

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).

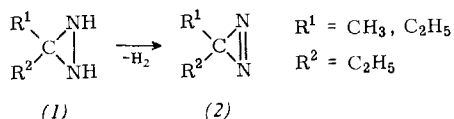
[6] W. Kuhn et al., Annual Rev. physic. Chem. 9, 417 (1958).

Thermische Dehydrierung von C.C-Dialkyldiazacyclopropanen

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

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

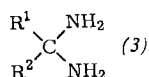
C.C-Dialkyldiazacyclopropane (1) werden durch Oxydationsmittel (gelbes Quecksilberoxyd, Permanganat, Chromsäure) zu C.C-Dialkyldiazacyclopropenen (2) dehydriert [1,2].



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 NH₃ 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).

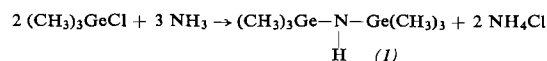
[2] E. Schmitz u. R. Ohme, Chem. Ber. 94, 2166 (1961).

Methylgermanyl-amine

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

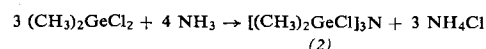
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

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

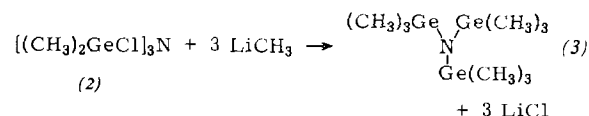


NMR-Spektrum: $\delta_{(CH_3-Ge)}$ als scharfes Singulett bei -13 [Hz], $J_{1H-13C} = 126,5$ [Hz] [1, 2]. IR-Spektrum: 3390, 2960, 2861, 1405, 1234, 1183, 819 und 780 cm⁻¹ [3].

Aus (CH₃)₂GeCl₂ erhält man unter analogen Bedingungen neben polymeren Dimethylgermazanen und -aminen nach



Tris-dimethylchlorgermanylamin (2) als farblose Kristalle (F_p = 62 °C, Subl.-Temp. ≈ 75 °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 °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 CCl₄, Varian A 60 (60 Mc), Standard Tetramethylsilan.

[2] Ein N-H Protonensignal ist wegen der starken Verbreiterung durch die H-¹⁴N-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, P₄O₆, ließen sich im kontinuierlichen Verfahren in Ausbeuten bis zu 50 % durch Oxydation von farblosem Phosphor mit N₂O herstellen (≈ 70 Torr, ≈ 600 °C) [1].