

Disilyl-dichlor-methan und 2,4-Dimethylen-pentasilan

Von Prof. Dr. G. FRITZ, Dipl.-Chem. G. TEICHMANN und Dipl.-Chem. H. THIELKING

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Photochlorierung von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ zu $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ ¹⁾ und Umsetzung mit LiAlH_4 in Diäthyläther gab erstmals ein am C-Atom vollchloriertes, gas-chromatographisch einheitliches Carbosilan: $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$ (I); Kp 81 °C. In der Wärme neigt I bei Unterdruck (Luftausschluß) zu explosionsartigem Zerfall unter Feuererscheinung. Die festen Li- und Al-Verbindungen aus der Darstellung begünstigen die Zersetzung, so daß die ätherische Lösung von I zunächst nur durch Druckerniedrigung ohne Erwärmen abdestilliert werden darf. I ist an der Luft nicht selbstentzündlich, reagiert jedoch explosionsartig, sobald man eine Flamme nähert. In I ist das Cl am Kohlenstoff beweglicher als im $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ (II). Während II in 30 % NaOH quantitativ unter Bildung der molaren Menge H_2CCl_2 gespalten wird¹⁾, tritt bei schon bei geringer Alkalität die Spaltung der C-Cl-Gruppe ein.

Die Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Si in Anwesenheit von Kupfer führt bei 300 °C u. a. zu zwei linearen Verbindungen mit dem Gerüst $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$: In Verbindung III ($\text{Si}_3\text{HCl}_3\text{C}_2\text{H}_4$) sind die acht im Gerüst nicht festgelegten Valenzen der Si-Atome mit sieben Cl-Atomen und einem H-Atom besetzt, in Verbindung IV ($\text{Si}_3\text{H}_2\text{Cl}_6\text{C}_2\text{H}_4$) mit sechs Cl-Atomen und zwei H-Atomen. Dies folgt aus den analytischen Daten, aus dem IR-Spektrum und aus der gaschromatographischen Untersuchung. Durch Umsetzung mit LiAlH_4 geben III und IV $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (V). Dieses läßt sich bei 96 °C destillieren, wenn vorher die Rückstände aus der Umsetzung mit LiAlH_4 entfernt sind. V ist flüssig, bei Zimmertemperatur an der Luft nicht selbstentzündlich und läßt sich leichter handhaben als I.

Eingegangen am 11. Februar 1960 [Z 883]

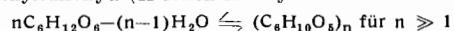
¹⁾ G. Fritz, J. Grobe u. D. Ksinsik, Z. anorgan. allg. Chem. 302, 175 [1959].

Chemische Synthese von Polysacchariden

Von Prof. Dr. F. MICHEEL und Dipl.-Chem. A. BÖCKMANN

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Die mit W. Gresser¹⁾ beschriebene Methode zur Darstellung von Polysacchariden auf Grund der Einstellung des Gleichgewichtes in Dimethylsulfoxid (H-Lonen-Katalyse bei Zimmertemperatur)



hat sich gut bewährt. Es wurden Polysaccharide dargestellt aus D-Glucose, D-Mannose, D-Galaktose, D-Xylose, Cellobiose²⁾ und

Nr.	Ausgangs-zucker	Ausbeuten (%)			[α] _D ²⁰		
		A	B	C (bezogen auf A)	A	B	C
1	D-Glucose ...	68	68	30	+ 86,4	+ 90,3	+ 80,2
2	D-Glucose ...	82	70	28	+ 85,3	+ 88,2	+ 84,0
3	D-Galaktose .	62	72	28	+ 78,6	+ 79,1	+ 76,5
4	D-Mannose ..	78	68	29	+ 89,1	+ 102,9	+ 66,1
5	D-Xylose ...	43	45	54	+ 75,8	+ 96,1	+ 7,1

A) nicht dialysiertes, methanol-unlösliches Polysaccharid; B) aus Dialyseninnenraum nach 50 h; C) aus Dialysenaußerraum nach 50 h (Oligo- und niedere Polysaccharide)

