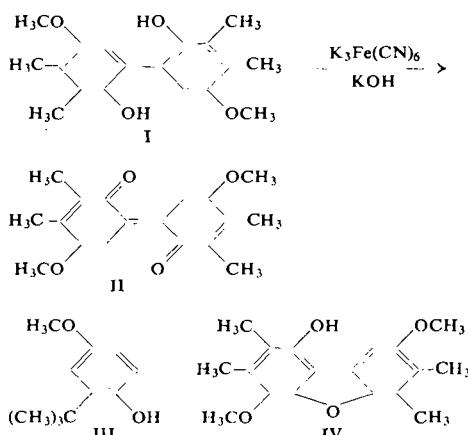


Ein Derivat des o-Diphenochinons

Von Dr. D. Schulte-Frohlinde und Dipl.-Chem. F. Erhardt

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Strahlenchemisches Laboratorium

Die Existenz von o-Diphenochinonen ist umstritten [1]. Die Darstellung von Derivaten gelingt aber, wenn nicht nur die 3,5,3',5'-, sondern auch die 4,4'-Stellungen substituiert sind. So liefert I durch Oxydation in wäßrigem Alkohol II in tiefblauen Kristallen (Ausb. 90 %, Zers.-P. 118 °C, Redox-Potential > + 0,79 V). Die Oxydation von III [2] liefert zwar blaue Lösungen, aber ein o-Diphenochinon-Derivat kann nicht isoliert werden.



Für die Konstitution von II spricht u. a. die Synthese, der Verbrauch von zwei Reduktionsäquivalenten für den Übergang II → I (bestimmt durch Titration mit Hydrochinon in Benzol/Aceton) und das IR-Spektrum (C=O-Bande: 1633 cm⁻¹). Das UV-Spektrum von II ähnelt dem des Indigo (Indigo in Chloroform: $\lambda_{\text{max}} = 285$ (4,63), 445 (3,0), 610 (4,24); II in Cyclohexan: $\lambda_{\text{max}} = 232$ (4,42), 375 (3,41), 624 (4,0) m μ (log ε)). II zeigt die schon bei den 4-substituierten Bis-[naphthalin-(2)]-indigoiden gefundene Photoreaktion zu IV (Quantenausbeute < 0,001) [3,4]. Mit Co-60- γ -Strahlen unter Luftausschluß in Isopropanol bestrahlt geht II in I über (G-Wert 3,6).

Eingegangen am 7. Dezember 1961 [Z 198]

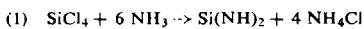
- [1] E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 25 (1961).
- [2] J. Baltes u. F. Volbert, Fette, Seife, Anstrichmittel 57, 660 (1955).
- [3] D. Schulte-Frohlinde u. F. Erhardt, Chem. Ber. 93, 2880 (1960).
- [4] D. Schulte-Frohlinde u. L. Klasinc, Chem. Ber. 94, 2382 (1961).

Reaktion von Alkaliamiden mit Imiden der 3. bis 5. Gruppe

Von Prof. Dr. P.W. Schenk und J. B. P. Tripathi, M.Sc., Ph. D.

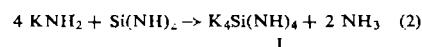
Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin

Bei der Ammonolyse von SiCl₄ entsteht auch bei der Temperatur des schmelzenden Ammoniaks nach Gl. (1) weder Si(NH₂)₄ noch SiNH(NH₂)₂, sondern ausschließlich Si(NH)₂.

