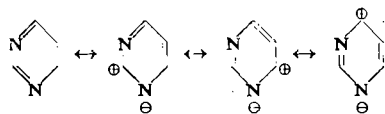


und Dussy [1] haben für die Fixierung von Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen dieselbe Feststellung gemacht. Für die Geschwindigkeitskonstanten unter den von uns gewählten Fixierbedingungen ergaben sich die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten für die Fixierung der in Abb. 4 beschriebenen Farbstoffe

| Farbstoff mit dem Rest | k [min ⁻¹] |
|------------------------|--------------------------|
| VIII | 11,4 · 10 ⁻³ |
| IX | 2,16 · 10 ⁻³ |
| X | 0,109 · 10 ⁻³ |

Die Verminderung der Reaktivität beim Übergang vom Trichlorpyrimidyl-Rest (VIII) zu den Resten des sym. und asym. Trichlorpyrimidins (IX und X) findet seine Erklärung in den Eigenschaften des Pyrimidinkerns. Infolge der unterschiedlichen Elektronenaffinität der Stickstoff- und der Kohlenstoffatome sind die folgenden Resonanzformeln möglich:



Der Elektronenmangel in den Stellungen 2, 4 und 6 des Pyrimidinkerns bewirkt, daß Halogenatome in diesen

Positionen beweglich sind. Die 5-Stellung dagegen wird durch die beiden Heteroatome wenig beeinflusst. Ein Halogenatom in der 5-Stellung des Pyrimidinrings reagiert daher ebenso träge wie aromatisch gebundenes Halogen. Es bewirkt aber eine merkliche Aktivierung der Halogenatome in den Positionen 2, 4 und 6. Dieser aktivierende Einfluß des 5-ständigen Chloratoms ist der Grund für die bessere Reaktivität von Farbstoffen mit dem einwertigen Rest des Tetrachlorpyrimidins (VIII). Sehr viel stärker als durch ein 5-ständiges Chloratom wird die Beweglichkeit der Halogenatome in den Stellungen 2, 4 und 6 durch eine 5-ständige Nitrogruppe erhöht. Entsprechend zeigen Farbstoffe mit dem Rest des 5-Nitro-2.4.6-trichlorpyrimidins eine noch größere Reaktivität als Farbstoffe mit dem Rest des Tetrachlorpyrimidins. Andererseits ist die Reaktivität von Farbstoffen mit dem Rest des 5-Methyl-2.4.6-trichlorpyrimidins etwas geringer.

Farbstoffe mit dem Rest des 2.4.5-Trichlorpyrimidins (X) sind weniger reaktiv als analog gebaute Farbstoffe mit dem Rest des sym. Trichlorpyrimidins (IX). Dies beruht darauf, daß die Chloratome in den Stellungen 2 und 6 auch unter dem Einfluß des 5-ständigen Chloratoms in (X) nicht so reaktionsfähig werden, wie es das 4-ständige Chloratom in (IX) infolge der Resonanz des Pyrimidinkerns ist.

Eingegangen am 29. Mai 1962 [A 226]

ZUSCHRIFTEN

Hydrolytische Spaltung höherer Oxyde von Praseodym und Terbium

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dipl.-Chem. B. Pfeiffer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Brsg.

Höhere Praseodymoxymyde mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{PrO}_{1,50}$ und $\text{PrO}_{1,83}$ hydrolysieren an feuchter Luft bei Raumtemperatur unter Valenzdisproportionierung. Dabei entstehen als getrennte und in sich wohlkristallisierte Verbindungen $\text{Pr}(\text{OH})_3$ (Gitterkonstanten $a = 6,47$, $c = 3,78$ Å) und PrO_2 ($a = 5,394$ Å). Die Reaktion läßt sich durch Kochen mit Wasser unter Rückfluß beschleunigen. Sie kann für eine neuartige Reindarstellung von PrO_2 ausgenutzt werden: man erhält reines PrO_2 durch Auskochen von Pr_6O_{11} mit 90-proz. Essigsäure.

Die Hydrolyse höherer Terbiumoxyde verläuft wesentlich träger und weniger einfach. Man benötigt eine Reaktionstemperatur über 200 °C und erhält die kristallisierten Phasen $\text{Tb}(\text{OH})_3$ ($a = 6,31$, $c = 3,59$ Å), $\text{TbO}_{1,823}$ [1] ($a = 5,28$ Å) und TbO_2 ($a = 5,220$ Å). Reines TbO_2 von streng formelmäßiger Zusammensetzung kann man durch Auskochen von Tb_4O_7 mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen konz. Salzsäure und Eisessig gewinnen. TbO_2 war bisher nur mit atomarem Sauerstoff zugänglich [1, 2].

Eingegangen am 6. August 1962 [Z 323]

[1] N. C. Baenziger, H. A. Eick, H. S. Schuldt u. L. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 83, 2219 (1961).

[2] D. M. Gruen, W. C. Koehler u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 73, 1475 (1951).

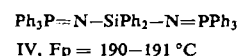
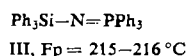
Triphenylazidosilan und Diphenyldiazidosilan [1]

Von Dr. Nils Wiberg, cand. chem. F. Raschig und cand. chem. R. Sustmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von Triphenylazidosilan, Ph_3SiN_3 (I) [1, 2] und Diphenyldiazidosilan, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ (II), wurde überschüssiges NaN_3 in Pyridin bei Zimmertemperatur mit Triphenylchloresilan bzw. Diphenyldichloresilan umgesetzt [3]. Nach dreitägiger Reaktionsdauer war der Umsatz – titrimetrisch gemessen am Salzlückstand (NaCl , NaN_3) – nahezu quantitativ. II, $K_p = 85$ bis $90^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, $n_D^{20} = 1,5887$, ist eine glasklare Flüssigkeit und wie I [1] thermisch äußerst beständig [4]. Zweistündiges Erhitzen auf 300°C lieferte keinen Stickstoff. Sonnenlicht – stärker noch UV-Licht – verändern II.

I und II reagieren in Äther bei 100°C mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoffentwicklung zu N-Silylphosphinimininen (III und IV).



In beiden Fällen entsteht maximal nur 50 % der zu erwartenden Stickstoffmenge. Es müssen demnach in Nebenreaktionen weitere stickstoffhaltige Verbindungen entstehen (z. B. konnte Triphenylphosphiniminoniumazid $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{N}_3^-$ isoliert werden). Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion von PPh_3 mit I ohne Stickstoffentwicklung. Als Hauptprodukt wurde hierbei eine mit III isomere Verbindung Ph_3SiNP (V) gefunden (die Bande der $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung fehlt im