Tabelle 1. Polysaccharide

Nr.	D_A [cm ² /sec]	V [cm ³ /g]	s_0^{20} [S]	\bar{M}_{SD}	\bar{M}_w
1	$7,69 \cdot 10^{-7}$	0,673	2,44	24000	29200
2	$11,6 \cdot 10^{-7}$	0,673	1,92	12500	18200
3	$7,99 \cdot 10^{-7}$	0,674	2,55	24100	29600
4	$7,62 \cdot 10^{-7}$	0,687	2,39	24400	—
5	$10,7 \cdot 10^{-7}$	0,639	1,86	11900	—

D_A Diffusionskonstante für $c = 0$; V Partielles spezifisches Volumen; s_0^{20} Sedimentationskonstante (Ultrazentrifuge); \bar{M}_{SD} Molekulargewicht aus Sedimentation und Diffusion; \bar{M}_w Molekulargewicht (nach Archibald). (Die Diffusionskonstanten wurden von Dipl.-Chem. W. Meckstroth in der Diffusionsapparatur „Phywe“, die Molekulgewichte in der „Spinco“-Ultrazentrifuge von Dipl.-Chem. H. Alfes gemessen)

Tabelle 2. Physikalische Daten der Polysaccharide

Maltose²⁾. Ferner wurde ein Poly-saccharid aus N-Acetyl-D-glucosamin erhalten³⁾. Die Ausbeuten steigen wesentlich, wenn das gebildete Wasser mit Benzol im Vakuum abdestilliert wird⁴⁾. Die Polysaccharide lassen sich vollständig acetylieren, jedoch infolge stark verzweigter Struktur nicht vollständig methylieren. Hydrolyse der Methyläther und Abbau mit Überjodsäure beweisen den stark verzweigten Aufbau. Die Drehwerte zeigen das Überwiegen von α -glykosidischen Bindungen. Einige der Bindungen sind furanoid. Eingegangen am 16. Februar 1960 [Z 882]

¹⁾ F. Micheel u. W. Gresser, Chem. Ber. 91, 1214 [1958]. — ²⁾ Diplomarbeit R. Puchta, Münster 1959. — ³⁾ Diplomarbeit D. Mempel, Münster 1960. — ⁴⁾ Diplomarbeit A. Böckmann, Münster 1959.

$\text{LiV}_2\text{O}_4-\text{MgV}_2\text{O}_4$, neues Spinellsystem mit Valenzhalbleitereigenschaften

Von Prof. Dr.-Ing. B. REUTER und Dipl.-Ing. J. JASKOWSKY

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg¹⁾

Als wohl erster I-(III-IV)-Spinell wurde $\text{Li}(\text{V}^{3+}\text{V}^{4+})\text{O}_4$ aus einem entspr. $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{VO}_2$ -Gemisch bei 750 °C im Vakuum als blauschwarzes Pulver dargestellt, das sich leicht sintern läßt, härter als Glas ist und sich nur in oxydierenden Säuren löst. Mit MgV_2O_4 ²⁾ bildet LiV_2O_4 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen der allgem. Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{V}_{2-x}\text{V}_x^{4+})\text{O}_4$, in der die Gitterkonstante entsprechend der Vegardschen Regel linear mit fallendem x von $a = 8,22$ Å beim LiV_2O_4 auf $a = 8,40$ Å beim MgV_2O_4 zunimmt.

Das System $\text{LiV}_2\text{O}_4-\text{MgV}_2\text{O}_4$ ist für das Studium der Valenzhalbleitung besonders gut geeignet, da im Gegensatz zu den bisher untersuchten Vanadinspinellsystemen²⁾ die Oktaederplätze des Spinellgitters ausschließlich mit Vanadin-Ionen besetzt sind, wobei sich das Verhältnis $\text{V}^{3+} : \text{V}^{4+}$ vom LiV_2O_4 zum MgV_2O_4 von 1 : 1 bis 1 : 0 ändert. Der Molenbruch x ist also zugleich ein Maß für die Anzahl der $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$ -Paare, die je Formeleinheit des Spinells zum Valenzwechsel zur Verfügung stehen.

Die spezifische Leitfähigkeit σ von LiV_2O_4 -Sinterkörpern beträgt bei Zimmertemperatur 10^2 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und fällt bis $x = 0,17$ auf $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dabei ändert sich σ nicht proportional x, sondern nach einem Exponentialgesetz der Form $\sigma \approx \exp(-\frac{f(x)}{kT})$.