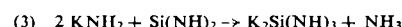


Dieses ist nach Befunden Glemser [1], die wir bestätigen, bis etwa 300 °C stabil. Es ist (im Gegensatz zu dem im Aquosy-

stem in Lauge löslichen SiO₂) in Alkali amid-Lösungen auch unter Druck in der Wärme unlöslich, reagiert aber mit schmelzendem Alkali amid, z. B. KNH₂ oder NaNH₂, im O₂-freien N₂-Strom:



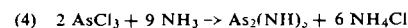
Erst wenn das Reaktionsgemisch mehr als 4 KNH₂/Si(NH)₂ enthält, zeigen sich im Röntgenogramm die Interferenzen des KNH₂. Daneben treten andere, offenbar der Verbindung I zugehörige Linien auf. Si(NH)₂ ist röntgenamorph. Bei 2 KNH₂/Si(NH)₂ treten neue, offenbar dem K₂Si(NH)₃ (II) zuzuordnende Interferenzen auf:



Bei Anwendung von NaNH₂ wird außerdem Na₂Si₂(NH)₅ (III) gebildet.

Die Bildung solcher Verbindungen konnte auch konduktometrisch durch Titration mit KNH₂ in flüssigem NH₃ nachgewiesen werden. Wir geben hierzu eine gemessene Menge SiCl₄ in flüss. NH₃ und titrierten mit einer n/5 KNH₂-Lösung. Der erste Knick in der Leitfähigkeitskurve tritt nach Neutralisation des nach Gl. (1) gebildeten NH₄Cl auf. Zwei weitere Knickpunkte bei 6 und 8 KNH₂ pro 1 SiCl₄ entsprechen den Verbindungsverhältnissen der Gleichungen (3) und (2). Zugabe des SiCl₄ zu einem Überschuß von KNH₂ und Rücktitration mit n/5 NH₄Cl führt zum gleichen Ergebnis.

Analog erhielten wir bei der Titration von AsCl₃ einen Knickpunkt außer bei 3 KNH₂/AsCl₃ noch bei 4 KNH₂, was die Bildung von KAs(NH)₂ anzeigen. Hier war nur die titrimetrische Methode möglich, da entgegen Literaturangaben As(NH₂)₃ nicht existiert und das bei der Ammonolyse nach Gl. (4) entstehende As₂(NH)₃ bereits unterhalb Zimmertemperatur zu zerfallen beginnt. Durch konduktometrische



Titration der Chloride mit n/5 KNH₂ in flüss. NH₃ konnten wir ferner die Bildung von KB(NH)₂, KP(NH)₂ und K₃P(NH)₃ nachweisen.

Ob dabei, wie in den Formeln angedeutet, die den Oxo-Verbindungen entsprechenden Imido-Verbindungen oder die den Hydroxo-Verbindungen entsprechenden Amido-Verbindungen, also KAs(NH₂)₄, KB(NH₂)₄, KP(NH₂)₄ bzw. K₃P(NH₂)₆ gebildet werden, kann erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Eingegangen am 30. November 1961 [Z 194]

- [1] O. Glemser u. P. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 298, 134 (1959).

Untersuchungen an Cyclopropan-Derivaten

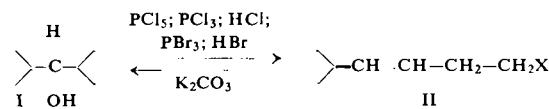
Von Dr. M. Hanack und Dipl.-Chem. H. Eggensperger

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen

Dicyclopropylketon [1] wurde durch Reduktion in das Dicyclopropyl-carbinol (I) überführt [1]. Dieses bildet mit PCl₅ sowie PCl₃ bei -15 °C ausschließlich 1-Cyclopropyl-4-chlorbuten-1, II, (X = Cl; Ausb. 85 %, Kp₁₂ 60–62 °C). 3-proz. Salzsäure liefert bei 80 °C 69 % II, (X = Cl) und 11 % Cyclopropylbutadien neben 30 % nichtumgesetztem Dicyclopropyl-carbinol. Acetylierung von I mit Acetylchlorid in Äther gibt in 1 h nur zu 10 % den acetylierten Alkohol und 22 % 1-Cyclopropyl-4-chlorbuten-1 (II; X = Cl) neben 68 % nicht umgesetztem I. Das reine Acetat erhält man aber leicht mit Acetanhydrid (es liefert bei alkalischer Verseifung nur I).

