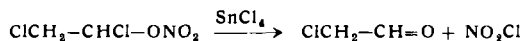


Mit starken Lewis-Säuren, wie  $\text{SnCl}_4$ , setzen sich solche Verbindungen unter Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{X}$  glatt und quantitativ zu 2-Chloraldehyden um, z. B.:



Der einheitliche Reaktionsverlauf läßt sich mit einer vom 1-Halogen-Atom induzierten Schwächung der O-N-Bindung in der Gruppierung C-O-N erklären. Diese macht sich auch in einer beträchtlichen Frequenzverschiebung der asymmetrischen  $\text{NO}_2$ -Schwingung im IR bemerkbar<sup>3)</sup>.

Olefine mit zwei Halogen-Atomen am gleichen Kohlenstoff (X=F, Cl) reagieren ebenfalls mit I. Die entstehenden 1,1-Dihalogen-2-chlor-1-nitrate zerfallen sofort in die 2-Chlor-säurehalogenide und  $\text{NO}_2\text{X}$ . Die Zerfallstemperatur ist abhängig vom Halogenid (Chloride -10 bis 0 °C; Fluoride -80 bis -70 °C). Daneben werden  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{NO}_2$  beobachtet. Die besten Ausbeuten an Säurehalogeniden (90-100 %) erhält man aus hochchlorierten Olefinen.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 96]

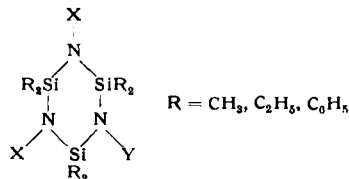
<sup>1)</sup> Reaktionen des Chlornitrats, I. Mittlg. — Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. — <sup>2)</sup> M. Schmeisser, W. Fink u. K. Brändle, Angew. Chem. 69, 780 [1957]. Vgl. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, I. Bd., S. 298. — <sup>3)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

## N-Silyl-substituierte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

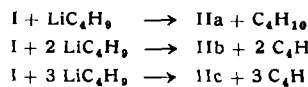
Von Dr. WALTER FINK

Monsanto Research S. A., Zürich

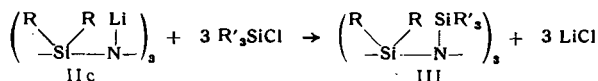
Cyclotrisilazane (I) ergeben mit Butyl-lithium in n-Hexan nahezu quantitativ (95-98 % Ausb.) Lithium-cyclosilazane (IIa bis c).



- I: X = Y = H  
 IIa: X = H, Y = Li; IIb: Y = H, X = Li; IIc: X = Y = Li  
 III: X = Y =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  oder  
 X =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , Y = H



Im Gegensatz zu Li-hexamethyldisilazan<sup>1)</sup> sind IIa bis c empfindlich gegen Sauerstoff und nicht destillierbar. Ihre Stabilität ist jedoch selbst bei hohem Gehalt an Lithium weitaus größer als die von Lithium-Verbindungen organischer Amine. Sie können als trockene, weiße Pulver isoliert und unter Stickstoff aufbewahrt werden. Aus II und der berechneten Menge Organo-chlorsilan entstehen im Autoklaven bei 130 bis 200 °C N-silyl-substituierte Cyclotrisilazane (III), z. B.:



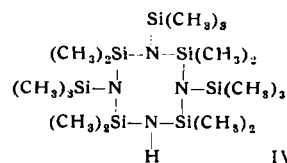
Verbindungen vom Typ III können in Ausbeuten von 40-80 % (bezogen auf II) aus dem Reaktionsansatz herausdestilliert werden; Beispiele gibt Tabelle 1.