Der Ladungsaustausch durch ein $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$ -Paar ist auf zwei Arten möglich: $\text{V}^{3+} + \text{V}^{4+} \rightarrow 2 \text{V}^{3+} + \Theta \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{V}^{3+}$ (1)

und/oder $\text{V}^{3+} + \text{V}^{4+} \rightarrow 2 \text{V}^{4+} + \Theta \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{V}^{3+}$ (2)

Der Valenzwechsel kann also nur über einen der Zwischenzustände ablaufen. Die Häufigkeit dieser Zwischenzustände ist somit wesentlich für die Größe von σ , sie braucht jedoch nicht proportional x zu sein. Daher ist es nicht überraschend, daß sich auch σ nicht proportional x ändert. Wenn in dem Gitter V^{3+} stabiler als V^{4+} ist, gilt (1), im umgekehrten Fall (2).

Thermokraftmessungen zeigen positive Thermokraft für die V^{3+} -reiche Seite des Systems mit $x < 0,5$, was dem Defektelektronenmechanismus nach Gleichung (1) entspricht. Bei größerem x wird dagegen die Thermokraft praktisch Null. Daraus ist zu schließen, daß in diesem Bereich Mechanismus (1) und (2) miteinander konkurrieren. Da nun mit steigendem x die Gitterkonstante abnimmt und da das V^{4+} -Ion kleiner als das V^{3+} -Ion ist, ist es einleuchtend, daß bei großem x die Wahrscheinlichkeit für den Leitungsmechanismus nach Gleichung (2) zunimmt. Eine negative Thermokraft tritt in dem gesamten Mischkristallbereich jedoch nicht auf. Reine Elektronenleitung nach Gleichung (2) ist hier also offenbar nicht möglich.

Eingegangen am 18. Februar 1960 [Z 886]

¹⁾ Zugleich Richtigstellung eines fehlerhaften Referats über einen Vortrag auf der Physikertagung 1959 in Berlin, vgl. Angew. Chem. 72, 80 [1960]. — ²⁾ Vgl. B. Reuter, J. Jaskowsky u. E. Riedel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 937 [1959].

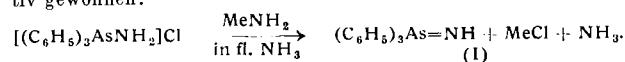
Triphenylarsin-imin¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und cand. chem. DIETER WAGNER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg
Anorganische Abteilung

Werden Phosphin-iminium-salze, $[\text{R}_3\text{PNH}_2]\text{X}$, in wasserfreien Lösungsmitteln mit starken Basen wie Alkali-amiden und -alkoholaten umgesetzt, so bilden sich die freien Phosphin-imine²⁾. Wir fanden, daß sich Arsin-iminium-salze, $[\text{R}_3\text{AsNH}_2]\text{Cl}$, prinzipiell

ähnlich verhalten. Das Triphenylarsin-imin wurde durch Deprotonierung des aus Triphenylarsin und Chloramin zugänglichen Triphenylarsin-iminium-chlorids³⁾ mit Alkaliimid fast quantitativ gewonnen:



Triphenylarsin-imin (Fp 130–132 °C) ist eine feste, farblose Substanz, die sich in Benzol, Cyclohexan, Tetrahydrofuran und Alkoholen löst. Analog dem Triphenylphosphin-imin ist I eine starke Base, die mit gasförmigem Chlorwasserstoff unter Umkehrung der Bildungsreaktion zum Triphenylarsin-iminium-chlorid zurückreagiert. I lässt sich acylieren, mit p-Toluolsulfochlorid entsteht z. B. Triphenylarsin-tosylimin, das mit der aus Triphenylarsin und N-Chlor-p-toluolsulfamid hergestellten Verbindung identisch ist⁴⁾.

Erwartungsgemäß ist I weniger stabil als das vergleichbare Triphenylphosphin-imin. Besonders seine Hydrolyseempfindlichkeit ist noch erheblich größer als die der Phosphorverbindung.