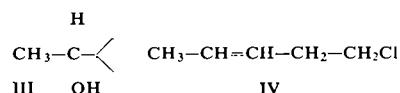
Läßt man I mit Phosphortribromid in Äther bzw. mit 60-proz. Bromwasserstoffsäure bei 0 °C reagieren, so entsteht sogleich ausschließlich das 1-Cyclopropyl-4-brom-buten-1 in 80 % Ausbeute.

1-Cyclopropyl-4-chlor-butene-1 liefert bei der Hydrolyse mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung (3 h, 80 °C) infolge Homoisomeresonanz [2] unter Rückbildung eines Dreiringes zu 35 % wieder I. Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid II mit Natriumamylat gibt Cyclopropylbutadien (Kp 96 ° bis 97 °C), das mit Maleinsäureanhydrid leicht einen Dienaddukt (Fp 84–85 °C) bildet.



Aus Dicyclopropylketon entsteht mit Methylmagnesiumjodid Dicyclopropyl-methylcarbinol (Kp₁₅ 58 °C, Ausb. ~ 70 %). Über das Oxim des Dicyclopropylketons ist durch Reduktion mit Natrium und Alkohol leicht das Amin zugänglich.

Methyl-cyclopropyl-carbinol (III) gibt mit konz. HCl und ZnCl₂ bei 0 °C IV. Hydrolyse mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung (3 h; 80 °C) liefert infolge Homoisomeresonanz zu 10 % das Methylcyclopropylcarbinol neben Kohlenwasserstoff und nicht umgesetztem Chlorid zurück.



4-Brom-butene-1 liefert hingegen unter gleichen Reaktionsbedingungen nur Butadien neben nicht umgesetztem Bromid.

Eingegangen am 12. Dezember 1961 [Z 189]

- [1] J. Hart u. O. Curtis, J. Amer. chem. Soc. 78, 112 (1956).
[2] Vgl. E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960).

Zur Reaktion zwischen Halogensilanen und Silbercyanamid

Von Dr. E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays

University Chemical Laboratory, Cambridge (England)

Reaktion zwischen Jodsilan und Silbercyanamid ergibt die Verbindung (SiH₃)₂CN₂, Fp = 74,8 ± 0,5 °C, Kp = 84,7 ± 0,5 °C. log p (Torr) = -1761/T + 7800 [1]. Im IR-Spektrum zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ zeigen sich nur zwei starke Bänder bei 2260 und 795 cm⁻¹, die Gerüst-Valenzschwingungen entsprechen. Sie fehlen oder sind sehr schwach im Raman-Spektrum. Für ein Molekül vom Cyanamid-Typ, R₂N—C≡N, sollten alle vier Gerüst-Valenzschwingungen IR- und Ramanaktiv sein; tatsächlich werden sie im IR-[2] und Raman-Spektrum [3] vom Dimethylcyanamid beobachtet. Dagegen besitzt ein Molekül vom Carbodiimid-Typ, R—N=C=N—R, ein Symmetriezentrum, sofern das Molekülgerüst linear ist (wie es im Silyl-isothiocyanat der Fall ist [4]). In diesem Falle gilt das Alternativverbot, das heißt, IR-aktive Schwingungen sind im Raman-Spektrum verboten. Selbst wenn die Bindungswinkel nicht genau 180° betragen, besitzt die trans-Form noch immer ein Symmetriezentrum, während Schwingungen der cis-Form, die im IR-Spektrum stark sind, schwache Raman-Linien geben könnten. (Da das Protonenresonanzspektrum nur ein Maximum aufweist, ist es wenig wahrscheinlich, daß cis- und trans-Form nebeneinander vorliegen.) Ferner sollte das Molekül, wenn das Molekülgerüst fast linear ist, in einer Richtung ein sehr kleines Trägheitsmoment aufweisen. In diesem Falle sollten parallele und senkrechte Bänder charakteristische und unterschiedliche Konturen zeigen; in den senkrechten Bändern sollte eine Schwingungsfeinstruktur zu beobachten sein. Die in der Gasphase aufgenommenen IR-Bandenkonturen entsprechen der Erwartung, und eine Rotationsfeinstruktur mit Linienabständen von Größen-

ordnungsmäßig 2 bis 3 cm⁻¹ ließ sich für die Si—H-Valenz- und die SiH₃-Deformationsschwingungen beobachten. Die Schwingungsspektren sprechen somit für die Carbodiimid-Struktur.