Verbindung III	Kp [°C] /p [Torr]	Fp [°C]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
IIIa R = CH <sub>3</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	333/723	-43	1,4823
IIIb R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	359-362/720	-35	1,4868
IIIc R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	422 ± 2/718	110 bis 120	
IIId R = CH <sub>3</sub> ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ; Y = H	261/730	-74	1,4422
IIIe R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ; Y = H	333/720	-65	1,4751
IIIf R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	470-480/720	90 bis 100	

Tabelle 1. N-Silyl-cyclotrisilazane

Die vollkommen silyl-substituierten Verbindungen sind stabil gegen Wasser und nucleophile Agentien; sie entsprechen in ihrer Stabilität den dreifach silyl-substituierten Aminen, sind jedoch gegenüber Säuren etwas stabiler<sup>2)</sup>.

Cyclotetrasilazane lassen sich analog in N-silyl-substituierte Cyclotetrasilazane (IV) überführen. Ein Beispiel ist die Verbindung IV (Kp<sub>718</sub> 325-328 °C, Fp -55 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4582).



Eingegangen am 18. Mai 1961 [Z 95]

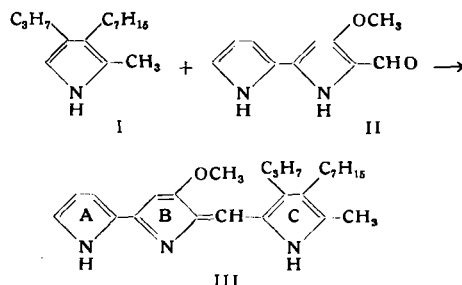
<sup>1)</sup> U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 75 [1959]. — <sup>2)</sup> W. Fink, Veröffentlichung in Vorbereitung.

## Der Prodigiosin-ähnliche Pilzfarbstoff aus Streptomyces longisporus ruber

Von Prof. Dr. H. H. WASSERMAN, L. L. WILLIAMS und J. J. KEGGI

Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn., USA

Wir haben für die Struktur des Pigmentes aus *Streptomyces longisporus ruber* die Struktur III vorgeschlagen<sup>1)</sup>. Grund für diese Zuordnung war die Synthese des natürlichen Pigmentes aus der C<sub>10</sub>-Vorstufe II<sup>2)</sup> und aus einem durch Abbau aus natürlichem Pigment erhaltenen C<sub>15</sub>-Pyrrol, dem die Struktur I zugeschrieben<sup>3)</sup> und welches uns für die Kondensation I + II → III zur Verfügung gestellt wurde.



Wir haben inzwischen das wahre Methyl-heptyl-propyl-pyrrol I auf eindeutigen Wege hergestellt. Kondensation mit der C<sub>10</sub>-Vorstufe II liefert ein neues Prodigiosin-Analoges, das sich von dem natürlichen Pigment sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum in charakteristischer Weise unterscheidet<sup>4)</sup>. C<sub>25</sub>-Pigment-perchlorat (III): Dunkelrote Kristalle, Fp 165-168 °C; C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>·HClO<sub>4</sub>. Ber.: C 60,78; H 7,34; N 8,51; Cl 7,18. Gef.: C 61,08; H 7,39; N 8,06; Cl 7,17. Wir müssen daher darauf hinweisen, daß die Art der Substituenten am Ring C des natürlichen C<sub>25</sub>-Pigmentes noch aufzuklären bleibt.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 94]

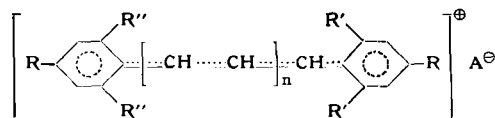
<sup>1)</sup> H. H. Wasserman, J. Keggi, F. Bohlmann u. W. Lüders, Angew. Chem. 72, 779 [1960]; in den Formeln I und IV fehlt dort die OCH<sub>3</sub>-Gruppe. — <sup>2)</sup> H. H. Wasserman, J. E. McKeon, L. Smith u. P. Forgiione, J. Amer. chem. Soc. 82, 506 [1960]. — <sup>3)</sup> Persönl. Mitt. von F. Bohlmann. — <sup>4)</sup> Aus Mangel an natürlichem C<sub>15</sub>-Pyrrol konnten wir dieses nicht direkt mit dem synthetischen I vergleichen.

