

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 H₂SO₄ gemessene E_{50%}-Potential beträgt übereinstimmend 654 ± 10 mV und liegt damit um etwa 27 mV niedriger als das Realpotential von Fe^{2+/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 mVal ⁶⁰Co²⁺/g) ist bei beiden Formen etwa gleich. Es überrascht die geringe Austauschkapazität der Fe³⁺-Form für Anionen: $< 0,005$ mVal Cl⁻/g; 0,00004 mVal ¹³¹I⁻/g (teilweise als J₂ gebunden?) und 0,000009 mVal ⁸⁷Br⁻/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.

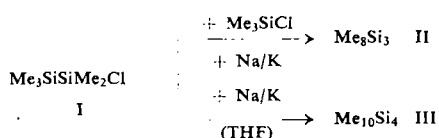
[6] B. Sansoni u. W. Schmidt, Abschlußarbeit, Regensburg 1953.

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

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).

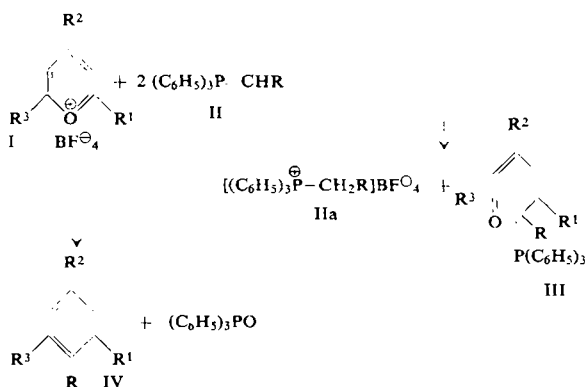
[3] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima u. K. Shiina, J. org. Chemistry 21, 1264 (1956).

Synthese von Aromaten durch innermolekulare Wittig-Reaktion

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Pyryliumsalze I reagieren mit Triphenylphosphin-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 (R¹=R²=R³=C₆H₅) [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 III 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 R¹ = R³ = p-CH₃-C₆H₄, R² = C₆H₅ und R = H beträgt die Ausbeute an IV (Fp = $138-140^\circ\text{C}$) 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 = $178-180^\circ\text{C}$, Ausbeute: 64 %, $\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ m}\mu$, $\nu_{\text{CO}} = 1639$ 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).