Eingegangen am 19. Februar 1960 [Z 884]

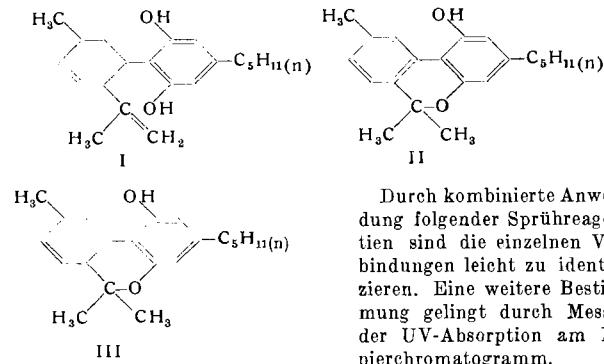
¹⁾ VI. Mitteil. dieser Reihe, V. Mitteil. R. Appel u. E. Guth, Z. Naturforsch. 15b, 57 [1960]. — ²⁾ R. Appel u. A. Haupf, Angew. Chem. 71, 626 [1959]. — ³⁾ Vgl. auch H. H. Sisler, XVI. Internat. Kongress für Reine und Angew. Chemie in München, Sept. 1959. — ⁴⁾ F. G. Mann u. E. J. Chaplin, J. chem. Soc. [London] 1937, 535.

Papierchromatographische Identifizierung von Haschisch-Inhaltsstoffen

Von Prof. Dr. F. KORTE und Dipl.-Chem. H. SIEPER

Chemisches Institut der Universität Bonn

Cannabidiol (I), Cannabinol (II) und Tetrahydro-cannabinol (III)¹⁾ lassen sich durch absteigende Chromatographie an hydrophobiertem Papier (Schleicher u. Schüll 2043a hy) mit der wässrigen Phase des Lösungsmittelsystems Ligroin/Benzol/Chloroform/Methanol/Wasser = 2:2:1:4:1 voneinander trennen.



Durch kombinierte Anwendung folgender Sprühreagenzien sind die einzelnen Verbindungen leicht zu identifizieren. Eine weitere Bestimmung gelingt durch Messen der UV-Absorption am Papierchromatogramm.

Testsubst. Sprühreag.-Komb.	III, $R_F = 0,53$	II, $R_F = 0,67$	I, $R_F = 0,74$
1. Beam ²⁾ /Pauly ³⁾	zitronengelb	ockerbraun	schmutzig dunkelgelb
2. Beam/2,6-Dichlor-chinonchlorimid ⁴⁾ ...	kobaltblau	blaugrün	lila
3. Beam/diaz. p-Nitranilin ⁵⁾	zitronengelb	orange	rotbraun
4. 2,6-Dichlorchinon-chlorimid/diaz. p-Nitranilin	zitronengelb	ockerbraun	orange
5. 2,6-Dichlorchinon-chlorimid/Pauly	kobaltblau	blaugrün	lila
6. UV-Absorption am Chromatogramm ⁶⁾ ..	$\lambda_{\text{max}} = 274 - 280 \text{ m}\mu$	$\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ m}\mu$	$\lambda_{\text{max}} = 274 - 280 \text{ m}\mu$

Besonders bewährt haben sich die Kombinationen 1 bis 3. Beispiel: Nach Besprühen mit dem Reagens nach Beam färbt sich I blau an. II wird unter der Analysenquarzlampe mit Filter für 255 m μ als hellblau fluoreszierender Fleck sichtbar, während I und III eine schwache Fluoreszenzlösung geben.

Durch anschließendes Besprühen mit Pauly's Reagens, 2,6-Dichlorchinonchlorimid oder diazot. p-Nitranilin wird auch Tetrahydrocannabinol als farbiger Fleck erkennbar.

Die untere Nachweigrenze liegt zwischen 5 und 20 μg .

Das Verfahren lässt sich auch auf Extrakte von *Cannabis sativa* und *Cannabis indica*⁷⁾ anwenden, da mitextrahierte Farbstoffe wie Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin auf der Startlinie des Chromatogramms zurückbleiben.

Das Verfahren gestattet den spezifischen Nachweis des von allen cannabinol-artigen Verbindungen allein euphorisch wirksamen Tetrahydro-cannabinols⁸⁾ und scheint daher geeignet, physiologische Sedativprüfungen⁹⁾ zu ersetzen.

