

## 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  $[(CH_3)_2S-N-S(CH_3)_2]^+$  wurde bei der Umsetzung von Trithiazylchlorid,  $[NSCl]_3$ , mit Dimethylsulfoxyd gefunden:



I

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

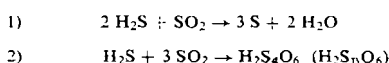
Eingegangen am 2. August 1962 [Z 322]

## 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:

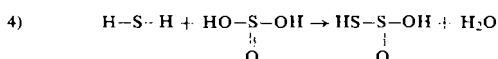


Das Entstehen der verschiedenen Polythionsäuren kann durch die Gleichung

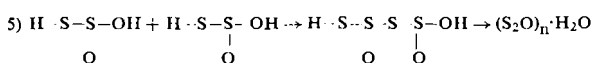


interpretiert werden. Während hinsichtlich der Vorgänge, die durch Gl. 3 wiedergegeben werden, weitgehend Klarheit herrscht, gehen die Meinungen über die einleitenden Vorgänge auseinander [1]. Da manchmal dem nach Gl. 1 gebildeten Schwefel eine bedeutsame Rolle zugeschrieben wird [2], prüften wir, ob bei der Umsetzung von  $H_2S$  mit  $SO_2$  tatsächlich elementarer Schwefel ausfällt. Die auffällig goldgelbe Farbe des Niederschlages ließ mit der Möglichkeit rechnen, daß es sich um Polyschwefeloxycyde 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 Schwefligsäurelösung  $H_2S$  ein, saugten den goldgelben Niederschlag rasch ab und trockneten schnell im Hochvakuum. Anschließend zersetzten wir durch rasches Erhitzen. Die massenhaft freiwerdenden Gase, die sich in flüssiger Luft zu einem kirschroten Kondensat verdichteten, wurden abgepumpt. Das UV-Spektrum des Gases zeigte die Banden des  $S_2O$ . Damit ist sichergestellt, daß bei der Wackenroder-Reaktion primär  $H_2S_2O_2$  entsteht:



Es kann zu Polyschwefeloxycyden weiterreagieren, deren Zusammensetzung sich der Idealformel  $(S_2O)_n$  nähert:



Die Bildung der Polyschwefeloxycyde ist nicht durch Polymerisation des Anhydrids der  $H_2S_2O_2$  zu deuten, da monomeres  $S_2O$  mit Wasser rasch zu  $H_2S + SO_2$  reagiert.

Eingegangen am 2. August 1962 [Z 326]

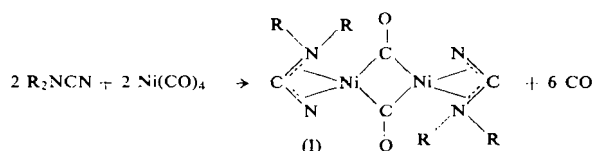
- [1] H. Stamm, M. Becke-Goehring u. M. Schmidt, Angew. Chem. 72, 34 (1960).
- [2] M. Schmidt u. H. Heinrich, Angew. Chem. 70, 572 (1958).
- [3] M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 257, 227 (1948).
- [4] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 265, 177 (1951).
- [5] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 126 (1933).

## Nickel(O)-dialkylcyanamid-carbonyle

Von Dr. H. Bock

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

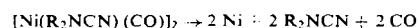
Nickel(O)-dialkylcyanamid-carbonyle (I) entstehen bei der Reaktion von Dialkylcyanamiden mit  $Ni(CO)_4$ -Überschuß



analysenrein als luftempfindliche orangefarbene Kristalle (Ia,  $R = CH_3$ , Zers.-Punkt: 98 °C; Ib,  $R = (CH_2)_5$ , 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  $N-C-N$ -Gerüsts (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<sup>-4</sup> Torr:



