

Glasbestandteile gemacht hat. Eine Kritik seiner Ansichten ist daher gegenstandslos.

Versucht man, die mit Sicherheit bekannten Einzelheiten der Glasstruktur zusammenzustellen und die Aussagemöglichkeiten der Untersuchungsverfahren sorgfältig zu prüfen, so stellt sich sehr rasch heraus, daß die Beweiskraft der bisher erhaltenen Resultate weit überschätzt wurde. Beispielsweise gestattet eine röntgenographische Strukturanalyse nicht, die Koordinationszahl des Si im Kieselglas genauer als „3 bis 5“ festzulegen. Andere Verfahren sind ähnlich unsicher, mit Ausnahme vielleicht der chromatographischen Methoden zur Bestimmung der Länge von Phosphatketten in alkalireichen  $P_2O_5$ -Gläsern. Am weitesten führen noch Plausibilitätsbetrachtungen, bei denen die Gläser mit Kristallen entsprechenden Zusammensetzung verglichen werden.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Glasbruchflächen werden oft als Beweis für Inhomogenitäten und Phasentrennung angeführt. Es gibt Gläser, die wirklich nach genügend langer Zeit vollständig entmischen würden, doch zeigen statistische Experimente, daß eine völlig willkürliche Verteilung der Teilchensorten im Glas schon relativ inhomogen ist; es ist unbekannt, wie die Bruchfläche solcher Gläser aussehen würde. Darüberhinaus können sich auch schon oberhalb des kritischen Entmischungspunkts, also im sicher einphasigen Gebiet, Schwärme bilden, ohne daß es jemals zur Entmischung kommen könnte. Eine solche Entmischungsneigung von einer statistischen Verteilung oder einer beginnenden Entmischung zu unterscheiden, ist heute noch nicht sicher möglich.

Die oft anzutreffenden weitgehenden Aussagen zur Glasstruktur sind daher mit großer Vorsicht zu betrachten. Gleichzeitig zeigen neue und unerwartete Befunde immer wieder (z. B. an den gemeinsam mit *L. Merker* untersuchten Gläsern im System  $Pb_2SiO_4/PbSO_4$  oder die von *Merker* gefundenen  $Pb_2SiO_4/PbHal_2$ -Gläser), wie unsicher Voraussagen auf dem Glasgebiet oft sind.

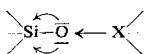
[VB 761]

## Über neuartige niedermolekulare Heterosiloxane

H. Schmidbaur, Marburg

Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 19. November 1963 [\*]

Zur Untersuchung von Struktur- und Bindungsverhältnissen in Heterosiloxanen wurden niedermolekulare Modells-substanzen definierter Zusammensetzung erstmals dargestellt. Beispiele sind  $R_3^1SiOXR_2^2$ ,  $(R_3^1SiO)_2XR_2^2$ ,  $(R_3^1SiO)_3XR_2^2$  und  $(R_3^1SiO)_4X$ ;  $X = Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $R^1 = CH_3, C_2H_5$ ;  $R^2 = CH_3, C_2H_5$  etc. Spezifische heterolytische Spaltungsreaktionen mit Lewis-Säuren oder nucleophilen Agentien sowie IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an solchen Heterosiloxanen haben gezeigt, daß der  $X-O$ -Bindung innerhalb der  $Si-O-X$ -Brücke in jedem Fall die größere Polarität und die geringeren  $\pi$ -Bindungsanteile zukommen. Vor allem die regelmäßigen Veränderungen der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten der NMR-Spektren beweisen eine gleichmäßige Zunahme dieser Polarisierung im Sinne von



in der Reihenfolge  $X = Si, Ge, Sn, Pb$ . Dieses Ergebnis widerspricht damit der Annahme alternierender Elektronegativitäten dieser Elemente [1]. Die NMR-Spektren waren durch die Anwesenheit der magnetisch aktiven Isotope  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{117}Sn$ ,  $^{119}Sn$  und  $^{207}Pb$  besonders reichhaltig.

