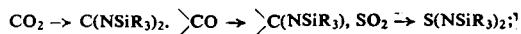
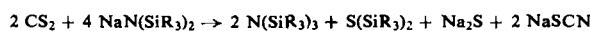


Mit Nichtmetallhalogeniden anderer Elemente setzt sich $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ teils unter NaX -, teils unter R_3SiX -Abspaltung um, so daß oft komplizierte Reaktionsgemische entstehen. Isoliert werden konnten aus den Umsetzungen ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit J_2 : $\text{JN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{Kp}_{16} = 83^\circ\text{C}$; nicht ganz rein), mit S_2Cl_2 : $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NS}-\text{J}_2]$, 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 $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{SnCl}_2$, 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



$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNNHSiR}'_3$ wird nach Metallierung mit LiC_6H_5 durch nachfolgende Oxydation mit Br_2 zu tiefblauen, flüssigen und destillierbaren, aber sehr feuchtigkeitsempfindlichen Silyl-phenyl-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 Cyclohexancarbonsäure-chlorid (72%), andererseits aus Pyrrolidinomethylencyclohexan und Isobutyrylchlorid (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 Glutardialdehyden.

Die Synthese von Derivaten des 3-Amino-trimethylsulfons 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-trimethylsulfon. Die Struktur der thermisch erstaunlich stabilen Vierring-Basen folgt u. a. aus Synthesen über Kreuz: 2-Äthyl-3-morpholino-4-benzyl-trimethylsulfon entsteht einerseits aus 1-Morpholino-buten und β -Phenyl-äthansulfochlorid, andererseits aus 1-Morpholino-3-phenyl-propen und Propan-1-sulfochlorid als Diastereomengemisch. [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).

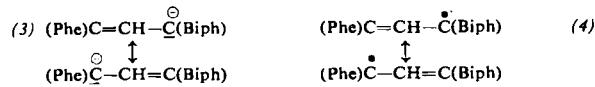
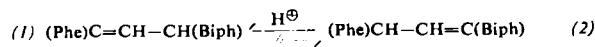
[4] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

Anionen und freie Radikale acider Kohlenwasserstoffe und ihrer Aza-Isologen

Richard Kuhn, Heidelberg

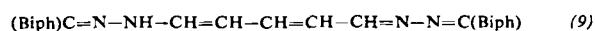
GDCh-Ortsverband Berlin, 26. November 1962

Der Ersatz eines Fluoren-Restes im aciden Bis-biphenyl- α -propen durch den Rest des 4H-Cyclopenta[def]phenanthrens liefert die beiden Isomeren (1) ($\text{Fp} = 252-254^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 376 \mu\text{m}$) und (2) ($\text{Fp} = 196-197^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 346 \mu\text{m}$) (F. A. Neugebauer). Säuren lagern (2) in (1) um. (1) und (2) liefern mit Basen das identische rote Anion (3) ($\lambda_{\max_1} = 555 \mu\text{m}$), 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) ($\text{Fp} = 207-208^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 380 \mu\text{m}$, ca. 56 % Ausb.) und zu (6) ($\text{Fp} = 245-247^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 348 \mu\text{m}$, 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) ($\lambda_{\max_1} = 515 \mu\text{m}$) dissoziieren. Orangefarbene, nahezu sauerstoff-unempfindliche Radikale (8) liefern 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 ($\lambda_{\max_1} = 555 \mu\text{m}$) von (7) ($\text{Fp} = 276-277^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max_1} = 376 \mu\text{m}$) erhalten wird (ESR-Spektren, K. H. Haussler).

Das aus Fluorenhydraron und Glutacondialdehyd erhaltenen 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 Stofftransports 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 beladen 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).

RUNDSCHEAUF

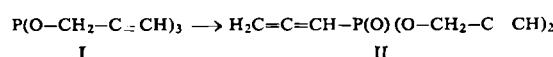
Ladungsaustausch zwischen Kohlenwasserstoff und Edelgas fordern T. O. *Tiernan* und J. H. *Futrell* als Primärreaktion bei der Radiolyse von Propan-NO-Gemischen in Gegenwart eines Edelgas-Überschusses. Darauf folgen Ion-Molekül-Reaktionen mit Hydridübertragung. Experimente mit C_3D_8 zeigen, daß sich 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 Strahlungsdessaktivierung 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*. Scheiben-elektroden 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 Dimethoxyäthen bei Raumtemperatur oder leichtem Erwärmen so gleich mit prim. und sek. Halogeniden, Halogenestern, -hydrynen, -ketonen, -äthern und Chloroformaten 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]

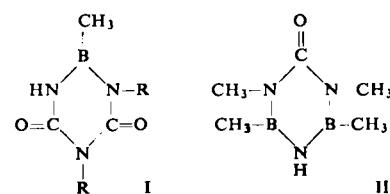
Tri-2-propinylphosphit (I) lagert sich nach V. *Mark* bereits bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden zu Di-2-propinyl-1,2-propadienylphosphonat (II) um:



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-butin-1-yl-phosphit (Methyl-Substitution in γ -Stellung) langsamer in den Allen-phosphonsäureester übergeht. Offenbar verläuft die Reaktion als intramolekulare nucleophile Substitution unter Allyl-Umlagerung (SNI' -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-cyclohexanon-(3,5) (I). Polymere dieses Strukturtyps lassen sich durch Umsetzung des Borazols mit Tolylen-2,4-diisocyanat darstellen.



Aus B-Trimethylborazol und N,N'-Dimethylbenzimidostoff 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, $\text{H}_3\text{Si}-\text{GeH}_3$ (I), 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 siebt bei $+7^\circ\text{C}$. Disilanylfluorid, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{F}$ (2), $\text{Fp} = -100,4^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 10,0^\circ\text{C}$, wurde aus Tris-disilanylamid 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), $\text{Kp} = 65,8^\circ\text{C}$. (3) disproportioniert leicht in Si_2H_6 und 1,2-Bis-dimethylamino-disilan (4), $\text{Kp} = 129,3^\circ\text{C}$.



Werden Disilanylchlorid und Silyljodid gemeinsam hydrolysiert, so entsteht Siloxy-disilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}_2\text{H}_5$, $\text{Kp} = 43^\circ\text{C}$. 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