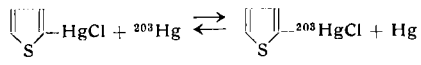
In Übereinstimmung mit der gegenüber Benzol erhöhten Reaktionsfähigkeit des Thiophens reagiert α-Thienyl-quecksilberchlorid mit Quecksilber rascher als sämtliche Arylquecksilber-Salze.



In Aceton stellt sich bei 23 °C (c = 0,025 Mol/l, 40-facher Überschuß an Hg) das Isotopengleichgewicht in weniger als 3 h ein.

Neben dem angeführten Mechanismus, demzufolge sich der Austritt des alten und der Eintritt des neuen Quecksilber-Atoms synchron vollzieht, könnte auch ein Mechanismus vorgeschlagen werden, der zu der Reaktion

$$HgX_2 + Hg \rightleftarrows Hg_2X_2$$

analog wäre:

$$R-Hg-X + {}^{203}Hg \rightleftarrows R-Hg-{}^{203}Hg-X \rightleftarrows R-{}^{203}Hg-X + Hg$$
$$R-Hg-R + {}^{203}Hg \rightleftarrows R-Hg-{}^{203}Hg-R \rightleftarrows R-{}^{203}Hg-R + Hg$$

Diesen Mechanismus halten wir jedoch für weniger wahrscheinlich. Schließlich kann der Mechanismus

$$2\,R-HgX \rightleftarrows R-Hg-R + HgX_2$$
$$R-Hg-R + {}^{203}Hg \rightleftarrows R-{}^{203}Hg-R + Hg$$
$$R-{}^{203}Hg-R + HgX_2 \rightleftarrows R-{}^{203}HgX + R-HgX$$

ausgeschieden werden, da die Verbindungen R_2Hg mit Hg wesentlich langsamer als die Verbindungen R—Hg—X reagieren.

Isotopen-Austausch zwischen symmetrischen Organo-quecksilber-Verbindungen

Kürzlich fanden wir[70]), daß ein Isotopenaustausch auch zwischen symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen stattfindet:

$$R-Hg-R + R'-{}^{203}Hg-R' \rightleftarrows R-{}^{203}Hg-R + R'-Hg-R'$$

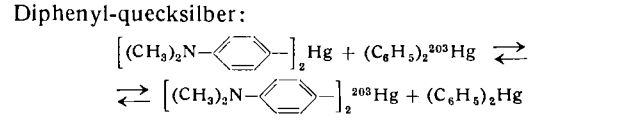
Diphenyl-quecksilber (0,03 Mol/l) reagiert in Pyridin bei 60 °C mit Di-p-chlorphenyl-quecksilber mit einer Halbaustauschzeit von etwa 3 h.

$$(C_6H_5)_2{}^{203}Hg + (p-ClC_6H_4)_2Hg \rightleftarrows (C_6H_5)_2Hg + (p-ClC_6H_4)_2{}^{203}Hg$$

Das Di-p-chlorphenyl-quecksilber reagiert in der Kälte mit Quecksilber-bis-acetaldehyd nicht, während sich das Isotopengleichgewicht zwischen Diphenyl-quecksilber bzw. Di-p-anisyl-quecksilbers und Quecksilber-bis-acetaldehyd in der Kälte sofort einstellt:

$$(C_6H_5)_2{}^{203}Hg + Hg(CH_2CHO)_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2Hg + {}^{203}Hg(CH_2CHO)_2$$
$$(p-CH_3OC_6H_4)_2{}^{203}Hg + Hg(CH_2CHO)_2 \rightleftarrows (p-CH_3OC_6H_4)_2Hg + {}^{203}Hg(CH_2CHO)_2$$

Ebenfalls sehr rasch reagiert in kaltem Toluol in der Dunkelheit das Di-(p-dimethyl-aminophenyl)-quecksilber mit Diphenyl-quecksilber:



Alle diese Reaktionen stellen offenbar keine Reaktionen mit freien Radikalen dar.

Aus den angeführten Resultaten folgt, daß in Lösungen der symmetrischen quecksilber-organischen Verbindungen, zum Beispiel des Diphenyl-quecksilbers, die Metall-Atome selbst in der Kälte dauernd von einem Molekül zum anderen übergehen. Ein derartiger ununterbrochen verlaufender Übergang eines kovalent gebundenen Schwermetall-Atoms, der unter äußerst milden Bedingungen zustandekommt, stellt eine neue Erscheinung in der Chemie der metallorganischen Verbindungen dar.

Eingegangen am 1. September 1959 [A 3]

[70]) *O. A. Reutow, T. A. Smolina* u. *Hun-Ven Chu*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. *1959*, 559.

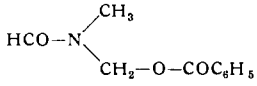
Zuschriften

Thermische Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in Dimethylformamid

Von Dr. K. SCHWETLICK

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden

Bamford und *White*[1]) erhielten bei der thermischen Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Dimethylformamid die Verbindung I:



I

Die thermische Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in Dimethylformamid liefert außer tert.-Butanol ein Gemisch von N.N'-Diformyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin, N-Formyl-sarkosin-dimethylamid neben wenig Oxalsäure-bis-dimethylamid. Die Gesamt-Ausbeute dieser drei Produkte hängt vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner ab. Lösungen mit 1, 5 bzw. 10 Mol-% Peroxyd ergeben Ausbeuten von 91 %, 63 % bzw. 44 %.

