkina, ebenda 1958, 1345. — ⁴⁾ D. Seyferth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 [1957].

Bortriphenyl aus Alkyldiboran und Benzol

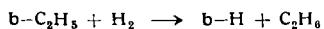
Von Dr. R. KÖSTER, Dr. K. REINERT
und Dr. KARL HEINZ MÜLLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Wird ein alkyliertes Diboran wie z. B. Tetraäthylidiboran, B₂H₂(C₂H₅)₄, zusammen mit überschüssigem Benzol im Autoklaven auf etwa 180 bis 200 °C erhitzt, so bilden sich in guten Ausbeuten Phenylbor-Verbindungen:



Der entstehende Wasserstoff hydriert dabei die Bor-Kohlenstoff-Bindungen¹⁾. Insbes. werden die gegenüber den entstandenen Phenyl-Gruppen in größerer Konzentration vorhandenen Äthyl-Gruppen am Bor als Äthan abgespalten, so daß Borwasserstoff-Verbindungen zurückgebildet werden, die dann erneut in den Phenyllierungsprozeß eingreifen.



Da auch die entstandenen Phenyl-Gruppen am Bor mit den Bor-Wasserstoff-Bindungen reagieren (Bildung höherborierter Aromaten), muß man zur Darstellung von Bortriphenyl, das D. T. Hurd²⁾ bei der Umsetzung von Diboran mit Benzol nicht isolieren konnte, mit einem großen Überschuß an Benzol (Bor-Äquivalente/Benzol 1/50 bis 1/40) arbeiten. Dann gelingt es, die b-H-Äquivalente zu etwa 30 % in Bortriphenyl umzusetzen, ohne daß Nebenprodukte in großer Menge anfallen. Das unmittelbar zu isolierende feste Reaktionsprodukt enthält bis 80 % Bortriphenyl (Fp 151 °C).

15,45 g (0,11 Mol) Tetraäthylidiboran und 305 g (3,91 Mol) absoluten Benzol werden in einem 0,5-l-Autoklaven unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 5 h auf 180 °C erhitzt, wobei der Druck bis 20 atm steigt. Nach Abkühlen und Abtrennung entstandener Gase (H₂, C₂H₆, etwas C₃H₈, Spuren CH₄ und C₄H₁₀) werden aus der schwach gelben Reaktionsmischung Benzol, Bortriäthyl und Äthyldiborane abdestilliert. Der Rückstand (etwa 8 g) kristallisiert unmittelbar danach (Fp 120 °C bis 130 °C; zur Analyse vgl. ³⁾). Anschließende Destillation unter verminderter Druck gibt 6,5 g Bortriphenyl.

Auch Alkyldiborane mit längeren Alkyresten sind für derartige Umsetzungen geeignet. Die Darstellung von Bortriphenyl gelingt

ebenfalls aus Bortrialkylen und Wasserstoff¹⁾ oder zusammen mit N-Triäthylborazan H₃B-N(C₂H₅)₃ in Gegenwart von Benzol. Die Ausbeuten sind allerdings meist schlechter.

Eingegangen am 21. Dezember 1959 [Z 865]

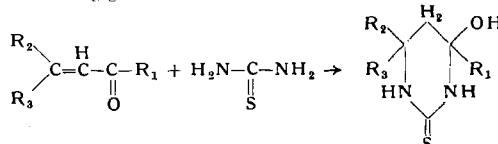
¹⁾ R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956]. — ²⁾ D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 70, 2053 [1948]. — ³⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 120 [1949].

Einfache Darstellung von Pyrimidin-Derivaten

Von Dr. R. ZIMMERMANN, Dr. B. BRÄHLER
und H. HOTZE¹⁾

Allgemeine Organische Laboratorien
der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von α,β -ungesättigten Ketonen oder β -Oxyketonen mit Thioharnstoff in Gegenwart von Alkalialkoholaten in einfacher Weise in 4- und 6-Stellung substituierte 2-Thiono-4-hydroxy-hexahydropyrimidine²⁾ gemäß folgender Gleichung gebildet werden:



Im Falle der β -Oxyketone wird außerdem ein Mol Wasser abgespalten.

R ₁	R ₂	R ₃	umkristallisiert aus	Fp °C	Ausb. %
CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	Isopropanol	247–248	79
CH ₃ -	H	H	Isopropanol	151–152	34
C_6H_5-	H	C_6H_5-	Isopropanol	179–180	68
CH ₃ -	H	C_6H_5-	Isopropanol	193–194	92
CH ₃ -	H	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	Aceton/Chloroform	176	37,5
C_6H_5-	H	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$	Benzol/Aceton 1:1	273–274	70
C_6H_5-	H	N	Isopropanol	158–159	19

2-Thiono-4-hydroxy-4,6,6-trimethyl-hexahydropyrimidin:

Eine Mischung von 30 g Mesityloxyd, 23 g Thioharnstoff und 75 cm³ Methanol, in dem 1,5 g Natrium gelöst sind, wird unter Röhren 1/4 h auf dem Wasserbad erwärmt. Im Anschluß erhitzt man etwa 45 min zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene weiße Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 42 g; Fp 247–248 °C (aus Isopropanol).