## Synthese von Phenoläther-polymethin-Salzen

Von Doz. Dr. G. ZINNER und LM.-Chem. R. UHLIG

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Bei unseren Untersuchungen über die Farbstoffe der Kreis- und der Baudouin-Reaktion haben wir einige Polymethinfarbstoffe mit begrenzenden Phenoläther-Gruppen hergestellt<sup>1)</sup>. Die Umsetzung von Phloroglucin-trimethyläther mit Malon-aldehydacetal, Glycid-aldehydacetal oder β-Hydroxy-acroleinacetal in Methanol-HCl und Methanol-HClO<sub>4</sub> gab I (n = 1) in Form beständiger, dunkel-violetter Salze. Das Lösungsspektrum in Methanol zeigt λ<sub>max</sub>



- I: R, R', R'' = CH<sub>3</sub>O III: R, R', R'' = H  
 II: R, R' = CH<sub>3</sub>O; R'' = H IV: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; R', R'' = H

562 m $\mu$ ; den gleichen Verlauf der Extinktionskurve hat das Umsetzungsprodukt von Phloroglucin-trimethyläther mit p-Methoxyzimtaldehyd in Methanol-HCl (II; n = 1).

Den desvinylogenen Monomethin-Farbstoff (I; n = 0) haben wir aus 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd und Phloroglucin-trimethyläther als beständige Substanz, den vinylogenen Pentamethininfarbstoff (I; n = 2) entspr. aus Glutaconaldehyd in Acetanhydrid-HCl als unbeständige blaue Farblösung erhalten.

Alle Verbindungen besitzen Indikatoreigenschaften. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen den Analoga mit unsubstituiertem Grundkörper (III)<sup>2)</sup> und den durch p-Dimethylamino-Gruppen begrenzten Polymethinen (IV)<sup>3)</sup>:

	n = 0	n = 1	n = 2
III	420 m $\mu$	485	555
I	518	562	648
IV	610	692	790

Eingegangen am 13. Juni 1961 [Z 100]

<sup>1)</sup> G. Zinner, Vorträge in Marburg, 7. 3. 1960 und Kiel, 8. 12. 1960. — <sup>2)</sup> K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 [1961]. — <sup>3)</sup> R. Wizinger, Chimia 15, 89 [1961].

## Uranate der 1. und 2. Nebengruppe

Von Dr. F. WEIGEL und cand. chem. S. NEUFELDT<sup>1)</sup>

Transuran-Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

Die Uranate von Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und Hg<sup>2+</sup> wurden dargestellt durch Auflösen der stöchiometrischen Mengen der Metalloxyde und von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in konz. Salpetersäure, Eindunsten dieser Nitrat-Lösungen und Erhitzen der trockenen Nitratgemische. Dabei wurde zur Darstellung von CuUO<sub>4</sub> (kaffeebraun), ZnUO<sub>4</sub> (zinnoberrötlich) und CdUO<sub>4</sub> (ockerfarben) das Nitratgemisch 6 h auf 600 °C, beim HgUO<sub>4</sub> (kadmiorange) das Nitrat-Gemisch im Verlauf von 2,5 h auf 300 °C, 350 °C und am Ende kurz auf 400 °C erhitzt. Zur Darstellung von Silberuranat wurde ein stöchiometrisches Gemenge von Ag<sub>2</sub>O und UO<sub>3</sub> 15 h auf 240 °C erhitzt und dabei zwischendurch mehrmals in einer Reibschale verrieben; Ag<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> ist umbrabraun.

Die Bildung der Uranate wurde durch Röntgen-Beugungsaufnahmen und Analysen belegt.

Eingegangen am 29. Mai 1961 [Z 99]

<sup>1)</sup> Diplom-Arbeit S. Neufeldt, München 1961.

