

geführte IR-Analyse zeigt, daß die für das Isochinolin charakteristischen Banden in einer für Komplexe dieser Art typischen Weise verschoben worden sind. Durch Oxydation mit trockener Luft gibt der Komplex ein tiefrotes, nicht kristallisierbares, hochviscoses Öl, das z. Zt. charakterisiert wird.

Eingegangen am 20. September 1962 [Z 348]

[1] K. L. Thiele, *Angew. Chem.* 71, 650 (1959).

[2] G. E. Coates: *Organometallic Compounds*; Methuen London 1960, S. 66.

Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in Halogenkohlenwasserstoffen und von Perchlorsäuremonohydrat

Von Prof. Dr. F. Klages und P. Hegenberg

Institut für Organische Chemie der Universität München

Da reine Perchlorsäure sehr leicht explodiert, war die Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in organischen Solventien bisher sehr umständlich und oft auch gefährlich [1]. Durch Perforation geeigneter Mischungen von Oleum und 70-proz. Perchlorsäure mit Methylen- oder auch Äthylchlorid gelangt man jedoch leicht zu ziemlich konzentrierten Lösungen (Schliffe dürfen hierbei nicht gefettet werden!). Beispielsweise kann einem Gemenge von einem Volumenteil 70-proz. Perchlorsäure und vier Volumenteilen 25-proz. rauchender Schwefelsäure mit Methylenchlorid als Extraktionsmittel bis zu 90 % der Perchlorsäure entzogen werden. Die so erhaltenen Lösungen enthielten je nach der Menge des Solvens bis zu 0,3 g HClO_4 pro cm^3 Lösung und rauchten dann stark an der Luft. Sie waren bei den angegebenen Mischungsverhältnissen nahezu frei von Schwefelsäure (Molverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4 = 0,004/1$) und absolut trocken, weil mit Spuren von Wasser sofort unlösliches Perchlorsäure-monohydrat ausfällt. Durch Einleiten von feuchter Luft kann man mit Hilfe dieser Reaktion ziemlich reines Monohydrat ($\text{Fp} = 48-49^\circ\text{C}$) präparativ darstellen, wenn man nicht mehr als 50 % der in der Lösung enthaltenen Perchlorsäure umsetzt. Andernfalls besteht die Gefahr des Verbrennens des Monohydrat-Niederschlags.

Eingegangen am 1. Oktober 1962 [Z 360]

[1] M. Gomberg, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 418 (1923).

Das massenspektrometrische Verhalten von Quadricyclen

Von Dr. Z. Dolejšek, Dr. V. Hanuš und Dr. H. Prinzbach

Institut für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, und Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Norbornadien (I) zeigt bei Elektronenstoßionisierung in der Ionenquelle insofern ein von einigen andern C_7H_8 -Isomeren abweichendes Verhalten [1, 2], als aus dem Molekül-Ion leicht Acetylen abgespalten wird. Das massenspektrometrische Verhalten des zu I valenztautomeren Quadricyclens (II) [5] ist über einen Elektronenenergiereich von 20-75 eV dem Verhalten von I auffallend ähnlich. Nach der Methode von Waren [3] wurden folgende Ionisierungs- und Bildungspotentiale gemessen (zur Kalibrierung der Energieskala wurde Benzol, I (C_6H_6) = 9,24 eV [4], benutzt):

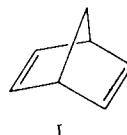
I: $\text{I}(\text{C}_7\text{H}_8) = 8,60 \text{ eV}$ $\text{A}(\text{C}_7\text{H}_7^+) = 9,75 \text{ eV}$

II: $\text{I}(\text{C}_7\text{H}_8) = 8,70; 8,85 \text{ eV}$ $\text{A}(\text{C}_7\text{H}_7^+) = 9,56; 9,75 \text{ eV}$

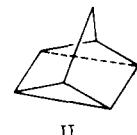
Das Bildungspotential $\text{A}(\text{C}_5\text{H}_6^+)$ konnte nicht bestimmt werden; das Verhältnis der Ionenhäufigkeiten $(\text{C}_5\text{H}_6^+)/(\text{C}_5\text{H}_5^+)$ ändert sich jedoch auch bei Elektronenenergien unter 20 eV für I und II in identischer Weise.

Die auffallende Ähnlichkeit des massenspektrometrischen Verhaltens von I und II, insbesondere das Ausmaß der

Acetylen-Abspaltung sprechen dafür (eine primäre Rückdissoziation von II in I scheint unter den apparativen Bedingungen ausgeschlossen), daß die aus I und II hervorgehenden Molekül-Ionen vor der Dissoziation Zustände einnehmen, die sowohl hinsichtlich der Lage der Atomkerne als



