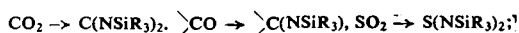
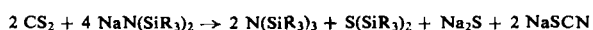


Mit Nichtmetallhalogeniden anderer Elemente setzt sich $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ teils unter NaX -, teils unter R_3SiX -Abspaltung um, so daß oft komplizierte Reaktionsgemische entstehen. Isoliert werden konnten aus den Umsetzungen ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit $\text{J}_2:\text{JN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{Kp}_{16} = 83^\circ\text{C}$; nicht ganz rein), mit S_2Cl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NS}-]_2$, mit SCl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ und $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{S}$, mit PCl_3 : Polymere der angenäherten Zusammensetzung $[(\text{R}_3\text{Si})\text{NP}(\text{Cl})]_x$, mit CCl_4 , CHCl_3 oder CH_2Cl_2 : bei stark exothermer Reaktion u. a. C, mit COCl_2 : Carbodiimide $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{C}$, mit SnCl_4 : Gemische von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NSnCl}_3$, $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{R}_3\text{SiNSnCl}_2]_x$, mit HgBr_2 : neben Hg eine flüchtige, sehr empfindliche HgNSi -Verbindung.

Oxo-Nichtmetallverbindungen mit kovalenter Sauerstoff-Nichtmetall-Doppelbindung tauschen bei Umsetzung mit $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ O gegen NSiR_3 -Gruppen aus:



dagegen reagiert CS_2 gemäß



$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSiR}'_3$ wird nach Metallierung mit LiC_6H_5 durch nachfolgende Oxydation mit Br_2 zu tiefblauen, flüssigen und destillierbaren, aber sehr feuchtigkeitsempfindlichen Silylphenyl-diazenen $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{SiR}'_3$ umgewandelt. [VB 660]

Cycloadditionen mit Enaminen

G. Opitz, Tübingen

Organisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen
am 20. November 1962

Durch Cycloaddition von Keten bzw. in situ erzeugten Aldo- und Ketoketenen an Enamine [1] wurden weitere Derivate des 3-Amino-cyclobutanons dargestellt. Zum Strukturbeweis dienten „Synthesen über Kreuz“. Z. B. erhält man 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4,4-pentamethylen-cyclobutanon einerseits aus 1-Pyrrolidino-isobuten und Cyclohexancarbonsäurechlorid (72%), andererseits aus Pyrrolidinomethylencyclohexan und Isobutrylchlorid (81%). Die Struktur der aus enolisierbaren Cyclobutanon-Basen durch thermische Ringöffnung entstehenden Produkte ließ sich durch Vergleichssynthesen beweisen. Mit überschüssigem Keten wurden aus den Ringöffnungsprodukten substituierte α -Pyrone erhalten [2].

Dihydropyran-Basen [3] konnten nun auch aus β,β -disubstituierten Vinylaminen und Acrolein dargestellt werden. Aus 1-Pyrrolidino-2-äthyl-hexen und Acrolein entstand durch Dien-Synthese und anschließende Umlagerung 2-Butyl-2-äthyl-penten-(4)-al. Saure Hydrolyse der Dihydropyran-Basen bzw. ihrer Umlagerungsprodukte führte zu α,α -disubstituierten Glutarialdehyden.

Die Synthese von Derivaten des 3-Amino-trimethylensulfons aus Enaminen und aliphatischen Sulfochloriden in Gegenwart von Triäthylamin [4] gelingt mit $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{H}$, Alkyl, Aryl), aber nicht mit $\text{R}_2\text{CHSO}_2\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$). 1-Pyrrolidino-isobuten liefert mit Mesylchlorid in guter, mit Diazomethan und SO_2 in schlechter Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-trimethylensulfon. Die Struktur der thermisch erstaunlich stabilen Vierring-Basen folgt u. a. aus Synthesen über Kreuz: 2-Äthyl-3-morpholino-4-benzyl-trimethylensulfon entsteht einerseits aus 1-Morpholino-buten und β -Phenyl-äthansulfochlorid, andererseits aus 1-Morpholino-3-phenyl-propen und Propan-1-sulfochlorid als Diastereomerenmisch.