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  $Fe^{2+/3+}$ -Ionen ersetzt. Diese lassen sich nach Weiss und Hofmann [3] mit Sulfid 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 honiggelb. Die Reflexionsspektren beider Formen zeigen schwach ausgeprägte Banden, die ungefähr denen in festem Fe(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(III)-chlorid- und 0,1 N Cer(IV)-sulfat-Lösung in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessene E<sub>50%</sub>-Potential beträgt übereinstimmend  $654 \pm 10$  mV und liegt damit um etwa 27 mV niedriger als das Realpotential von Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 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<sup>-</sup>/g. Die Austauschkapazität für Kationen (etwa 0,085 mVal <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup>/g) ist bei beiden Formen etwa gleich. Es überrascht die geringe Austauschkapazität der Fe<sup>3+</sup>-Form für Anionen:  $< 0,005$  mVal Cl<sup>-</sup>/g; 0,00004 mVal <sup>131</sup>I<sup>-</sup>/g (teilweise als J<sub>2</sub> gebunden?) und 0,000009 mVal <sup>87</sup>Br<sup>-</sup>/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 starker saurer oder alkalischer Lösung. Als weitere Redoxite werden Natriumpolyvanadat und Kieselsäureoxyphenolester 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. anorg. 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.

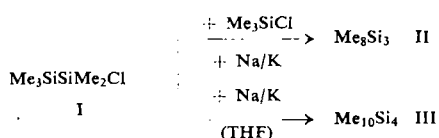
[6] B. Sansoni u. W. Schmidt, Abschlußarbeit, Regensburg 1953.

## 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  $-46^\circ\text{C}$ , Kp  $180^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4599$ ,  $d_4^{20} = 0,7595$ ; III: Fp  $-4^\circ\text{C}$ , Kp  $242^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4876$ ,  $d_4^{20} = 0,7889$ ).

Durch überschüssiges Brom in CCl<sub>4</sub> werden II und III schon bei Zimmertemperatur vollständig zu Me<sub>3</sub>SiBr und Me<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> 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).

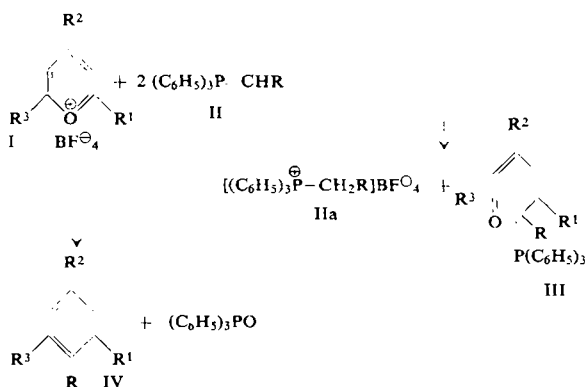
[3] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima u. K. Shiina, J. org. Chemistry 21, 1264 (1956).

## Synthese von Aromaten durch innermolekulare Wittig-Reaktion

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Pyryliumsalze I reagieren mit Triphenylphosphin-methylen II zu den vinylogenen Phosphin-acyl-methylenen III, die je nach Art der Substituenten isoliert werden können oder direkt unter innermolekularer Wittig-Olefinierung 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 (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [1] in wenig Acetonitril versetzt. Die an der Eintropfstelle auftretende violette Färbung verschwindet augenblicklich. Nach beendeter 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 =  $170-172^\circ\text{C}$  [2], Ausbeute: 59 %.

Mit R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R = H beträgt die Ausbeute an IV (Fp =  $138-140^\circ\text{C}$ ) 72 %. Bei der Umsetzung von I (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit II (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) erhält man nach 24 Std. in siedendem CHCl<sub>3</sub> III in Form granatroter Kristalle (Fp =  $178-180^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 64 %,  $\lambda_{\text{max}} = 462$  m $\mu$ ,  $\nu_{\text{CO}} = 1639$  und  $1628$  cm<sup>-1</sup>).

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  $\alpha$ -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).