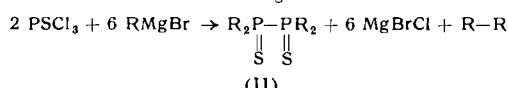
Eingegangen am 18. Februar 1960 [Z 887]

¹⁾ R. Adams, M. Harfenist u. S. Loewe, J. Amer. chem. Soc. 71, 1624 [1949] und vorhergehende Mitteilungen; F. Bergel, A. L. Morrison, H. Rinderknecht, A. R. Todd, A. D. Macdonald u. G. Wolfe, J. chem. Soc. [London] 1943, 286 und vorhergehende Mitteilungen. — ²⁾ W. Beam, Fourth Rep. of Wellcome Trop. Res. Labor. Chem. Sect. Khartoum, B 25–26 [1911] Bulletin Nr. 3 [1915] (Chem. Zbl. 1924, II, 1255). — ³⁾ F. G. Fischer u. H. Dörfel, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chemie 297, 278 [1954]. — ⁴⁾ E. Hoffmann u. G. Hoffmann, Naturwissenschaften 45, 337 [1958]. — ⁵⁾ A. Grüne, Chimia 11, 173, 213 [1957]. — ⁶⁾ F. Korte u. H. Weitkamp, Angew. Chem. 70, 434 [1958]; 71, 455 [1959]. — ⁷⁾ F. Korte u. H. Sieper, Liebigs Ann. Chem., im Druck. — ⁸⁾ H. Karbe, Arzneimittelforsch. 1951, 37. — ⁹⁾ P. B. Russell, A. R. Todd, S. Wilkinson, A. D. Macdonald u. G. Wolfe, J. chem. Soc. [London] 1947, 169.

Synthese von Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen

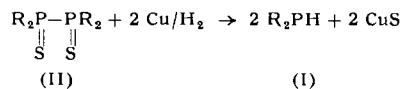
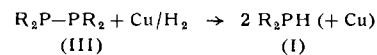
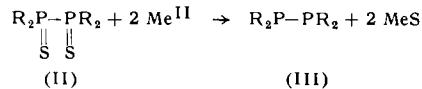
Von Dr. H. NIEBERGALL
Battelle-Institut e.V., Frankfurt/M.

Wir erhielten nach der Gleichung



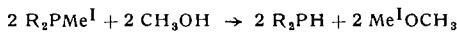
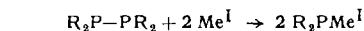
höhere aliphatische Glieder von II in Ausbeuten bis 90 %, wenn Alkylmagnesiumbromide verwendet und mit einem Molverhältnis $\text{RMgBr} : \text{PSCl}_3$ wie 3,2:1 gearbeitet wurde ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$ und die Allylverbindung, Fp 48–49 °C; Ausbeute 30 %).

Aus II können Tetraorgano-diphosphine (III) und Diorgano-phosphine (I) in hoher Ausbeute durch Desulfurierung bzw. hydrierende Desulfurierung erhalten werden¹⁾. Die Desulfurierung mit Fe- oder Cu-Pulver führt bis zu 90 % zu reinen Tetraorgano-diphosphinen. Aktives Cu oder Raney-Cu und H_2 mit II und III liefern I in Ausbeuten bis 90 %.



Dargestellt wurden I, II und III mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Die Reaktionen gelingen in der Schmelze oder in Lösungsmitteln (vorzugsweise Dekalin). Pb und Cd liefern ebenfalls gute Ausbeuten an III. Weniger befriedigt die Reaktion von II mit Na, K, Ca, Mg, Zn und Al.

I kann vorteilhaft auch aus dem zunächst aus II mit Fe-Pulver gewonnenen III durch Spaltung mit Na bzw. K in Dekalin und anschließende Zersetzung mit Methanol in Ausbeuten über 90 % erhalten werden²⁾:



Kuchen und Buchwald³⁾ beschrieben diese Methoden für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Eingegangen am 19. Februar 1960 [Z 888]

¹⁾ Am 17. 4. 1958 zum Patent angemeldet. — ²⁾ Am 18. 12. 1957 zum Patent angemeldet. — ³⁾ W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 [1958]; 92, 227 [1959].