Eingegangen am 22. Dezember 1959 [Z 866]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ DAS 1065849 vom 24. 9. 1959, Chemische Werke Albert, Erf.: R. Zimmermann, B. Brähler und H. Hotze. Dort nähere präparative Angaben.

Darstellung und Eigenschaften von Monochlorstannan

Von Dr. E. AMBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

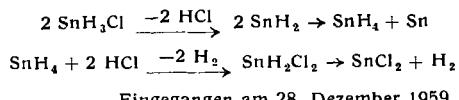
Durch Umsetzung äquimolekularer Mengen Stannan und Chlorwasserstoff konnte nach:



erstmals ein teilhalogeniertes Stannan, das Monochlorstannan dargestellt werden. Im Gegensatz zur Darstellung teilhalogenierter Silane und Germane gelingt die Umsetzung ohne Katalysator. Zusatz von Aluminiumchlorid beschleunigt die Reaktion, doch werden dabei höher chlorierte Stannane gebildet. Die Bildungstemperatur liegt tiefer als beim Silan und German, sie ordnet sich gut in die Reihe ein: SiH₃Cl (+ 200 °C)¹⁾, GeH₃Cl (+ 20 °C)²⁾ und SnH₃Cl (-70 °C).

Monochlorstannan ist eine farblose, bei Zimmertemperatur sich zersetzende Flüssigkeit. Für die Tensionen im Bereich zwischen

–100 und –50 °C gilt die Dampfdruckgleichung: $\log p$ [Torr] = $-(1520,4/T) + 7,8381$. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt 6954 [cal]. Monochlortannan ist erwartungsgemäß thermisch weniger stabil als das vergleichbare Monochlorgerman. Es zerfällt bei Zimmertemperatur in Sn, SnCl_2 und H_2 , z. B. nach:



Eingegangen am 28. Dezember 1959 [Z 868]

- ¹⁾ A. Stock u. C. Somiesky, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 695 [1919]. —
²⁾ L. M. Dennis u. P. R. Judy, J. Amer. chem. Soc. 57, 2322 [1929].

Thio-unterbromige Säure

Über Säuren des Schwefels, XXV¹⁾

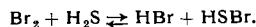
Von Privat-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. IRMA LÖWE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

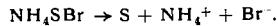
Thio-unterhalogenige Säuren waren bislang unbekannt. Wegen der verschiedenen Elektronegativitäten des Schwefels und der Halogene sollten $\text{H}-\overset{\delta-}{\text{S}}-\overset{\delta+}{\text{Br}}$ und $\text{H}-\overset{\delta-}{\text{S}}-\overset{\delta+}{\text{J}}$ den analogen Sauerstoffverbindungen insofern ähnlich sein, als dem Halogen darin eine positive Ladung zuzusprechen ist, während im Falle des Chlors die

Verhältnisse umgekehrt liegen müßten, ein $\text{H}-\overset{\delta-}{\text{S}}-\overset{\delta+}{\text{Cl}}$ also im angegebenen Sinn polarisiert sein sollte.

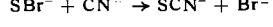
Wir fanden, daß elementares Brom in Chloroform oder Methylenchlorid unter schonenden Bedingungen mit H_2S reagiert:



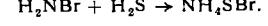
Das Gleichgewicht kann durch Entfernen des HBr oder Zusatz von trockenem Ammoniak nach rechts verschoben werden. Mit NH_3 entsteht NH_4SBr . Dieses Ammoniumsalz der Thio-unterbromigen Säure ist bei tiefen Temperaturen beständig. In Wasser löst es sich zunächst klar auf, zerfällt dann aber rasch:



Der gleiche Zerfall findet beim Erwärmen des trockenen Salzes auf Raumtemperatur statt. Frische wässrige NH_4SBr -Lösungen reagieren mit Silbernitrat unter Bildung von Ag_2S , mit Kaliumcyanid nach



unter Bildung von Rhodanid. Das Ammoniumsalz der Thio-unterbromigen Säure entsteht direkt auf einem zweiten Weg: Brom bildet in Äther mit Ammoniak Bromamin neben unlöslichem, abfiltrierbarem Ammoniumbromid²⁾. Solche ätherischen Bromamin-Lösungen reagieren mit H_2S unter schonenden Bedingungen:



Ähnlich wurde Thio-unterjodige Säure (HSJ) erhalten.

Eingegangen am 28. Dezember 1959 [Z 864]

- ¹⁾ XXIV. Mitt.: M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber., im Druck. —
²⁾ W. Moldenhauer u. M. Burger, Chem. Ber. 62, 1615 [1929].

Versammlungsberichte

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

Berlin, 29. September bis 3. Oktober 1959

Auf dieser Tagung vom 29. September bis 3. Oktober 1959 in Berlin wurden 18 Hauptvorträge und 141 Kurzreferate gehalten.