Eingegangen am 15. Dezember 1961 [Z 195]

[1] E. A. V. Ebsworth u. M. J. Mays, J. chem. Soc. (London) 1961, 4879; vgl. auch J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962), nachstehend.

[2] M. Davies u. W. J. Jones, Trans Faraday Soc. 54, 1454 (1958).

[3] L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., Abt. B 37, 421 (1937).

[4] D. R. Jenkins, R. Kewley u. T. M. Sudgen, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 220.

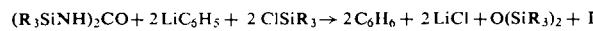
Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid

Von Dipl.-Chem. J. Pump und Prof. Dr. U. Wannagat [1, 2]

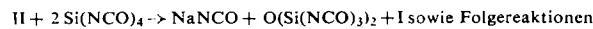
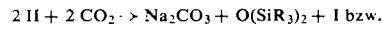
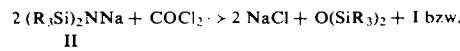
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Es gelang uns, Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid (I), (CH₃)₃Si—N—C≡N—Si(CH₃)₃, Fp = -23 °C, Kp 164 °C, log p (Torr) = -2320/T + 8,198, Verdampfungswärme = 10,6 kcal/Mol, Trouton-Konst. = 24,3 cal/Mol·grad, n_D²⁰ = 1,4351, d₄²⁵ = 0,8211, auf folgenden Wegen mit Ausbeuten zwischen 60 und 90 % herzustellen (R = CH₃):

a) aus Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff mit Lithiumphenyl und Trimethylchlorsilan nach



b) aus Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (II) mit Phosgen, Kohlendioxid oder Siliciumtetra-N-cyanat nach



c) analog zu Ebsworth und Mays [3] aus Disilbercyanamid und Trimethylchlorsilan nach



Das IR-Spektrum spricht für die Carbodiimidstruktur, da die symm. NCN- und die asymm. SiNSi-Schwingungen, wie sie bei einem strukturisomeren Bis-(trimethylsilyl)-cyanamid, (R₃Si)₂N—C≡N, vorliegen sollten, nicht auftreten.

Eingegangen am 15. Dezember 1961 [Z 196]

[1] jetzt: Inst. f. Anorgan. Chemie der T.H. Graz.

[2] 14. Mitt. über Si—N-Verbindungen.

[3] E. A. V. Ebsworth u. M. J. Mays, Angew. Chem. 74, 117 (1962), vorstehend.

Silyl-substituierte Schwefelamide und -imide

Von Prof. Dr. U. Wannagat [1] und Dipl.-Chem. H. Kuckertz

Institut für Anorganische Chemie der T. H. Graz

Während silyl-substituierte Alkaliameide (I) mit Halogensilan-Derivaten nahezu quantitativ nach



reagieren [2], spielen sich bei der Umsetzung von I mit Schwefelhalogeniden verwickelte Reaktionsfolgen ab. Aus den Reaktionsprodukten des SCl₂ konnten bisher isoliert werden: Schwefel(II) - tetrakis-(trimethylsilyl) - diamid, ((CH₃)₃Si)₂N—S—N(Si(CH₃)₃)₂, Fp 65 °C, Kp₁₅ 142 bis 143 °C, farblose Nadeln (aus Methanol); Schwefel(IV)-bis-(trimethylsilylimid) (II), (CH₃)₃Si—N=S=—N—Si(CH₃)₃, gel-