[VB 664]

[1] G. Opitz, M. Kleemann u. F. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 32 (1962).

[2] Vgl. G. A. Berchtold et al., J. org. Chemistry 26, 4776 (1961).

[3] G. Opitz u. I. Löschmann, Angew. Chem. 72, 523 (1960).

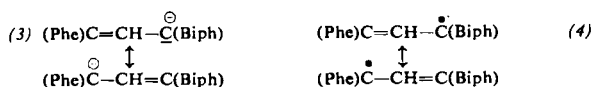
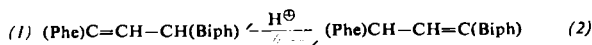
[4] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

Anionen und freie Radikale acider Kohlenwasserstoffe und ihrer Aza-Isologen

Richard Kuhn, Heidelberg

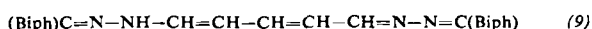
GDCh-Ortsverband Berlin, 26. November 1962

Der Ersatz eines Fluoren-Restes im aciden Bis-biphenylen-propen durch den Rest des 4H-Cyclopenta[def]phenanthrens liefert die beiden Isomeren (1) ($\text{Fp } 252-254^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 376 \text{ m}\mu$) und (2) ($\text{Fp } 196-197^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 346 \text{ m}\mu$) (*F. A. Neugebauer*). Säuren lagern (2) in (1) um. (1) und (2) liefern mit Basen das identische rote Anion (3) ($\lambda_{\text{max}_1} = 555 \text{ m}\mu$), das beim Neutralisieren jeweils (1) und (2) im Verhältnis ca. 1:1 ergibt [1].



Die Methylierung von (1) und (2) führt über das identische Anion (3) zu (5) ($\text{Fp } 207-208^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 380 \text{ m}\mu$, ca. 56% Ausb.) und zu (6) ($\text{Fp } 245-247^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 348 \text{ m}\mu$, ca. 28% Ausb.). Die Entladung des Anions (3) ergibt ein Gemisch dimerer Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{58}\text{H}_{34}$, die in Lösung schwach in orangefarbene Radikale (4) ($\lambda_{\text{max}_1} = 515 \text{ m}\mu$) dissoziieren. Orangefarbene, nahezu sauerstoff-unempfindliche Radikale (8) liefert auch die Dissoziation des dimeren Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{62}\text{H}_{34}$ ($\text{Fp } 282-285^\circ\text{C}$), der bei der Entladung des roten Anions ($\lambda_{\text{max}_1} = 555 \text{ m}\mu$) von (7) ($\text{Fp } 276-277^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}_1} = 376 \text{ m}\mu$) erhalten wird (ESR-Spektren, K. H. Hausser).

Das aus Fluorenonhydrazon und Glutacondialdehyd erhaltene rote (9) ($\text{Fp } 147-148^\circ\text{C}$) gibt ein grünes Anion; seine Dissoziationskonstante übertrifft aber nicht diejenigen der bereits beschriebenen [2] Aza-Isologen.



[VB 671]

Heterogene Isotopenaustauschreaktionen

R. Haul, Bonn

GDCh-Ortsverband Hannover, am 15. November 1962

Unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der heterogenen Isotopenaustauschreaktionen wurden drei Beispiele näher erörtert:

a) ^{18}O -Austausch zwischen Sauerstoff und Oxyden [3];

b) Austausch von ^{13}C -markiertem CO_2 zwischen Gas- und Adsorptionsphase (c) H/D-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in Gegenwart heterogener Katalysatoren [4].

b) interessiert im Zusammenhang mit Fragen des Stofftransportes in porösen Medien. Als Modellsystem wird ein Preßling aus Aerosil verwendet. In einer Versuchsreihe (A) wird aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten mit Hilfe

[1] Phe = 4.5-Phenanthrylen, Biph = Biphenylen.

[2] R. Kuhn, Angew. Chem. 74, 721 (1962).

[3] Vgl. R. Haul u. G. Dümbgen, Z. Elektrochem. 66, 636 (1962).