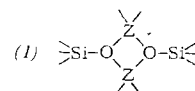
Heterosiloxane der dreiwertigen Elemente der 5. Gruppe vom Typ  $R_3^1SiOYR_2^2$  ( $Y = P, As, Sb$ ) mit freien Elektronenpaaren am Heteroatom sind sowohl gegen Hydrolyse als auch gegen

[\*] Außerdem vorgetragen am 13. Dezember 1963 vor der Marburger Chemischen Gesellschaft.

[1] Vgl. auch: H. Schmidbaur, Vortrag auf dem VII. Europ. Kongreß für Molekularspektroskopie, Budapest 1963, Abstract S. 86.

Oxydation sehr empfindlich und zählen zu den thermisch labilsten Substanzen der Heterosiloxan-Reihe. Derivate der gleichen, aber fünfbindigen Elemente ( $R_3^1SiOYR_2^2$  und  $(R_3^1SiO)_2YR_2^2$ ) sind dagegen (vor allem mit  $Y = Sb$ ) thermisch sehr stabil.

Heterosiloxane der Elemente der 3. Gruppe,  $R_3^1SiOZR_2^2$  ( $Z = Al, Ga$ ), mit Elektronenlücke am Heteroatom treten ausschließlich dimer auf. Die planaren viergliedrigen Ringsysteme



me (1) erweisen sich auf Grund einer in dieser Anordnung möglichen Stabilisierung als thermisch und chemisch verhältnismäßig widerstandsfähig.

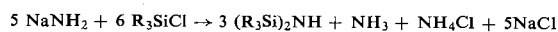
[VB 769]

## Synthesen mit N-metallierten Silicium-Stickstoff-Verbindungen

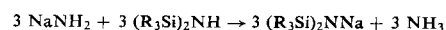
U. Wannagat, Graz (Österreich)

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 28. November 1963 und Marburg, am 29. November 1963

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid,  $NaN(SiR_3)_2$ , läßt sich unter besonderen Startbedingungen direkt aus  $NaNH_2$  und  $R_3SiCl$  ( $R = CH_3$ ) darstellen (nach 5–6 Tropfen  $R_3SiCl$  die gesamte Menge an  $NaNH_2$ /Benzol-Suspension in einem Schuß in den Reaktionskolben geben, nach 40 Tropfen  $R_3SiCl$  Rührer und Heizung einschalten). Die Reaktion kann auch so gelenkt werden, daß Hexamethyldisilazan,  $(R_3Si)_2NH$ , oder Tris-trimethylsilyl-amin,  $N(SiR_3)_3$ , in Ausbeuten von jeweils 80 % und mehr entstehen [1]. Dazu werden 8 Mol  $NaNH_2$  in Benzol vorgelegt und von 9 Mol  $R_3SiCl$  (nach dem oben beschriebenen Start) 6 Mol zugetropft, danach 30 min erhitzt:



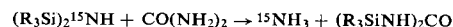
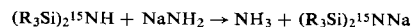
Beim mehrstündigen Erhitzen unter Rückfluß reagiert  $(R_3Si)_2NH$  weiter:



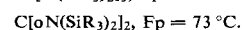
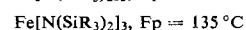
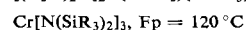
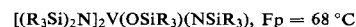
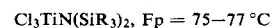
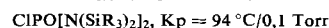
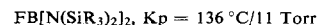
Gibt man zu diesem Ansatz den Rest  $R_3SiCl$  und kocht 2 bis 3 Std., so entsteht  $(R_3Si)_3N$ :



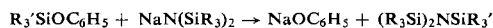
Hexamethyldisilazan reagiert mit  $NaNH_2$  und auch mit Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak, das nach Versuchen mit  $^{15}N$  einmal dem  $NaNH_2$ , zum andern dem  $(R_3Si)_2NH$  entstammt:



