

maßgebenden Absorptionsbande der optisch aktiven Komponente; eine Änderung der Rotationsdispersion im fraglichen Frequenzbereich der CT-Bande ist die Folge. Im Fall VI bleibt offen, ob die positive Cotton-Kurve des Komplexes eine Folge des unter Punkt I angeführten Effektes oder aber ein partieller Beitrag der CT-Bande ist.

Während sich bei den Komplexen IV bis VII der 1. Effekt deutlich bemerkbar macht, tritt er, innerhalb der Meßgenauigkeit, bei I, II und III nicht auf. Dies ist aber durch die Oktant-Regel [2] verständlich, da sich das Tetracyanäthylen in einer der Symmetrieebenen der Carbonyl-Orbitale befindet und somit nur einen geringen Effekt auf die optische Aktivität der Carbonyl-Bande haben sollte.

Eingegangen am 17. Januar 1964 [Z 647]

[1] Zusammenfassendes über EDA-Wechselwirkung vgl. G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[2] Für Definitionen und Nomenklatur vgl. F. S. Mason, Molecular Physics 5, 343 (1962); W. Moffit u. A. Moscovitz, J. chem. Physics 30, 648 (1959); C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion. McGraw-Hill Book Comp. T. Nc. 1960. [M] ist der molare Drehwert. Der Zirkulardichroismus ist die Differenz der molaren Absorptionskoeffizienten links und rechts zirkularpolarisierten Lichts.

[3] Der Drehungsanteil der EDA-Bande ist die Differenz  $\Delta[M] = [MEDA] - [M_{o.a.}]$ , wobei [MEDA] und  $[M_{o.a.}]$  die [M]-Werte des EDA-Komplexes und der reinen o.a.-Komponente im Bereich der EDA-Bande sind. Die Rotationsstärke (R) ist der Imaginärteil des Produktes aus elektrischem und magnetischem Übergangsmoment.

[4] H. Wenking, Z. Instrumentenkunde 66, 1 (1958).

[5] H. G. Jerrard, J. opt. Soc. America 38, 35 (1948).

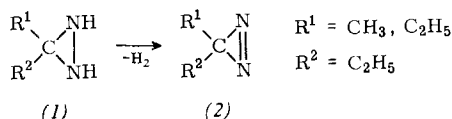
[6] W. Kuhn et al., Annual Rev. physic. Chem. 9, 417 (1958).

## Thermische Dehydrierung von C.C-Dialkyldiazacyclopropanen

Von Dr. A. Jankowski und Dr. S. R. Paulsen

Bergbau-Forschung GmbH,  
Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins,  
Essen-Kray

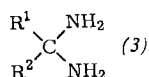
C.C-Dialkyldiazacyclopropane (1) werden durch Oxydationsmittel (gelbes Quecksilberoxyd, Permanganat, Chromsäure) zu C.C-Dialkyldiazacyclopropenen (2) dehydriert [1,2].



Wir fanden, daß sich Verbindungen vom Typ (1) auch durch Erhitzen auf 125 °C zu (2) dehydrieren lassen. Neben (2) entstehen Ammoniak und ein höhermolekularer stickstoffhaltiger Rückstand.

Nach Zugabe von Kupfer(I)- oder -(II)-Salzen zu lösungsmittelfreiem (1) setzt die Dehydrierung je nach Art der Reste R schon bei Zimmertemperatur oder bei 60 °C unter starker Wärmeabgabe ein. In Gegenwart von Wasser und Kupfer oder Kupfersalzen entstehen aus 1 Mol (1) in 96,5-proz. Ausbeute 0,5 Mol (2), 1 Mol NH<sub>3</sub> und 0,5 Mol eines Ketons mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst wie (1).

Die Produkte wurden destillativ getrennt und durch IR-Spektren, Gaschromatogramme und Brechungsindices identifiziert. Wir nehmen an, daß ein Molekül (1) bei der Reaktion durch ein zweites Molekül (1) dehydriert wird, wobei (2) und die



C.C-Diaminoverbindung (3) entstehen. Diese kondensiert unter Ammoniakaustritt zu höhermolekularen Verbindungen oder wird in Gegenwart von Wasser unter Ammoniakbildung zum Keton hydrolysiert.

Eingegangen am 3. und 29. Januar 1964 [Z 655]

[1] S. R. Paulsen, Angew. Chem. 72, 781 (1960).

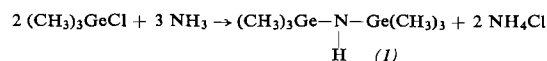
[2] E. Schmitz u. R. Ohme, Chem. Ber. 94, 2166 (1961).

## Methylgermanyl-amine

Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

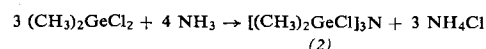
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Wir erhielten Hexamethyldigermazan (1) in trockenem Äther als farblose Flüssigkeit ( $K_p = 47^\circ C/17$  Torr), die bereits mit geringsten Feuchtigkeitsspuren das isostere Germoxan und Ammoniak liefert.

