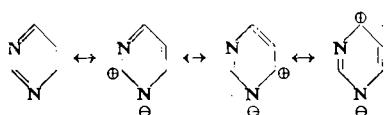


und Dussy [1] haben für die Fixierung von Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen dieselbe Feststellung gemacht. Für die Geschwindigkeitskonstanten unter den von uns gewählten Fixierbedingungen ergaben sich die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

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

Farbstoff mit dem Rest	$k \text{ [min}^{-1}\text{]}$
VIII	$11,4 \cdot 10^{-3}$
IX	$2,16 \cdot 10^{-3}$
X	$0,109 \cdot 10^{-3}$

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 Pyrimidinkernes 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 Praseodymoxyde 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  $\text{Pr(OH)}_3$  (Gitterkonstanten  $a = 6,47$ ,  $c = 3,78 \text{ \AA}$ ) und  $\text{PrO}_2$  ( $a = 5,394 \text{ \AA}$ ). Die Reaktion läßt sich durch Kochen mit Wasser unter Rückfluß beschleunigen. Sie kann für eine neuartige Reindarstellung von  $\text{PrO}_2$  ausgenutzt werden: man erhält reines  $\text{PrO}_2$  durch Auskochen von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  mit 90-proz. Essigsäure.

Die Hydrolyse höherer Terbiumoxyde verläuft wesentlich träger und weniger einfach. Man benötigt eine Reaktions temperatur über  $200^\circ\text{C}$  und erhält die kristallisierten Phasen  $\text{Tb(OH)}_3$  ( $a = 6,31$ ,  $c = 3,59 \text{ \AA}$ ),  $\text{TbO}_{1,823}$  [1] ( $a = 5,28 \text{ \AA}$ ) und  $\text{TbO}_2$  ( $a = 5,220 \text{ \AA}$ ). Reines  $\text{TbO}_2$  von streng formelmäßiger Zusammensetzung kann man durch Auskochen von  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen konz. Salzsäure und Eisessig gewinnen.  $\text{TbO}_2$  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).

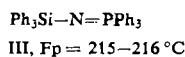
### Triphenylazidosilan und Diphenyldiazidosilan [1]

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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

I und II reagieren in Äther bei  $100^\circ\text{C}$  mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoffentwicklung zu N-Silylphosphiniminen (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 Triphenylphosphinimmoniumazid  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{N}_3^-$  isoliert werden). Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion von  $\text{PPh}_3$  mit I ohne Stickstoffentwicklung. Als Hauptprodukt wurde hierbei eine mit III isomere Verbindung  $\text{Ph}_6\text{SiNP}$  (V) gefunden (die Bande der  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung fehlt im