$NaN(SiR_3)_2$ ,  $Fp = 172^\circ C$ ,  $Kp = 202^\circ C/1-2$  Torr, kristallisiert hexagonal. Es zeigt in benzolischer Lösung und in der Schmelze bei  $200^\circ C$  praktisch keine Leitfähigkeit, wohl aber in flüssigem  $NH_3$ . Die Reaktionen von  $NaN(SiR_3)_2$  mit binären Halogeniden führen über die bisherigen Ergebnisse hinaus u. a. zu:

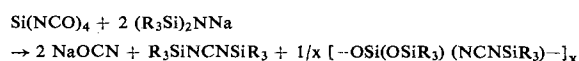


Mit Phenoxy-silanen bilden sich dreifach silylsubstituierte Amine:



[1] Erscheint demnächst ausführlich in Mh. Chem.

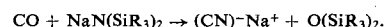
Siliciumtetracyanat wird in Carbodiimide und Polysiloxane übergeführt:



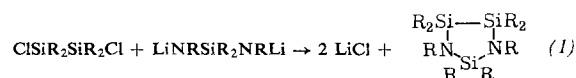
Die Darstellung eines Tricyanatosilylamins gelang nur über:



Kohlenmonoxyd wird unter Disiloxan-Abspaltung in Natriumcyanid umgewandelt:



Ein fünfgliedriger SiN-Ring ließ sich erstmalig nach:



aufbauen (1). Octamethyl-1.2.4-trisila-3.5-diaza-cyclopentan schmilzt bei  $-18^\circ\text{C}$  und siedet bei  $70^\circ\text{C}/13\text{Torr}$ .

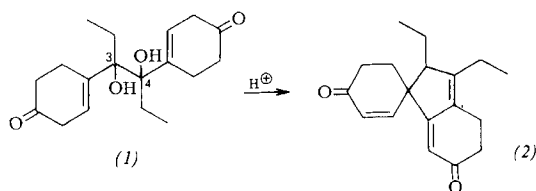
[VB 777]

## Untersuchungen an hochsubstituierten Glykolen

H. H. Inhoffen, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,  
am 13. Dezember 1963 in Tübingen

Aus 3.4-(p,p'-Dianisyl)-hexan-3.4-diol erhält man nach *Birch* einen Bis-enoläther, der durch milde Säurebehandlung in (1) übergeht. (1) liefert mit alkoholischer Schwefelsäure ein Gemisch, aus dem in 30-proz. Ausbeute ein Racemat mit der Summenformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  und dem  $\text{Fp} = 70-71^\circ\text{C}$  sowie den UV-Maxima:  $\lambda = 303\text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 19000$  sowie  $\lambda = 224\text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 14300$  abgetrennt werden konnte. Für diese Verbindung wurde die Struktur des Spiro-ketons (2) bewiesen.



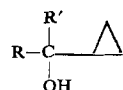
[VB 774]

## Untersuchungen an Cyclopropan-Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen,  
am 11. Dezember 1963 in Wuppertal-Elberfeld

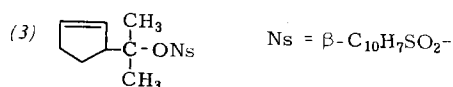
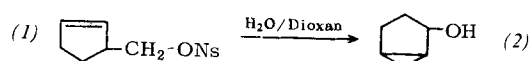
Wie schon früher gezeigt werden konnte, reagieren Cyclopropyl-carbinole der Struktur