## Versammlungsberichte

### Physikalische Gesellschaft Hessen-Mittelrhein-Saar

21. bis 22. April 1961 in Bad Nauheim

Aus den Vorträgen:

J. FRANZEN und H. HINTENBERGER, Mainz: Massenspektroskopische Untersuchungen über die Bildung vielatomiger Molekül-Ionen der Elemente Be, Mg, Al, Ti, Fe und Cu im Hochfrequenzfunken.

Untersuchungen von Dörnenburg und Hintenberger<sup>1)</sup> über die Häufigkeitsverteilung von Molekülionen C<sub>n</sub><sup>+</sup> im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden, bei denen Kohlenstoff-Molekülonen bis C<sub>28</sub><sup>+</sup> gefunden wurden, hatten eine charakteristische Häufigkeitsverteilung ergeben, über deren Deutung auf Grund quantenmechanischer Berechnungen von Pitzer und Clement<sup>2)</sup> demnächst berichtet werden wird<sup>3)</sup>. Durch diese Arbeit angeregt, wurden auch andere Elemente untersucht, wobei im Hochfrequenzfunken vielatomige Molekülionen bis Be<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>8</sub><sup>+</sup>, Mg<sub>7</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>7</sub><sup>+</sup> und Ti<sub>7</sub><sup>+</sup> gefunden wurden.

Der Hochfrequenzfunken brannte zwischen Elektroden aus den betreffenden Metallen im Vakuum. Die entstehenden Ionen wurden in einem Matlauch-Herzogschen Massenspektrographen auf Ilford-Q-Platten nachgewiesen. Die Häufigkeiten der einzelnen vielatomigen Molekülionen wurden aus den Schwärzungen der Photoplatte ermittelt.

Die Häufigkeit der Molekülionen Fe<sub>n</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>n</sub><sup>+</sup>, Mg<sub>n</sub><sup>+</sup> und Ti<sub>n</sub><sup>+</sup> nimmt mit wachsender Atomzahl n rasch monoton ab, wobei zwischen den einatomigen Ionen und den gerade noch meßbaren Fe<sub>8</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>7</sub><sup>+</sup>, Mg<sub>7</sub><sup>+</sup> und Ti<sub>7</sub><sup>+</sup> ein Häufigkeitsunterschied von 5 bis 6 Zehnerpotenzen besteht. Die Häufigkeitsverteilung des Aluminiums, das Molekülionen bis Al<sub>4</sub><sup>+</sup> aufwies, wurde bis Al<sub>7</sub><sup>+</sup> genau vermessen. Dabei hebt sich Al<sub>7</sub><sup>+</sup> durch erhöhte Häufigkeit aus der sonst monoton fallenden Kurve heraus. Die Häufigkeit der Beryllium-Molekülionen Be<sub>n</sub><sup>+</sup> nimmt mit wachsendem n verhältnismäßig wenig ab; so besteht zwischen Be<sub>2</sub><sup>+</sup> und Be<sub>8</sub><sup>+</sup> nur ein Unterschied von knapp 3 Zehnerpotenzen. Wie schon festgestellt wurde<sup>4)</sup>, neigt auch BeO im Dampf zur Bildung von Polymeren (BeO)<sub>n</sub>. Da in der benutzten Be-Probe 1,05 % BeO enthalten war, konnten auch (BeO)<sub>n</sub><sup>+</sup>-Ionen bis (BeO)<sub>8</sub><sup>+</sup> nachgewiesen werden. Es traten ferner sämtliche Komplexe Be<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup> mit m < n auf, wobei jeweils Komplexe der Form Be<sub>n</sub>O<sub>n-1</sub><sup>+</sup> besonders häufig waren.

S. GARBE, Aachen: Zur Gasabgabe von Gläsern.

Zur kontinuierlichen Messung von Menge und Art der beim Ausheizen von Gläsern freigesetzten Gase wurden ein Membranmanometer und ein Omegatron als Partialdruckmesser verwendet. Die Adsorption des aus Gläsern freigesetzten Wassers an den Ober-

flächen des Meßsystems wurde durch Heizen des Meßsystems auf 200 °C weitgehend herabgesetzt. Die Analyse der Gasabgabekurven in Abhängigkeit von der Entgasungszeit ermöglichte eine Trennung von Oberflächen-, Randschicht- und Volumengasabgabe.