I



II

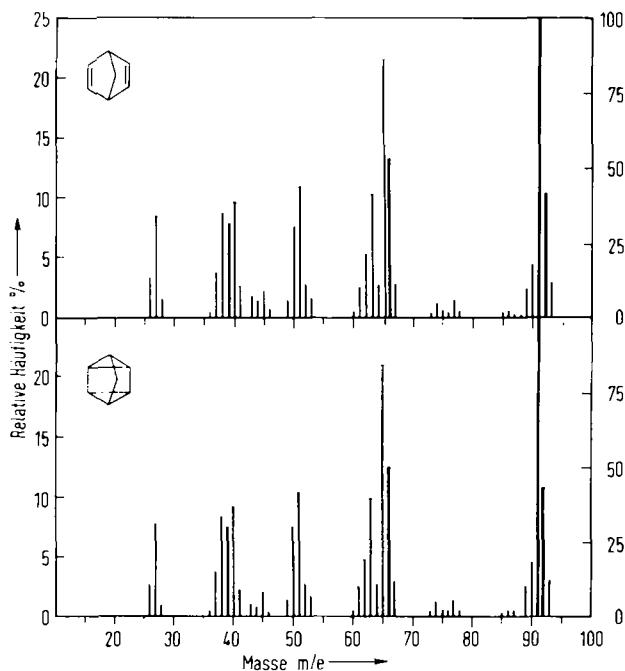


Abb. 1. Schematische Darstellung der Massenspektren.

Oben: Bicyclo-(2.2.1)-heptadien(2,4). Unten: Quadricyclen. Elektronenenergie 75 eV. Links der Maßstab für die schwachen, rechts für die starken Linien.

auch der Anregungszustände und deren Häufigkeitsverteilung auf alle Formen der inneren Energie identisch sind. Die Ähnlichkeit der Massenspektren und die Werte der kritischen Potentiale erlauben den Schluß, daß I und II praktisch dieselbe Bildungswärme haben.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 356]

[1] S. Meyerson, J. D. McCollum u. P. N. Rylander, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1401 (1961).

[2] V. Hanuš u. Z. Dolejšek, *Kernenergie* 3, 836 (1960), *Jaderná energie* 6, 350 (1960).

[3] J. W. Waren, *Nature (London)* 165, 811 (1950).

[4] F. H. Field u. J. L. Franklin: *Electron Impact Phenomena*; Academic Press Inc. Publ., New York 1957, S. 266.

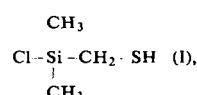
[5] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein *Angew. Chem.* 74, 506 (1962).

Reaktionsfähige silylsubstituierte Alkylsulfane

Von Dr. M. Wieber und Prof. Dr. Max Schmidt

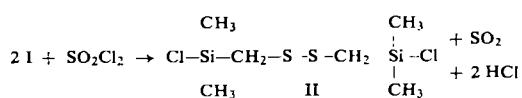
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

1.1.4.4-Tetramethyl-1,4-disila-2,5-disulfa-cyclohexan [1] liefert bei Spaltung mit trockenem Chlorwasserstoff quantitativ 2 Mol Dimethylchlorosilyl-methylmercaptan (I)

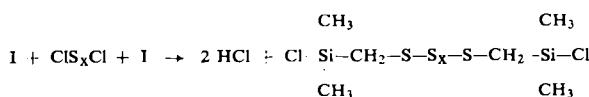


ein sehr reaktionsfähiges organofunktionelles Chlorsilan.

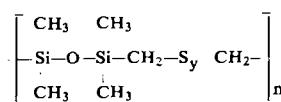
Es wird von Sulfurylchlorid nach



zum Disulfid (II) oxydiert; die Kondensation mit Chlor-sulfanen liefert die höheren Sulfanderivate.



II und seine höheren Homologen sind farblose (bei höherem Schwefelgehalt gelbe) Flüssigkeiten, von denen nur II unzersetzt destillierbar ist ($K_{p1} = 140^\circ\text{C}$). Wegen der Reaktionsfähigkeit der Silicium-Halogen-Bindung können die neuen Sulfanderivate mit vielen Reaktionspartnern umgesetzt werden. So führt die Hydrolyse zu über Disiloxanbrücken verknüpften Schwefelketten definierter Zusammensetzung



Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 365]

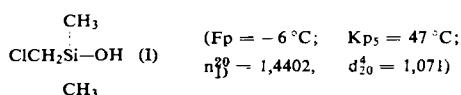
[1] M. Schmidt u. M. Wieber, Inorg. Chem., im Druck.

Kondensationsreaktionen mit monochloriertem Trimethylsilanol

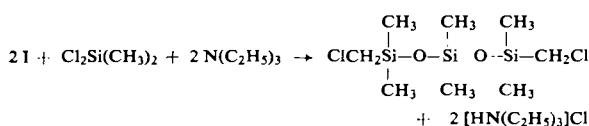
Von Dr. M. Wieber und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

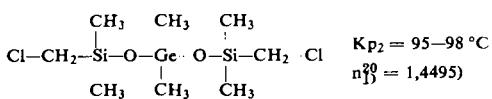
Gemische von Chlormethyl-methylpolysiloxanen wurden durch Äquilibrierung ringförmiger Dimethylpolysiloxane mit Chlormethyl-dimethylchlorsilan bereits dargestellt [1]. Die Synthese von Chlormethyldimethylsilanol (I)



durch Hydrolyse aus dem kürzlich dargestellten 1,3-Bischlormethyl-tetramethyldisilazan [2] ermöglichte uns die präparative Darstellung definierter Glieder dieser Reihe in praktisch quantitativen Ausbeuten. So reagiert I mit Dimethyldichlorsilan in Äther bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Triäthylamin unter Bildung von 1,5-Bischlormethyl-hexamethyltrisiloxan ($K_{p10} = 109^\circ\text{C}$, $n_{D}^{20} = 1,4304$, $d_{20}^4 = 1,023$). Chlorsiloxane bilden entsprechend höhere Homologe.



