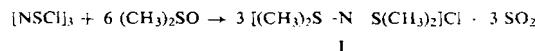


Alkylierte Di-schwefel(IV)-nitride

Von Prof. Dr. Margot Becke-Goehring
und Dipl.-Chem. H. P. Latscha

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Eine neue Art von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit dem Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{S} \text{ N } \text{S}(\text{CH}_3)_2]$ wurde bei der Umsetzung von Trithiazylchlorid, $[\text{NSCl}]_3$, mit Dimethylsulfoxid gefunden:



Ausbeute an (I) etwa 60 %. Verbindung (I) kristallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei etwa 80°C zersetzen. Sie ist löslich in Dimethylsulfoxid, in der Hitze in Tetrachloräthan, Acetonitril und Nitrobenzol; sie ist unlöslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Dimethylsulfoxid ist elektrisch leitfähig. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dimethylsulfoxid deutet auf eine etwa 70-proz. Dissoziation (1,4-proz. Lösung).

Ein eingegangen am 2. August 1962 [Z 322]

Das Zwischenprodukt der Wackenroderschen Reaktion

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und cand. chem. W. Kretschmer

Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin

Nach den bisher gültigen Auffassungen verlaufen bei der Umsetzung von H_2S mit SO_2 in wäßrigem Medium zwei Reaktionen nebeneinander:

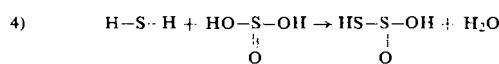
- 1) $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{H}_2\text{S} + 3 \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$)

Das Entstehen der verschiedenen Polythionsäuren kann durch die Gleichung

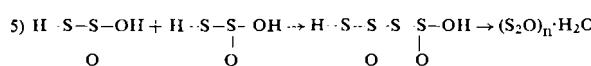


interpretiert werden. Während hinsichtlich der Vorgänge, die durch Gl. 3 wiedergegeben werden, weitgehend Klarheit herrscht, gehen die Meinungen über die einleitenden Vorgänge auseinander [1]. Da manchmal dem nach Gl. 1 gebildeten Schwefel eine bedeutsame Rolle zugeschrieben wird [2], prüften wir, ob bei der Umsetzung von H_2S mit SO_2 tatsächlich elementarer Schwefel ausfällt. Die auffällig goldgelbe Farbe des Niederschlags ließ mit der Möglichkeit rechnen, daß es sich um Polyschwefeloxide handeln könnte [3, 4]. An sich war mit dieser Reaktion nicht zu rechnen, da monomeres S_2O außerordentlich wasserempfindlich ist [5].

Wir leiteten in eine eisgekühlte, zur leichteren Flockung mit etwas NaCl und HCl versetzte Schwefigsäurelösung H_2S ein, saugten den goldgelben Niederschlag rasch ab und trockneten schnell im Hochvakuum. Anschließend zersetzen wir durch rasches Erhitzen. Die massenhaft freiwerdenden Gase, die sich in flüssiger Luft zu einem kirschartigen Kondensat verdichten, wurden abgepumpt. Das UV-Spektrum des Gases zeigte die Banden des S_2O . Damit ist sichergestellt, daß bei der Wackenroder-Reaktion primär $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ entsteht:



Es kann zu Polyschwefeloxiden weiterreagieren, deren Zusammensetzung sich der Idealformel $(\text{S}_2\text{O})_n$ nähert:



Die Bildung der Polyschwefeloxide ist nicht durch Polymerisation des Anhydrids der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ zu deuten, da monomeres S_2O mit Wasser rasch zu $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ reagiert.

Ein eingegangen am 2. August 1962 [Z 326]

[1] H. Stamm, M. Becke-Goehring u. M. Schmidt, Angew. Chem. 72, 34 (1960).

[2] M. Schmidt u. H. Heinrich, Angew. Chem. 70, 572 (1958).

[3] M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 257, 227 (1948).

[4] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 265, 177 (1951).