Von der Oberfläche der Gläser desorbieren außer H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> noch CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, A, CH<sub>4</sub> und höhere Kohlenwasserstoffe. Verwitterte Gläser zeigen eine erhöhte Gasabgabe von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus einer dünnen Randzone.

Die Gasabgabe von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus dem Inneren der Gläser wird durch einen Diffusionsprozeß bestimmt, während für alle anderen Gase die Diffusionsrate kleiner als 1 % der Diffusionsrate von H<sub>2</sub>O ist. Dabei ist die Aktivierungsenergie für die H<sub>2</sub>O-Abgabe größer als für die CO<sub>2</sub>-Abgabe. Bei Temperaturen über 300 °C überwiegt daher die H<sub>2</sub>O-Abgabe.

Bei ausgeheizten Gläsern ist bei Zimmertemperatur außer der Desorption von adsorbierten Gasen (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) die Durchlässigkeit für atmosphärisches Helium bestimmend für die Gasabgabe. Die gemessenen Helium-Durchlässigkeiten zeigen eine starke Abhängigkeit vom Gehalt der Gläser an glasbildenden Oxyden (SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Die Aluminiumsilicat-Gläser haben wegen der Stellung des Aluminiums als Füllstoff im Glasnetzwerk eine besonders niedrige Helium-Durchlässigkeit, zeichnen sich aber auch durch besonders niedrige Diffusionskoeffizienten für H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus.

G. KIENEL, Hanau/M.: Erfahrungen beim Bau von Ultrahochvakuumanlagen.

Da bei Ultrahochvakuum-Apparaturen eine gründliche Entgasung bei mehreren 100 °C notwendig ist, werden im allgemeinen zum Abdichten von Flanschen statt der in der Hochvakuumtechnik üblichen Gummidichtungen Metaldichtscheiben oder Metaldichtringe vorzugsweise aus Al, Ag oder Au verwendet. Mit den heute empfindlichsten Nachweismethoden sind dann keine Lecks mehr feststellbar. So wird z. B. in einer Ganzmetallapparatur (Volumen 53 l, Oberfläche 2 m<sup>2</sup>), die mit insgesamt 13 mit Aluminium abgedichteten Flanschen ausgerüstet ist, durch eine Getter-Ionenpumpe ohne Magnetfeld seit über 17 Monaten ständig ein Druck von 3,5·10<sup>-10</sup> Torr aufrechterhalten. Die Dichtheit dieser Apparatur ist so gut, daß selbst nach mehrtägigen Strom- und Kühlwasserausfällen im ungünstigsten Fall ein Druckanstieg auf 8·10<sup>-8</sup> Torr zu verzeichnen war. Allerdings sind Metaldichtungen gegenüber mechanischen Beschädigungen und thermischer Belastung störanfällig. Dieser Nachteil kann ausgeschaltet werden, wenn man zur doppelwandigen Bauweise mit Zwischenevakuierung übergeht. Dabei kann der auf Zimmertemperatur befindliche äußere Behälter mit Gummi gedichtet werden, während für den ausheizbaren inneren Behälter keine Dichtungen notwendig sind, da aus dem Zwischenvakuum nur wenig Gas über die Diffusionspalte in den Höchstvakuumbehälter gelangt<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> G. Kienel u. A. Lorenz, Vakuum-Techn. 9, 217 [1960].

<sup>1)</sup> Z. Naturforsch. 14a, 765 [1959].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 81, 4477 [1959].

<sup>3)</sup> H. Hintenberger, E. Dörnenburg u. J. Franzen, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>4)</sup> W. A. Chupka, J. Berkowitz u. C. F. Giese, J. chem. Physics 30, 827 [1959].