Ebenso reagiert I mit Dimethyldichlorgerman zum Germanosiloxan.



Verwendung von Dimethyl-dichlorstannan führt nicht zum entspr. Stannosiloxan, sondern zur Kondensation von I zum 1,3-Bischlormethyl-tetramethyldisiloxan.

Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 366]

[1] J. L. Speier, J. Amer. chem. Soc. 71, 273 (1949).

[2] M. Schmidt u. M. Wieber, Inorg. Chem., im Druck.

Fluorierung von Xenon

Von Prof. Dr. R. Hoppe, Dr. W. Dähne, Dr. H. Mattauch und Dipl.-Chem. K. M. Rödder

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

H. H. Claassen und Mitarbeitern ist die Darstellung von XeF_4 gelungen, indem sie ein Gemisch von Xenon und Fluor auf 400°C erhitzten [1]. Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit ebenfalls mit der Fluorierung von Xenon und haben ein Xenonfluorid erhalten, das von dem der amerikanischen Autoren verschieden ist. Obwohl unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, teilen wir unsere Ergebnisse kurz mit.

Bomben-Xenon („nachgereinigt“, 99,9 % Xe; Rest Kr: < 0,1%; N₂: < 0,01%; O₂: < 0,001%; der Firma Linde) wurde mit sorgfältig gereinigtem, elektrolytisch dargestelltem Fluor in einem abgeschlossenen Quarzgefäß annähernd im Volumen-Verhältnis Xe:F₂ = 1:2 vermischt und bei Zimmertemperatur den Entladungen eines Funkeninduktors ausgesetzt. Die Elektroden befanden sich in angeschmolzenen Quarzfingern, die in das Gefäß ragten. Schon nach kurzer Zeit fand eine Druckabnahme statt, die im Verlaufe mehrerer (bis zu 10) Stunden einer Volumenabnahme bis zu 50 % der eingesetzten Gasmenge entsprach. Gleichzeitig schied sich auf einem durch Trockeneis/Methanol gekühltem Finger ein farbloses, kristallines Kondensat ab. Die bisherigen Analysendaten zeigen, daß die Bruttozusammensetzung dieses stark „fluoraktiv“ an der Luft eigentlich dumpf und übelkeitsregend riechenden Primärkondensats etwa der Formel XeF_2 entspricht.

Beim Aufstauen unter Vakuum sublimiert dieses Kondensat bei etwa 0°C ab. Hierbei findet offensichtlich eine partielle Zersetzung statt, denn nachträglich kann man nur einen kleineren Teil wieder mit Trockeneis/Methanol kondensieren; ferner wurde elementares Xenon nachgewiesen.

Kühlt man aber während des Aufstaus des Primärkondensates den Boden des Reaktionsgefäßes mit Trockeneis, so scheiden sich auf dem zwischendurch blank gewordenen Kühlfinger, dessen Temperatur nun etwa -10°C beträgt, millimetergroße, prachtvoll ausgebildete, glasklare Einkristalle ab, die nach den bisher vorliegenden Erfahrungen bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wesentlich beständiger sind als die des Primärkondensates. Offenbar ist das zunächst gebildete „ XeF_2 “ instabil und disproportioniert in Xe und eine fluor-reichere Verbindung, vermutlich XeF_4 . Die weitere Untersuchung ist im Gange.

Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 361]

[1] Chem. and Eng. News vom 1. Okt. 1962, S. 39; vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 84, 3593 (1962).

Redoxharze auf der Basis von Vinyl-anthrachinonen-(9.10)

Von Prof. Dr. G. Manecke und Dipl.-Chem. W. Storck

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Es gelang uns, durch thermische Kopolymerisation von 2-Vinyl-anthrachinon (I) mit Styrol und Divinylbenzol als Vernetzer in Dimethylsulfoxid bei praktisch quantitativem Umsatz vernetzte Polymere zu gewinnen, die nach der Sulfochlorierung mit anschließender Verseifung unlösliche, in Wasser begrenzt quellbare Redoxharze darstellen. (I) wurde hierfür durch Pyrolyse von 2-[α -Acetoxyäthyl]-anthrachinon erhalten [1]; es ist jedoch auch auf anderem Wege zugänglich [2,3]. Hierbei erlaubt es das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid, das Monomerenverhältnis in weiten Grenzen zu variieren. Ein Zusatz von n-Butylacetat ergibt Polymere mit sog. Schwammstruktur. Das 2-Vinyl-anthrachinon kann durch 1-Vinylanthrachinon [4] ersetzt werden, jedoch kopoly-