

Zur Kenntnis der Sakaguchi-Reaktion

A. Heesing, Münster/Westf.

Die Farbstoffe, die bei der von S. Sakaguchi 1925 entdeckten Farbreaktion auf monosubstituierte Guanidine entstehen, konnten chromatographisch abgetrennt und in reiner Form isoliert werden. Während bei alkylsubstituierten Guanidinen jeweils nur ein Farbstoff gebildet wird, treten bei Guanidino-essigsäure und Arginin mehrere Komponenten auf. Bei der Guanidino-essigsäure wird die Hauptkomponente von Sekundärprodukten¹ begleitet, die auf Veresterung und Ringschluß während der Isolierung zurückzuführen sind. Der Farbstoff ist wie die Alkylderivate [7] ein Chinonimin, im Gegensatz zu älteren Strukturvorschlägen, die indophenol-ähnliche Strukturen annahmen [8]. Die Produkte der alkalischen Disproportionierung (2-Brom-1-naphthol und Glycin) und die Eigenschaften des n-Butylesters entsprechen dieser Struktur. In den beiden Hauptkomponenten des Farbstoffgemisches, das aus Arginin entsteht, sind bei gleichem Gerüst als Seitenketten das γ -Guanidino-butyronitril (durch Decarboxylierung und Dehydrierung des Arginins in der alkalischen Hypobromitlösung entstanden) und Arginin vorhanden, da nach der Hydrolyse γ -Aminobutyronitril und Ornithin gefunden wurden.

Durch Einsetzen von substituierten Naphtholen sowie von Naphthochinonen an Stelle des α -Naphthols in die Sakaguchi-Reaktion konnte eine direkte Substitution des in die p-Stellung eingetretenen Broms durch das Guanidin wahrscheinlich gemacht werden.

Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an Polyurethanen bei höheren Temperaturen

E. A. Hemmer und E. Jenckelf, Aachen

Um das Verhalten der Wasserstoffbrücken in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, wurden IR-Spektren sowohl im LiF- als auch im NaCl-Bereich aufgenommen. Es ergab sich, daß bei Raumtemperatur alle möglichen Wasserstoffbrücken vorhanden sind. Bei rund 130 °C beginnen diese Brücken in den amorphen Bereichen aufzuspalten, brechen jedoch beim Schmelzpunkt nicht schlagartig zusammen. Assoziatete konnten auch noch oberhalb dieser Temperatur nachgewiesen werden. Durch Messungen an niedrigmolekularen Modellsubstanzen – N-Äthylurethan und N-Methylurethan – wurden die integralen Absorptionen für die freien N–H-Schwingungen ermittelt. Der Mittelwert aus beiden Ergebnissen wurde benutzt, um die Zahl der freien N–H-Gruppen im Polyurethan abzuschätzen. Da die N–H-Valenzschwingung im Polyurethan nicht in die beiden Schwingungen für freie oder gebundene Gruppen aufspaltet, was durch die starke Vergrößerung der Halbwertsbreite bei Temperaturerhöhung bedingt ist, mußte die Gesamtbande in zwei Teilbanden zerlegt werden. Das Maximum der freien N–H-Valenzschwingung lag an der Stelle, an der es auf Grund der Untersuchungen an den Modellsubstanzen vermutet wurde. Die Verschiebung $\Delta\bar{\nu}$ beim Übergang von der freien zur gebundenen Schwingung war in allen Fällen gleich und betrug $\Delta\bar{\nu} = 135 \text{ cm}^{-1}$. Diese geringe Verschiebung deutet auf eine schwache Bindung hin.

Das Verhalten der Amid-I- und der Amid-II-Bande im NaCl-Bereich wurde ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen an Polyurethan untersucht. Als Vergleich diente auch hier das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken bei den Modellsubstanzen. Es wurde wiederum durch Verdünnung in inerten Lösungsmitteln (CCl_4 und CS_2) hervorgerufen.

Aus dem Verlauf der Extinktion, der Halbwertsbreite sowie der Frequenzlage der N–H-Valenzschwingung ergab sich bei

[7] A. Heesing, Chem. Ber. 95, 3008 (1962).