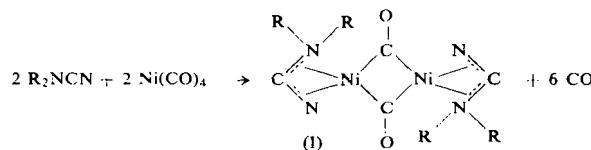
[5] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 126 (1933).

Nickel(O)-dialkylcyanamid-carbonyle

Von Dr. H. Bock

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

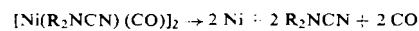
Nickel(O)-dialkylcyanamid-carbonyle (I) entstehen bei der Reaktion von Dialkylcyanamiden mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Überschuß



analysentrein als luftempfindliche orangefarbene Kristalle (Ia, $\text{R} = \text{CH}_3$, Zers.-Punkt: 98°C ; Ib, $\text{R} = -(\text{CH}_2)_5$, Zers.-Punkt: 118°C).

Die Struktur folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, Diamagnetismus und IR-Spektren [1]: zwischen 2300 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} finden sich drei gleichstarke Banden (Ia: 2037 (a), 2004 (b) und 1790 (c) cm^{-1} ; Ib: 2037 (a), 1980 (b) und 1790 (c) cm^{-1}). Diese Banden lassen sich den durch Komplexbildung nach niedrigeren Frequenzen verschobenen Schwingungen des $\text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{N}$ -Gerüstes (a und b) sowie den Brückencarbonyl-Gruppen (c) zuordnen. Die Nitrilbanden der freien Cyanamide liegen bei 2217 cm^{-1} .

Eine weitere Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur liefert die quantitative thermische Zersetzung bei 10^{-4} Torr:



Ein eingegangen am 1. August 1962 [Z 320]

[1] Die Diskussion der IR-Spektren verdanke ich Herrn Dr. H. P. Fritz; die magnetischen Messungen wurden von Herrn cand. phys. H. Mödl im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt.

Anorganische Redoxite [*]

Von Dr. B. Sansoni und Dipl.-Chem. O. Sigmund
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Als erstes rein anorganisches Gegenstück zu organischen Redox-Harzen wurde das Tonmineral Nontronit [1] untersucht [2]. Al in den starren Doppeloktaederschichten ist teilweise isomorph durch $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$ -Ionen ersetzt. Diese lassen sich nach Weiss und Hofmann [3] mit Sulfit und Wasserstoffperoxyd zum Teil reduzieren bzw. oxydieren. Es handelt sich nach unserer Definition um einen Redoxit [4].

Körnig-bröckelige, grüngelbe Aggregate der Grube Ficht (Oberpfalz) wurden zerkleinert, auf 0,5 bis 0,6 mm gesiebt und geschlämmt. Analyse: 3,83 % Fe_2O_3 ; 94,8 % SiO_2 ; etwa 1,1 % CaO und 0,6 % MgO ; Spuren Al^{3+} , K^+ , Cl^- . Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen ist die Substanz stark quarzhaltig. Die mit wässriger Dithionitlösung reduzierte Form ist tief dunkelgrün, die mit stark verdünntem H_2O_2 oxydierte honig-gelb. Die Reflexionsspektren beider Formen zeigen schwach ausgeprägte Banden, die ungefähr denen in festem $\text{Fe}(\text{II})$ - oder