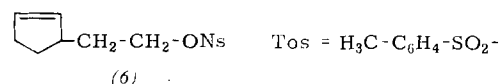
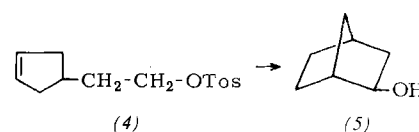
mit Säuren glatt unter Homoallyl-Umlagerung zu den Homoallyl-halogeniden. Sind zwei Cyclopropanringe im Molekül vorhanden, so erfolgt die Umlagerung nur unter Öffnung des substituierten Cyclopropanringes. Im Gegensatz dazu reagieren halogensubstituierte Cyclopropylcarbinole, z. B. Fluormethyl-cyclopropylcarbinol, nicht mehr unter normaler Homoallyl-Umlagerung. Diese Substanz, aus Cyclopropyldiazoketon über das Fluormethyl-cyclopropylketon leicht zugänglich, lagert sich mit Säuren unter Austausch des Fluors zu Cyclobutan-Verbindungen um.

Die Bildung von Cyclopropylcarbinyl-Verbindungen aus Homoallyl-Verbindungen wurde in mehreren Lösungsmitteln präparativ und kinetisch untersucht. In Lösungsmitteln geringer Nucleophilie bildet sich die Cyclopropylcarbinyl-Ver-

bindung praktisch quantitativ. Entscheidend für die Produktzusammensetzung bei Cyclisierungsreaktionen ist die Stabilität der isomeren Carbenium-Ionen: So bildet sich z. B. aus (1) zu 70 % (2), während (3) unter den gleichen Bedingungen nicht zu einer Cyclopropan-Verbindung isomerisiert.



(4) reagiert unter Solvolysenbedingungen zu (5) [1], während sich (6) nicht zu dem erwarteten 7-Norborneol umlagert.



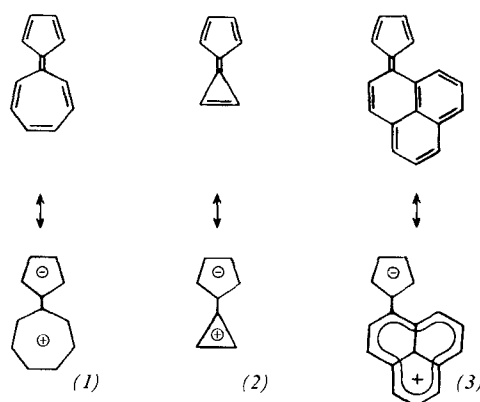
Im Zusammenhang mit der Bildung von (2) wurde die Methylenaddition an ungesättigte cyclische Alkohole durch Umsetzung mit  $\text{CH}_2\text{I}_2$  nach *Simmons* näher untersucht. Cyclopropan-Verbindungen bilden sich nur dann, wenn sich die OH-Gruppe in Allylstellung zur Doppelbindung befindet oder das Molekül eine Konformation einnehmen kann, in der die OH-Gruppe in räumliche Nähe zur Doppelbindung gelangt. [VB 779]

## Neuartige Polyene mit cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen

H. Prinzbach, Freiburg/Br.

GDCh-Ortsverband Ruhr, am 11. Dezember 1963  
in Mülheim/Ruhr

In den dipolaren Grenzformeln der Kohlenwasserstoffe Sesquifulvalen (1), Calicen (2) und Phenifulvalen (3) verknüpft die zentrale Einfachbindung jeweils zwei relativ stabile organische Ionen.



Während (1) nur in Lösung existiert, durch spektrophotometrische Daten und chemische Umsetzungen indes eindeutig bestimmbar ist, sind die im Fünfring vierfach phenyl-substituierten und die zweifach anellierte Derivate von (1) beständig. Einfachere Abkömmlinge lassen sich durch prototrope Umwandlung der Fulvene (4) gewinnen. Im Gegensatz zu den Befunden in der anellierten Reihe (4a) – es wird nur eine formale 1.5-Wasserstoffverschiebung zu (5a) beobachtet

[1] P. D. Bartlett u. S. Bank, J. Amer. chem. Soc. 83, 2591 (1961); R. G. Lawton, ibid. 83, 2399 (1961).