[8] W. R. Fearon, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Ser. A 22, 415 (1941); K. R. Bhattacharya, J. Datta u. D. K. Roy, J. org. Chemistry 25, 2035 (1960).

den Folien eine Nachkristallisation, wenn die Temperatur erhöht wurde. Beim Tempern nahm die Intensität der Bande bei $10,4 \mu$ zu, d. h. sie entspricht einer Schwingung in den kristallinen Bereichen. Messungen des dichroitischen Verhältnisses bestätigten dies. Ferner ergaben die Untersuchungen des Dichroismus, daß sich durch Tempern bei 174 °C die kristallinen Bereiche vergrößern. Wenn man die Folien jedoch 21 Tage auf dieser Temperatur hielt, verschwand die Orientierung.

Zur Kenntnis cyclischer Phenylsilane

E. Hengge, H. Reuter und R. Petzold, Marburg/Lahn

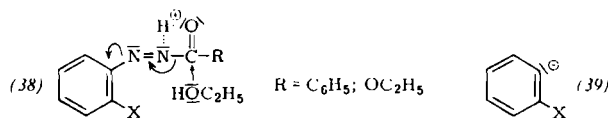
Die bei der Reaktion von Natrium mit Diphenyl-dichlorsilan entstehenden beiden Substanzen der Bruttozusammensetzung $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_n$ (35) und (36) haben nach Kipping $n = 4$ und Si_4 -Ring- bzw. Si_4 -Kettenstruktur; Gilman nahm an, daß (36) ein Si_6 -Ring, (35) ein Si_4 -Ring ist, korrigierte jedoch seine Ansicht zu (36) = Si_5 -Ring.

Bestimmungen der Molekulargewichte von (35) und (36) ergaben in beiden Fällen $n = 4$, sind jedoch durch schlechte Löslichkeiten und hohe Molekulargewichte ungenau. Bei der Oxydation von (35) und von (36) entsteht jeweils das gleiche $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{O}_2$ (37). Durch Wurtz-Synthese läßt sich (37) aus 1,3-Dibrom-1,1,3,3-Tetraphenyl-disiloxan synthetisieren, womit die Struktur als Octaphenyl-cyclodioxahexasilan erkannt ist. Die Spaltung von (35) und (36) mit Li und Methylierung führt zu zwei ungleichen Dimethyl-octaphenyl-tetrasilanen. Daraus wurde geschlossen, daß (35) und (36) stereoisomere phenylierte Si_4 -Ringe sind. Es läßt sich am Modell zeigen, daß es zwei nicht ineinander überführbare Formen eines Octaphenyl-cyclotetrasilans geben muß. In einem Fall ist die Abschirmung durch Phenylgruppen so stark, daß das reaktions-träge Verhalten (von (36)) verständlich erscheint, im anderen Fall sind die Si–Si-Bindungen des Ringes dem Angriff von Reagentien zugänglich, so daß die zu beobachtende Spaltung (von (35)) mit J_2 eintreten kann. Das entstehende Dihalogenid ist wie die entspr. Methylverbindung durch die sperrigen Phenylreste in einer U-Form festgelegt, die nicht in eine ebenfalls mögliche Kettenform übergehen kann, so daß das Auftreten zweier stereoisomerer Dimethyl-octaphenyl-tetrasilane erklärt werden kann.

Heterolytische Fragmentierung von Azoverbindungen

Reinhard W. Hoffmann, Heidelberg

Aryl-azo-carbonyl-Verbindungen vom Typ (38) sind nicht nur einer basenkatalysierten Fragmentierung zugänglich [9], sondern zersetzen sich auch stürmisch unter dem Einfluß von Säuren. Die erhaltenen Produkte machen den Reaktionsablauf zum o-Halogenphenyl-Anion (39) wahrscheinlich.



Im äthylat-äthanolischen Milieu kann die Abspaltung von Halogen-Ionen aus (39) zu Dehydrobenzol für $\text{X} = \text{Br}$, J (aber nicht mehr für $\text{X} = \text{Cl}$) mit der Protonisierung von (39) zu Halogenbenzol konkurrieren. Aus den Mengenverhältnissen der Dehydrobenzol-Folgeprodukte zum Halogenbenzol lassen sich die relativen Abspaltungsgeschwindigkeiten von Br^- und J^- aus (39), gemessen an der diffusionskontrollierten Protonisierung von (39), bestimmen.

Im sauren äthanolischen Medium hingegen überwiegt die Protonisierung von (39) die Abspaltung von Halogen-Ionen völlig. Die Fragmentierung von Azo-carbonyl-Verbindungen erweist sich also als eine schonende Methode, um Carbanionen ohne metallorganische Reagentien zu erzeugen.

[9] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 75, 168 (1963).