[4] R. Haul u. D. Blennemann, J. Catalysis (im Druck).

einer volumetrischen Adsorptionsapparatur ein effektiver Diffusionskoeffizient D_e ermittelt. Dieser beschreibt den Gesamttransport (Knudsen- und Oberflächendiffusion), der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials stattfindet. In einer Versuchsreihe (B) wird das System von vornherein bei demselben Gleichgewichtsdruck mit CO_2 belegt und dann die Gasphase mit $^{13}\text{CO}_2$ indiziert. Aus dem massenspektrometrisch verfolgten zeitlichen Ablauf des Austauschvorganges wird ein Selbstdiffusionskoeffizient D^* ermittelt. Andererseits kann aus den Adsorptionsisothermen die Abhängigkeit der Aktivität von der Oberflächenbelegung

entnommen werden. Hierdurch ist es möglich an diesem besonders einfachen System die Gültigkeit der Beziehung von Darken [5] bzw. Hartley-Crank [6] zu prüfen. Aus einem Vergleich von D_e und D^* ergibt sich, daß diese Gleichung in dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung 0,5 bis 0,85 erfüllt ist [7].

[VB 662]

[5] F. S. Darken, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. 175, 148 (1948).

[6] G. S. Hartley u. I. Crank, Trans. Faraday Soc. 45, 801 (1949).

[7] R. Haul u. M. Müller, Z. Naturforsch. a. (im Druck).

RUNDSCHAU

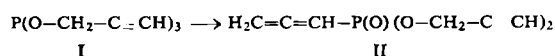
Ladungsaustausch zwischen Kohlenwasserstoff und Edelgas fordern T. O. Tiernan und J. H. Futrell als Primärreaktion bei der Radiolyse von Propan-NO-Gemischen in Gegenwart eines Edelgas-Überschusses. Darauf folgen Ion-Molekül-Reaktionen mit Hydridübertragung. Experimente mit C_3D_8 zeigen, daß sich Äthan und Acetylen in bimolekularen Prozessen bilden, während Methan, Äthylen und Propylen hauptsächlich durch monomolekulare Zerfallsreaktionen entstehen. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 40T. / -Hz. [Rd 377]

Die Reaktion zwischen H-Atomen und molekularem Sauerstoff haben R. J. Myers jr. und R. T. Meyer untersucht, wobei die stationäre Konzentration des OH-Radikals durch Mikrowellenabsorptionsmessungen verfolgt wurde. Die Konzentration der OH-Radikale liegt bei 0,1–1 Torr in der Größenordnung von 10^{-7} Mol/l und ist dem Gesamtdruck umgekehrt proportional. Dies wird durch Strahlungsdesaktivierung des intermediär mit einer Lebensdauer von 10^{-10} bis 10^{-11} sec gebildeten Komplexes HO_2^* erklärt; schließlich wird durch eine termolekulare Kettenabbruchreaktion Wasser gebildet. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 17T / -Hz. [Rd 378]

Schnelle Redoxreaktionen studierten mit Hilfe von rotierenden Scheibenelektroden Z. Galus und R. N. Adams. Scheibenelektroden aus Pt und aus Kohlenstoff lassen sich leicht herstellen und sind vielseitig anwendbar; die theoretischen Grenzstrombeziehungen lassen sich experimentell leicht verifizieren und der konvektive Massentransport ist zur Messung größerer Reaktionsgeschwindigkeiten ausreichend rasch. Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktionen $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ gemessen. 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 7T / -Hz. [Rd 379]

Kalium-p-phenylazophenolat als Reagens auf Alkylhalogenide studierten E. O. Woolfolk, E. Donaldson und M. Payne. Das Salz reagiert in Dimethylformamid oder Dimethoxyäthan bei Raumtemperatur oder leichtem Erwärmen so gleich mit prim. und sek. Halogeniden, Halogenestern, -hydrinen, -ketonen, -äthern und Chloroformiaten unter Bildung kräftig farbiger Äther mit charakteristischem Fp. Eine Reaktion findet auch mit 1-Brom-4-nitrobenzol und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol statt, keine Reaktion jedoch mit Cyclohexylbromid, tert. Halogeniden, aromatischen Brom- oder Jod-Verbindungen und mit 1,2- und 1,3-Brom-nitrobenzol. Die Ausbeuten liegen meist zwischen 70 und 95 % / J. org. Chemistry 27, 2653 (1962) / -Ma. [Rd 346]