Fe(III)-Sulfat entsprechen. Die mit 0,01 N schwefelsaurer 0,2 M Eisen(III)sulfat-Lösung bestimmte Redoxkapazität betrug 0,16 mVal/g oder 0,19 mVal/ml, entsprechend etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamteisens. Sie nimmt im Verlauf von fünf aufeinanderfolgenden Reduktionen und Oxydationen infolge teilweiser Elution des Eisens stark ab. Das durch potentiometrische Titration mit 0,1 N Titan(IV)-chlorid- und 0,1 N Cer(IV)-sulfat-Lösung in 1 N H₂SO₄ gemessene E_{50%}-Potential beträgt übereinstimmend 654 \pm 10 mV und liegt damit um etwa 27 mV niedriger als das Realpotential von Fe²⁺/³⁺ in entsprechender Lösung. Eine dritte Methode ergab höhere Werte [5]. Während der Messung tritt allerdings leichte Zersetzung ein. Die Austauschkapazität der reduzierten Form für Anionen ist < 0,005 mVal Cl⁻/g. Die Austauschkapazität für Kationen (etwa 0,085 mVal⁶⁰Co²⁺/g) ist bei beiden Formen etwa gleich. Es überrascht die geringe Austauschkapazität der Fe³⁺-Form für Anionen: < 0,005 mVal Cl⁻/g; 0,00004 mVal¹³¹I⁻/g (teilweise als J₂ gebunden?) und 0,000009 mVal⁸⁷Br⁻/g [5].

Vorteile gegenüber organischen Redox-Harzen sind das Fehlen irreversibler Oxydation, die wegen des Wegfalles der Gel-diffusion relativ hohe Reduktionsgeschwindigkeit, hohe Temperatur- und Strahlungsbeständigkeit; grundsätzliche Nachteile sind geringere Redoxkapazität und Unbeständigkeit in stärker sauer oder alkalischer Lösung. Als weitere Redoxite werden Natriumpolyvanadat und Kieselsäureoxyphenoester untersucht. Letztere ließen sich in wasserfreiem Lösungsmittel oberflächlich reduzieren und oxydieren [6]. Kristallines Ammoniumphosphatomolybdat wurde in Benzol mit Phenylhydrazin zu einer tiefblauen Form reduziert, ohne daß Molybdänblau in Lösung ging, und anschließend wieder oxydiert.

Eingegangen am 6. August 1962 [Z 324]

[*] XII. Mitteilung über Redoxaustauscher.

[1] K. Jasmund: Die silikatischen Tonminerale. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 122.

[2] B. Sansoni, Vortrag, GDCh-Hauptversammlung Stuttgart 1960; Voraussage anorganischer Redoxite: Vortrag Technische Hochschule Stockholm 1957.

[3] A. Weiss, U. Hofmann et al., Ber. dtsch. keram. Ges. 31, 301 (1954); Z. anorgan. allg. Chem. 284, 247 (1956).

[4] B. Sansoni, Naturwissenschaften 39, 281 (1952); Dissertation, Universität München 1956; Chem. Techn. 10, 580 (1958).

[5] Fehlerdiskussion siehe ausführliche Veröffentlichung.

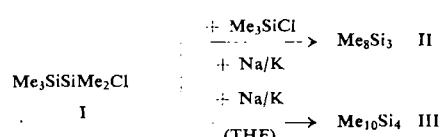
[6] B. Sansoni u. W. Schmidt, Abschlußarbeit, Regensburg 1953.

Octamethyl-trisilan und Decamethyl-tetrasilan

Von Dr. U. Graf zu Stolberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Octamethyl-trisilan (II) und Decamethyl-tetrasilan (III) waren bisher präparativ nicht zugänglich. Lediglich über die Bildung eines Gemisches von II und III bei der Einwirkung von Aluminium auf Bis-(trimethylsilyl)-quecksilber wurde berichtet [1]. Die Kondensation von Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan mit Natrium zu II wurde vergeblich versucht [2]. Es wurde nun gefunden, daß sich II und III über Pentamethyl-monochlor-disilan (I) [3] synthetisieren lassen:



Durch Einwirkung von Na/K-Legierung (0,75 Mol Na, 1,5 Mol K) auf ein Gemisch von Trimethylchlorsilan (4,60 Mol) und I (0,19 Mol) wird II neben Hexamethyldisilan in 95 % Ausbeute (bezogen auf I) erhalten. Die Dehalogenierung von I verläuft demnach wesentlich schneller als die von Trimethylchlorsilan. III entsteht in guter Ausbeute durch Umsetzung von I mit Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran.