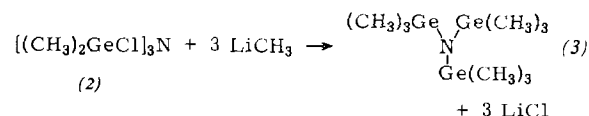


NMR-Spektrum:  $\delta_{(CH_3-Ge)}$  als scharfes Singulett bei -13 [Hz],  $J_{1H-13C} = 126,5$  [Hz] [1, 2]. IR-Spektrum: 3390, 2960, 2861, 1405, 1234, 1183, 819 und 780  $cm^{-1}$  [3].

Aus  $(CH_3)_2GeCl_2$  erhält man unter analogen Bedingungen neben polymeren Dimethylgermazanen und -aminen nach



Tris-dimethylchlorgermanylamin (2) als farblose Kristalle ( $F_p = 62^\circ C$ , Subl.-Temp.  $\approx 75^\circ C/2$  Torr), die von Wasser, allerdings langsamer als (1), quantitativ hydrolysiert werden. NMR-Spektrum:  $\delta_{(CH_3-Ge)}$  scharf bei -63,5 [Hz],  $J_{1H-13C} = 130,0$  [Hz] [1]. IR-Spektrum: 1247, 839 und 816  $cm^{-1}$  [3]. Mit Methylolithium reagiert (2) nach



unter Bildung von Tris-trimethylgermanyl-amin (3), das als farblose Flüssigkeit ( $K_p = 60^\circ C/2$  Torr) anfällt, die von Feuchtigkeit nur langsam in Germoxan und Ammoniak gespalten wird. NMR-Spektrum:  $\delta_{(CH_3-Ge)}$  scharf bei -18 [Hz],  $J_{1H-13C} = 126,5$  [Hz] [1]. IR-Spektrum: 2985, 2924, 1441, 1235, 817 und 754  $cm^{-1}$  [3].

Eingegangen am 27. Januar 1964 [Z 653]

[1] 5-proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, Varian A 60 (60 Mc), Standard Tetramethylsilan.

[2] Ein N-H Protonensignal ist wegen der starken Verbreiterung durch die H-<sup>14</sup>N-Kopplung nicht zu beobachten.

[3] Perkin-Elmer „Infracord“ Spektrophotometer, Modell 137; das Spektrum von (2) wurde in Nujol-Suspension aufgenommen.

## Darstellung von P(III)- und P(III/V)-Oxyden

Von Prof. Dr. E. Thilo, Dr. D. Heinz und Dr. K.-H. Jost

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, und I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Größere Mengen des sonst schwer zugänglichen Phosphor-(III)-oxydes, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, ließen sich im kontinuierlichen Verfahren in Ausbeuten bis zu 50 % durch Oxydation von farblosem Phosphor mit N<sub>2</sub>O herstellen ( $\approx 70$  Torr,  $\approx 600^\circ C$ ) [1].

Beim Versuch,  $(\text{PO}_2)_n$  [2] durch thermische Zersetzung von  $\text{P}_4\text{O}_6$  darzustellen, entstanden mindestens zwei verschieden zusammengesetzte und verschieden kristallisierende Phosphor(III/V)-oxyde. Es liegen rhomboedrische Mischkristalle aus  $\text{P}_4\text{O}_9$ - und  $\text{P}_4\text{O}_8$ -Molekülen ( $\alpha$ -Form) sowie monokline Mischkristalle aus  $\text{P}_4\text{O}_8$ - und  $\text{P}_4\text{O}_7$ -Molekülen ( $\beta$ -Form) vor. Dies wurde durch Untersuchung der Hydrolyseprodukte (P(III)-Säure, P(III)-O-P(III)-, P(III)-O-P(V)-Säuren oder -Derivate, Mono-, Di-, Tri- und Trimetaphosphorsäure) [3] und röntgenographische Strukturbestimmung [4] nachgewiesen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der  $\alpha$ -Form ist  $\text{P}_4\text{O}_{8-9}$  und die der  $\beta$ -Form  $\text{P}_4\text{O}_{7-8}$ . Reines  $\text{P}_4\text{O}_7$  konnte noch nicht dargestellt werden. Die Moleküle  $\text{P}_4\text{O}_9$ ,  $\text{P}_4\text{O}_8$  und  $\text{P}_4\text{O}_7$  sind analog dem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Molekül aufgebaut, nur fehlen eins, zwei bzw. drei der terminalen Sauerstoffatome. Die Gitterkonstanten sind von der Zusammensetzung unabhängig, wogegen sich die Dichten entsprechend ändern. Die Phosphor(III/V)-oxyde sind diamagnetisch. Das mittlere Molekulargewicht im Dampfzustand entspricht den oben angegebenen Summenformeln.

Phosphor(III/V)-oxyde erhält man auch durch Reaktion zwischen Phosphor(V)-oxyd und elementarem Phosphor in Inertgas-Atmosphäre.