44 g (0,3 Mol) Di-tert.-butylperoxyd und 733 g (10 Mol) Dimethylformamid werden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Tert.-Butanol und überschüssiges Dimethylformamid destilliert man im Vakuum ab, der Rückstand wird bei ca. 0,5 Torr in einem Metallbad destilliert. Das zwischen ca. 50 und 180 °C übergehende Produkt wird mit einer Drehbandkolonne von 1 m Länge bei 10 Torr rektifiziert und liefert folgende Fraktionen:

1. Fraktion, Kp_{10} = 140—165 °C, 2,0 g = 4,6 % (bez. auf Di-tert.-butylperoxyd). Die Fraktion kristallisiert z. T., Fp nach dem Umkristallisieren aus Essigester 77—79 °C: Oxalsäure-bis-dimethylamid[2]). Die Substanz ist nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit einer aus Oxalsäure-dimethylester und Dimethylamin dargestellten Probe.

2. Fraktion, Kp_{10} = 180 °C, Fp = 44—54 °C, 9,3 g = 21,5 %; N-Formyl-sarkosin-dimethylamid. Die Fraktion liefert bei der Verseifung Sarkosin, Ameisensäure und Dimethylamin.

3. Fraktion, Kp_{10} = 188 °C, Fp = 79—83 °C, 22,5 g = 52 %; N.N'-Diformyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester Fp = 84 °C[3]). Nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit einer aus N.N'-Dimethyl-äthylendiamin durch Formylierung mit 98-proz. Ameisensäure dargestellten Probe. Liefert bei der Verseifung Ameisensäure und N.N'-Dimethyl-äthylendiamin.

Eingegangen am 27. Januar 1960 [Z 877]

[1]) *C. H. Bamford* u. *E. F. T. White*, J. chem. Soc. [London] *1959*, 1860. — [2]) *A. P. N. Franchimont* u. *H. A. Rouffaer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *13*, 334 [1894]: Fp = 80 °C. — [3]) *P. L. de Benneville* et al., J. org. Chemistry *21*, 772 [1956]: Fp = 81—82 °C.

Derivate des Silylphosphins

Von Prof. Dr. G. FRITZ und G. POPPENBURG

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Unser Bemühen, nach Darstellung und Untersuchung des $SiH_3{\cdot}PH_2$ aus SiH_4 und PH_3[1]) zu substituierten Abkömmlingen des Silylphosphins zu kommen, führte zu Umsetzungen von Dialkyl-phosphinlithium mit Methyl-chlorsilanen und $SiCl_4$. So gibt in ätherischer Lösung $LiP(C_2H_5)_2$ (I) mit $ClSi(CH_3)_3$ die Verbindung $(CH_3)_3Si-P(C_2H_5)_2$ (Kp_{20} 71—72 °C), und aus I mit $Cl_2Si(CH_3)_2$ entstehen bei Umsetzung molarer Mengen die Verbindungen $(CH_3)_2ClSi-P(C_2H_5)_2$ Kp_5 53 — 54 °C) und $[(C_2H_5)_2P]_2Si(CH_3)_2$ (Kp_1 60—65 °C). Aus der Umsetzung von $SiCl_4$ mit $LiP(CH_3)_2$ ließen sich bisher $(CH_3)_2P-SiCl_3$ (Kp_{25} um 50 °C) und $[(CH_3)_2P]_2SiCl_2$ (Kp_5 um 47 °C) isolieren. Daneben bildet sich noch eine höhere Verbindung, wahrscheinlich $[(CH_3)_2P]_3SiCl$ (Kp bei 120 °C im Ölpumpenvakuum). Alle isolierten Substanzen sind bei Zimmertemperatur flüssig und extrem empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. I raucht an der Luft, ist aber nicht selbstentzündlich. Alle übrigen entzünden sich spontan. Die Darstellung gelingt durch Zutropfen der Silicium-Verbindung zu einer Lösung von $LiP(C_2H_5)_2$ in Diäthyläther, bzw. durch langsames Zugeben des festen $LiP(CH_3)_2$ zur ätherischen Lösung von $SiCl_4$ bei Zimmertemperatur. Bei anschließendem Sieden unter Rückfluß (1 bis 1,5 h) scheidet sich das LiCl vollständig ab. Das Dialkyl-phosphin-lithium wird vollständig umgesetzt.

Doz. Dr. Issleib, Jena, danken wir für die Darstellungsvorschrift des Dialkylphosphin-lithiums.

Eingegangen am 11. Februar 1960 [Z 878]

[1]) *G. Fritz*, Z. Naturforsch. *8b*, 776 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. *280*, 332 [1955]; *G. Fritz* u. *H. Berkenhoff*, Z. anorg. allg. Chem. *289*, 250 [1957].