II und III sind wasserklare, luftbeständige Flüssigkeiten (II: Fp = -46 °C, Kp = 180 °C, n_D²⁰ = 1,4599, d₄²⁰ = 0,7595; III: Fp = 4 °C, Kp = 242 °C, n_D²⁰ = 1,4876, d₄²⁰ = 0,7889).

Durch überschüssiges Brom in CCl₄ werden II und III schon bei Zimmertemperatur vollständig zu Me₃SiBr und Me₂SiBr₂ abgebaut. Die Bestimmung des Bromverbrauchs kann daher zur Analyse der Verbindungen dienen.

Eingegangen am 8. August 1962 [Z 329]

[1] L. Kreuzbichler, Dissertation, Universität München 1961.

[2] W. Sundermeyer, Z. anorg. allg. Chem. 310, 50 (1961).

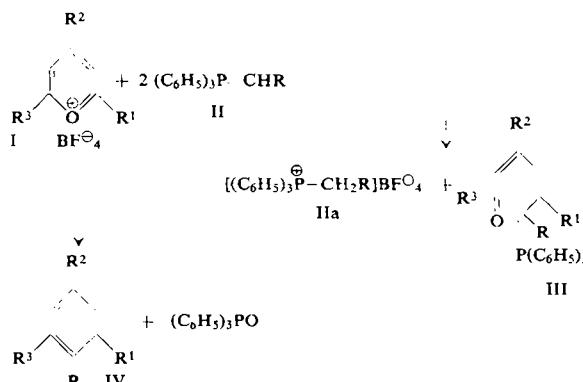
[3] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima u. K. Shiina, J. org. Chemistry 21, 1264 (1956).

Synthese von Aromaten durch innermolekulare Wittig-Reaktion

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Pyryliumsalze I reagieren mit Triphenylphosphin-methylenen II zu den vinylogen Phosphin-acyl-methylenen III, die je nach Art der Substituenten isoliert werden können oder direkt unter innermolekularer Wittig-Olefinition in die substituierten Aromaten IV übergehen.



Beispiel: 20 mMol Phosphin-methylen II (R=H) in 100 ml siedendem Toluol werden im Verlauf einer Stunde mit der Lösung von 10 mMol I (R¹=R²=R³=C₆H₅) [1] in wenig Acetonitril versetzt. Die an der Eintropfstelle auftretende violette Färbung verschwindet augenblicklich. Nach beendetem Zugabe hält man die braune Lösung noch 30 min im Sieden, engt auf 30 ml ein und vervollständigt die Ausfällung von IIa durch Zugabe von 100 ml Äther. Das Filtrat wird zur Trockene gebracht, der Rückstand mit wenig Methanol versetzt und das 1,3,5-Triphenylbenzol nach einiger Zeit abgesaugt. Fp = 170-172 °C [2], Ausbeute: 59 %.

Mit R¹=R³=p-CH₃, C₆H₄, R²=C₆H₅ und R=H beträgt die Ausbeute an IV (Fp = 138-140 °C) 72 %. Bei der Umsetzung von I (R¹=R²=R³=C₆H₅) mit II (R=CO₂CH₃) erhält man nach 24 Std. in siedendem CHCl₃ III in Form granatroter Kristalle (Fp = 178-180 °C, Ausbeute: 64 %, λ_{\max} = 462 mμ, ν_{CO} = 1639 und 1628 cm⁻¹).

Der Austausch des Ring-Sauerstoffs der Pyryliumsalze gegen die -CH=-Gruppe ergänzt die bislang beschriebenen Methoden zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Pyryliumsalzen [1,3,4] und α -Pyronen [5].

Eingegangen am 10. August 1962 [Z 330]

[1] K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).

[2] C. Engler u. H. E. Berthold, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1123 (1874).

[3] K. Dimroth u. G. Neubauer, Chem. Ber. 92, 2042 (1959).

[4] Siehe auch G. Köbrich u. D. Wunder, Liebigs Ann. Chem. 654, 131 (1962).

[5] R. Gompper u. O. Christmann, Angew. Chem. 71, 32, 378 (1959).