Eingegangen am 30. Januar 1964 [Z 656]

- [1] DDR-Pat. 26660 (11. Juni 1960), Erf.: D. Heinz u. E. Thilo.  
 [2] T. E. Thorpe u. A. E. Tutton, J. chem. Soc. (London) 49, 833 (1886); 57, 545 (1890); C. A. West, ibid. 81, 923 (1902); P. H. Emmet u. J. F. Schultz, Ind. Engng. Chem. 31, 105 (1939).  
 [3] D. Heinz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.  
 [4] K.-H. Jost, Acta crystallogr., im Druck.

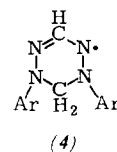
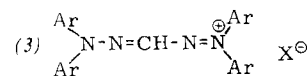
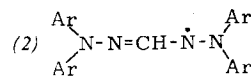
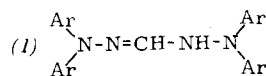
## Über Tetraaza-pentenyl-Radikale

Von Prof. Dr. Richard Kuhn, Dr. F. A. Neugebauer und H. Trischmann

Institut für Chemie am Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Die Kondensation von Orthoameisensäureester mit 1.1-Diphenylhydrazin in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  liefert das farblose 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetraaza-pent-2-en (1),  $\text{Fp} = 121-123^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 69%. Aus (1) erhält man durch Dehydrierung (z.B. mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) das blaugrüne Radikal 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetraaza-pentenyl (2); aus Benzol/Benzin nahezu schwarze Prismen,  $\text{Fp} = 115-116^\circ\text{C}$

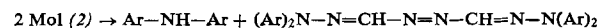
(Zers.); magnetisches Moment:  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 1,65$  (gef.), ESR-Spektrum: sehr zahlreiche ( $> 64$ ) Linien im Abstand von ca. 0,7 Gauß [1].



Die neuen Radikale vom Typ (2) sind in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den cyclischen Verdazylen (4) [2] nahe verwandt. Wie diese disproportionieren sie in Gegenwart von Säuren in die Leukoverbindungen, (1), und violette Salze, (3). — Die längstwelligen Absorptionsmaxima betragen:

Ar (viermal)	Radikale (2) in Dioxan	Kationen (3) in Ameisensäure
Phenyl	631 m $\mu$	537 m $\mu$
p-Tolyl	646 m $\mu$	567 m $\mu$
p-Brom-phenyl	645 m $\mu$	566 m $\mu$

In Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen ergibt sich aus der Darstellbarkeit der Tetraaza-pentenyle, daß die  $\text{CH}_2$ -Brücke der Verdazyle (durch die kein „Ringstrom“ fließen kann) für deren auffallende Bildungsfreudigkeit und Stabilität [2] nur von beschränkter Bedeutung ist. Die offenkettigen Radikale (2) sind immerhin erheblich weniger beständig. Beim Schmelzen oder längerem Stehen in Lösung zerfällt das Radikal (2) ( $\text{R} = \text{Phenyl}$ ) in Diphenylamin, einen orangefarbenen Azokörper ( $\text{Fp} = 240-241^\circ\text{C}$ ) und polymere Produkte:



Eingegangen am 3. Februar 1964 [Z 657]

[1] Gemessen von Prof. Dr. K. H. Hausser.

[2] R. Kuhn u. H. Trischmann, Angew. Chem. 75, 294 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 155 (1963); Mh. Chem., im Druck.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft

vom 20. bis 25. Oktober 1963 in Karlsruhe

#### Seifen und waschaktive Stoffe

H. Lange (Düsseldorf) konnte nachweisen, daß monomolekulare Filme von Tensiden Elektronenbeugungsdiagramme liefern. Oktadecylnatriumsulfat zeigt wie Calciumstearat eine hexagonale Anordnung der Beugungspunkte. Oktadecylglykoläthersulfat, dessen hydrophile Gruppe größer ist, ergibt an Stelle der Beugungspunkte nur noch einen geschlossenen Ring, weil das einheitliche Gitter in viele sehr kleine, in sich noch gittermäßig geordnete Bereiche aufgelöst ist. Nicht-ionogene Tenside auf Äthylenoxyd-Basis haben eine geringe Tendenz zur Bildung kondensierter Filme. Beim Oktadecyl-

triglykoläther ist nur noch ein Ring mit schwacher, sichelförmiger Verstärkung in sechszähliger Anordnung zu erkennen.

Vom Standpunkt des Waschprozesses aus ist die Penetration von Tensiden aus wäßrigen Lösungen in unlösliche Filme interessant, die sich auf einer festen Unterlage befinden. Bei der Penetration werden in Mischfilmen mit Calciumstearat eine Reihe gittermäßig geordneter, aber instabiler Zwischenzustände durchlaufen, bis lösliche, desorbierbare Mischfilme gebildet sind.

Über Schaumstabilität berichtete H. Schwarz (Vlaardingen, Niederlande). Beim Schaumzerfall laufen drei Prozesse gleich-