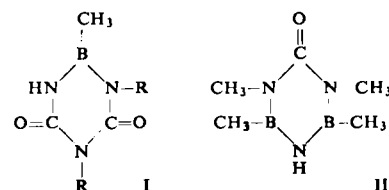
Tri-2-propinylphosphit (I) lagert sich nach V. Mark bereits bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden zu Di-2-propinyl-1,2-propadienylphosphonat (II) um:



Die Struktur von II wurde durch das ^{31}P -Kernresonanzspektrum und das IR-Spektrum sichergestellt. α -Alkyl-substitu-

ierte Tripropinylphosphite lagern sich rascher um als das nicht substituierte I, während Tri-2-buten-1-yl-phosphit (Methyl-Substitution in γ -Stellung) langsamer in den Allenphosphonsäureester übergeht. Offenbar verläuft die Reaktion als intramolekulare nucleophile Substitution unter Allyl-Umlagerung ($\text{S}_{\text{N}}1'$ -Mechanismus). / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 4N / -Ko. [Rd 383]

Über Umlagerungen in der Borazol-Reihe berichten J. L. Boone und G. W. Willcockson. Die Umsetzung zwischen B-Trimethylborazol und Benzoylchlorid ergibt nicht das erwartete N-benzoylierte Borazol, sondern Trimethylboroxol und Benzonitril. Mit Isocyanaten reagiert B-Trimethylborazol zu Derivaten des 1-Bora-2,4,6-triaza-cyclohexandion-(3,5) (I). Polymere dieses Strukturtyps lassen sich durch Umsetzung des Borazols mit Tolylen-2,4-diisocyanat darstellen.



Aus B-Trimethylborazol und N,N'-Dimethylharnstoff wurde II, ein Derivat des 1,3-Dibora-2,4,6-triaza-cyclohexanon-(5), dargestellt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 6N / -Ko. [Rd 385]

Silylgerman, $\text{H}_3\text{Si}-\text{GeH}_3$ (1), stellten A. G. McDiarmid, M. Abedini, E. J. Spanier, J. V. Urenovitch und C. H. VanDyke dar, indem sie ein Gemisch aus SiH_4 und GeH_4 einer elektrischen Entladung aussetzten. Es schmilzt bei $-119,7^\circ\text{C}$ und siedet bei $+7^\circ\text{C}$. - Disilanylfluorid, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{F}$ (2), Fp $-100,4^\circ\text{C}$, Kp $-10,0^\circ\text{C}$, wurde aus Tris-disilanylamin und BF_3 bei niedriger Temperatur synthetisiert. Disilanylchlorid bzw. -bromid wurden in reiner Form aus Disilan und HCl bzw. HBr in Gegenwart des entspr. Aluminiumhalogenids gewonnen. Läßt man Disilanylchlorid mit Dimethylamin reagieren, so entsteht Dimethylamino-disilan, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Si}_2\text{H}_5$ (3), Kp $65,8^\circ\text{C}$. (3) disproportioniert leicht in Si_2H_6 und 1,2-Bis-dimethylamino-disilan (4), Kp $129,3^\circ\text{C}$.



Werden Disilanylchlorid und Silyljodid gemeinsam hydrolysiert, so entsteht Siloxy-disilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}_2\text{H}_5$, Kp $=43^\circ\text{C}$. Pentamethyl-disilanylisocyanat, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCO}$, wurde aus dem entspr. Chlorid und Silbercyanat dargestellt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 15N / -Ko. [Rd 388]

Dichloro-nitrosylnickel, $\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}_2$, I, erhielten C. C. Addison und B. F. G. Johnson bei der Reaktion von Nickelcarbonyl mit Nitrosylchlorid in der Gasphase, wobei Argon als Verdünnungsmittel diente. I ist bis 150°C stabil, zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Entwicklung von Stickoxyd und