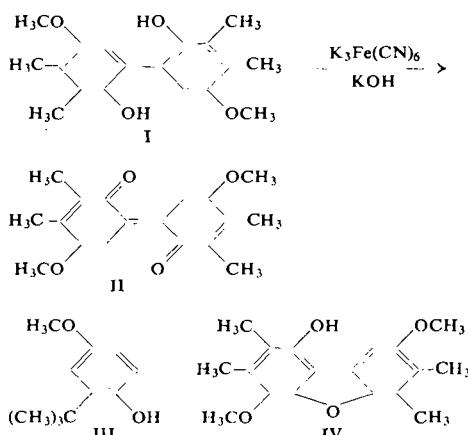


## Ein Derivat des o-Diphenochinons

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<sup>-1</sup>). 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 $\mu$  (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- $\gamma$ -Strahlen unter Luftausschluß in Isopropanol bestrahlt geht II in I über (G-Wert 3,6).

Eingegangen am 7. Dezember 1961 [Z 198]

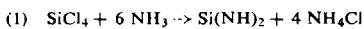
- [1] E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 25 (1961).
- [2] J. Baltes u. F. Volbert, Fette, Seife, Anstrichmittel 57, 660 (1955).
- [3] D. Schulte-Frohlinde u. F. Erhardt, Chem. Ber. 93, 2880 (1960).
- [4] D. Schulte-Frohlinde u. L. Klasinc, Chem. Ber. 94,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

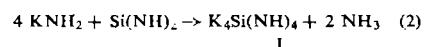
Institut für Anorganische Chemie  
der Freien Universität Berlin

Bei der Ammonolyse von SiCl<sub>4</sub> entsteht auch bei der Temperatur des schmelzenden Ammoniaks nach Gl. (1) weder Si(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> noch SiNH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, sondern ausschließlich Si(NH)<sub>2</sub>.

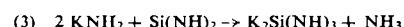


Dieses ist nach Befunden Glemser [1], die wir bestätigen, bis etwa 300 °C stabil. Es ist (im Gegensatz zu dem im Aquosy-

stem in Lauge löslichen SiO<sub>2</sub>) in Alkali amid-Lösungen auch unter Druck in der Wärme unlöslich, reagiert aber mit schmelzendem Alkali amid, z. B. KNH<sub>2</sub> oder NaNH<sub>2</sub>, im O<sub>2</sub>-freien N<sub>2</sub>-Strom:



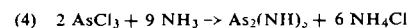
Erst wenn das Reaktionsgemisch mehr als 4 KNH<sub>2</sub>/Si(NH)<sub>2</sub> enthält, zeigen sich im Röntgenogramm die Interferenzen des KNH<sub>2</sub>. Daneben treten andere, offenbar der Verbindung I zugehörige Linien auf. Si(NH)<sub>2</sub> ist röntgenamorph. Bei 2 KNH<sub>2</sub>/Si(NH)<sub>2</sub>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



Bei Anwendung von NaNH<sub>2</sub> wird außerdem Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(NH)<sub>5</sub> (III) gebildet.

Die Bildung solcher Verbindungen konnte auch konduktometrisch durch Titration mit KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Wir geben hierzu eine gemessene Menge SiCl<sub>4</sub> in flüss. NH<sub>3</sub> und titrierten mit einer n/5 KNH<sub>2</sub>-Lösung. Der erste Knick in der Leitfähigkeitskurve tritt nach Neutralisation des nach Gl. (1) gebildeten NH<sub>4</sub>Cl auf. Zwei weitere Knickpunkte bei 6 und 8 KNH<sub>2</sub> pro 1 SiCl<sub>4</sub> entsprechen den Verbindungsverhältnissen der Gleichungen (3) und (2). Zugabe des SiCl<sub>4</sub> zu einem Überschuß von KNH<sub>2</sub> und Rücktitration mit n/5 NH<sub>4</sub>Cl führt zum gleichen Ergebnis.

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



Titration der Chloride mit n/5 KNH<sub>2</sub> in flüss. NH<sub>3</sub> konnten wir ferner die Bildung von KB(NH)<sub>2</sub>, KP(NH)<sub>2</sub> und K<sub>3</sub>P(NH)<sub>3</sub> 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(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, KB(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, KP(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bzw. K<sub>3</sub>P(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> 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 PCl<sub>5</sub> sowie PCl<sub>3</sub> bei -15 °C ausschließlich 1-Cyclopropyl-4-chlorbuten-1, II, (X = Cl; Ausb. 85 %, Kp<sub>12</sub> 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).