Aus den Vorträgen:

P. DEBYE, Ithaca, New York: Strukturbestimmung mittels Streustrahlung.

Vortr. erläuterte an zwei Beispielen, welche Aussagen über die Struktur eines Streumediums aus Messungen der Streustrahlung möglich sind. Aus der Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlung kann man z. B. auf die spezifische Oberfläche und die Kornverteilung eines Katalysators schließen. Da in der Regel die Korngröße groß gegen die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist, umfaßt die gestreute Intensität nur einen kleinen Winkel um den primären Strahl, d. h. es liegt Kleinwinkelstreuung vor. Aus der Intensitätsverteilung als Funktion des Winkels kann man eine Korrelationsfunktion ermitteln, die direkt ein Maß für die Porosität ist. Die Form des Intensitätsabfalls gibt noch Aufschluß, ob eventuell eine bevorzugte Lochgröße vorhanden ist.

Das zweite Beispiel sollte zeigen, wie man aus der beim Durchschreiten des kritischen Punktes eines Gases sowie des kritischen Löslichkeitspunktes einer Flüssigkeitsmischung auftretenden kritischen Opaleszenz auf die Reichweite der Molekularkräfte schließen kann. Neuere Untersuchungen ergaben, daß die Intensitätsverteilung des dabei gestreuten Lichtes stark unsymmetrisch im Sinne einer Vorwärtsstreuung ist. Aus der räumlichen Verteilung der Streustrahlung und der Abhängigkeit der Intensität von der Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt kann man eine Korrelationslänge errechnen, die Rückschlüsse auf den Verlauf der Molekularkräfte mit dem Abstand der Moleküle gestattet. Bei kleinen Molekülen erstreckt sich das zu untersuchende Temperaturintervall jedoch nur einige Hundertstel Grad um den kritischen Punkt.

R. BERMAN, Oxford: Heat Transport in Solids: The Quest for a Perfect Crystal.

Die von Peierls in den 30er Jahren aufgestellte Theorie der Wärmeleitung durch Gitterschwingungen sagte einen exponentiellen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur voraus. Die wenigen experimentellen Prüfungen dieser Theorie zeigten zum Teil starke Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit; lediglich Messungen an Saphir und festem Helium bestätigten sie in einem größeren Temperaturintervall. Der Grund hierfür ist, daß bei tiefen Temperaturen die Streuung der Photonen an den Gitterfehlern und Grenzflächen die in der Peierlschen Theorie nur berücksichtigte gegenseitige Wechselwirkung der Photonen immer mehr überwiegt, so daß die thermische Leitfähigkeit

keit mit abnehmender Temperatur ein Maximum durchläuft und schließlich bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt auf Null abfällt. Zu diesen Gitterfehlern zählen auch bei nicht monoisotopen Kristallen die durch die statistische Verteilung der verschiedenen Isotope hervorgerufenen Massenschwankungen. Dieser Isotopeneffekt wurde vom Vortr. an LiF mit verschiedenen Konzentrationen an ^{6}Li bzw. ^{7}Li untersucht. Es ergab sich, daß wirklich die Isotopenzusammensetzung der Elemente, aus denen der Kristall aufgebaut ist, die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen um das Vielfache verändern kann.

Leiter und Halbleiter

F. CAMMERER, München: Zum Leitungsmechanismus bei flüssigem Quecksilber.

Beim Abbremsen einer zirkularen Strömung von Quecksilber wird dadurch ein Strom erzeugt, daß sich die Beiträge der in einer Strömungsschicht von den Nachbarschichten hereindiffundierenden Elektronen nicht völlig herausheben. Die Theorie liefert einen um einen Faktor 25 größeren Effekt, so daß vermutlich ein großer Teil der Leitfähigkeit in Hg auf Löcherleitung mit derselben freien Weglänge wie die Elektronen zurückzuführen ist. Auch Hall-Effekt-Messungen deuten darauf hin.

H. GRÜNDIG, Göttingen: Leitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden.

An sehr hoch gereinigten KCl-Kristallen (Konzentration von zweiwertigen Störstellen $< 10^{-8}$) wurde die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitung σ bis herab zu 50 °C gemessen. Durch Vergleich der $\ln \sigma - \frac{1}{T}$ -Kurve mit der von weniger reinen Kristallen ergab sich, daß die angegebenen Reinheitsgrade nötig sind, um im Temperaturgebiet unterhalb der Eigenleitung reine Ionenwanderung über Kationenlücken mit einer Aktivierungsenergie von 0,77 eV zu erhalten. Die stärkere Temperaturabhängigkeit der weniger reinen Kristalle wird als der Einfluß einer Assoziation der Kationenlücken an die zweiwertigen Fehlstellen gedeutet und aus der Differenz zur Temperaturabhängigkeit der sehr reinen Kristalle eine Bindungsenergie der Assoziate von 0,52 eV errechnet.

G. RÖMELT, D. GEIST und W. SCHLABITZ, Köln: Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Gittersuszeptibilität von InAs und InSb.

Bei den n-leitenden III-V-Verbindungen InAs und InSb ist es auf Grund des großen Beitrags, den schon geringe Elektronen- oder Löcherkonzentrationen zur magnetischen Gittersuszeptibilität liefern, sehr schwierig, deren Temperaturabhängigkeit zu