

kannten flüchtigen Hydride SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , GeH_4 , Ge_2H_6 , Ge_3H_8 und SiGeH_6 [8] sowie die bisher nicht dargestellten gemischten Hydride Si_2GeH_8 und SiGe_2H_8 bilden. Aus $\text{Ca}(\text{Ge},\text{Si})$ entstehen die gleichen Hydride und Si_4H_{10} .

Eingegangen am 20. Januar und 17. Februar 1964 [Z 663]

- [1] P. Royen u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 211, 412 (1933).
- [2] R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 (1935).
- [3] H. Stöhr u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 241, 305 (1939).
- [4] A. Weiß u. G. Rocktäschel, Z. anorg. allg. Chem. 307, 1 (1960).
- [5] P. Eckerlin, H. J. Meyer u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 281, 322 (1955).
- [6] P. Eckerlin u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 280, 321 (1955).
- [7] Wir danken Dr. W. Mosch, Institut für physikalische Chemie, für die massenspektroskopische Identifizierung der flüchtigen Hydride.
- [8] E. J. Spanier u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 2, 215 (1963): Darstellung aus SiH_4 und GeH_4 durch stille elektrische Entladung.

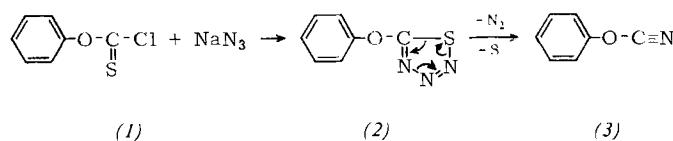
Cyansäurephenylester

Von Dr. D. Martin

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Bei Versuchen, Cyansäureester darzustellen, werden meist Cyanursäureester (Trimerisierungsprodukte) erhalten; so entstehen aus Halogencyanen und Alkaliphenoletaten Cyanursäureester oder Iminokohlensäureester. Lediglich aus Phenolen mit sperrigen ortho-Substituenten und Chlorcyan konnten substituierte Cyansäure-(2,6-di-tert.butyl)-phenylester erhalten werden, deren Trimerisierung sterisch gehindert ist [1].

Aussichtsreich erschien es, Cyansäureester als Spaltprodukte eines thermisch labilen Moleküls abzufangen, in dem die O-C-N-Gruppierung bereits vorgebildet ist. Bei der Umsetzung von Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid (1) mit Natriumazid in wäßriger-acetonischer Lösung bei -5 bis 0 °C, anschließendem Ausäthern und Einengen des Ätherextraktes bei 0 °C wurde 5-Phenoxy-1,2,3,4-thiatriazol (2) ($F_p = 33$ bis 34 °C, aus Methanol) erhalten. Durch Thermolyse von (2) in Benzol entsteht schon bei Zimmertemperatur in exothermer Reaktion der bisher vergeblich gesuchte Cyansäurephenylester (3) in 93 % Ausbeute als farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom $K_p = 74-75$ °C/10 Torr. Eine Trimerisierung findet unter diesen Bedingungen nicht statt.



Cyansäurephenylester lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure partiell zu Carbamidsäurephenylester und vollständig zu Phenol verseifen. Bei der Trimerisierung durch Erhitzen auf 200 °C entsteht Cyanursäuretriphenoxyester.

Das UV-Spektrum von (3) besitzt zwei Absorptionsbanden. Die langwelligere mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur und die kurzwelligere sind um 11 nm hypsochrom gegenüber den Phenylisocyanatbanden verschoben. Das IR-Spektrum von (3) zeigt der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe zuzuordnende Banden bei 2235 und 2280 cm^{-1} [2] und die Phenolätherschwingung bei 1190 cm^{-1} , die im Spektrum des Phenylisocyanats fehlt.

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 670]

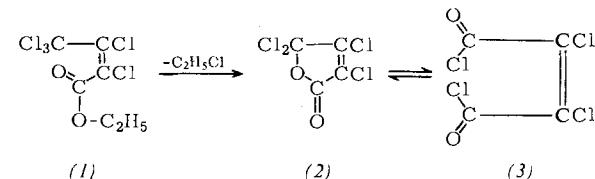
- [1] R. Stroh u. H. Gerber, Angew. Chem. 72, 1000 (1960).
- [2] H. Hoyer, Chem. Ber. 94, 1042 (1961).

Dichlormaleinsäure-dichlorid

Von Dr. Günther Maahs

Chemische Werke Hüls AG., Marl, Krs. Recklinghausen

Perchlorcrotonsäureäthylester (1) [1] zerfällt beim Sieden in Äthylchlorid und 3,4,5,5-Tetrachlor-2-oxodihydrofuran (2) [2], das sich in Dichlormaleinsäure-dichlorid (3), $K_p = 192-194$ °C, umwandelt. Man isoliert das Produkt durch Destillation. Die Ausbeute beträgt über 90 % bei 100-proz. Umsatz. Die Reaktion läuft, ähnlich der thermischen Spaltung von 1-Äthoxypentachlor-1,3-butadien [3], besonders glatt in Gegenwart von katalytischen Mengen ($\leq 0,01$ %) Eisen (Eisenpulver, Eisenoxyde, Fe-haltige Siedesteine) oder Eisenverbindungen ab.



Analog der bekannten thermischen Zersetzung von γ -Bromcarbonsäureestern [4] bildet sich intermedial vermutlich ein cyclisches Oniumchlorid.

Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 675]

- [1] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
- [2] E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 392, 245 (1912).
- [3] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963).
- [4] J. Weinstock, J. Amer. chem. Soc. 78, 4967 (1956).

Synthese und Kristallstruktur von Titan(III)-tetrametaphosphat und Titan(III)-polyphosphat

Von Priv.-Doz. Dr. F. Liebau und M. Sc. H. P. Williams

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

Wir erhielten bei Untersuchungen über Phosphate des dreiwertigen Titans zwei Phosphate der Zusammensetzung $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$. Metallisches Titan wurde in 85-proz. Phosphorsäure unter Sauerstoffausschluß gelöst und die Lösung bis zum Beginn einer Abscheidung erhitzt. Dabei entstanden Tetrameta- oder Polyphosphat, oft auch beide nebeneinander im gleichen Ansatz. Beim Erhitzen von metallischem Titan in geschmolzenem NH_4 (H_2PO_4), ebenfalls unter Ausschluß von Sauerstoff, bildete sich nur das Polyphosphat.

Titan(III)-tetrametaphosphat bildet unter den genannten Bedingungen leuchtend blaue tetraeder- und oktaederförmige Kristalle von maximal 1 mm Kantenlänge. Es erweist sich röntgenographisch (Guinier-, Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen) als isotyp mit dem kubischen Aluminiumtetrametaphosphat $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, dessen Kristallstruktur bekannt ist [1]. $\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ enthält also ringförmige Anionen aus vier PO_4 -Tetraedern. Die kristallographischen Daten von Titan- und Aluminium-tetrametaphosphat sind:

	a [Å]	Z	$\rho_{\text{r}\theta}$ [g/cm³]	Brechungsindex
$\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,82	4	2,84	1,584 ₅
$\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,71	4	2,64	1,545 [2]

Titan(III)-polyphosphat wurde in unregelmäßigen, länglichen Kristallen von purpurblauer Farbe und etwa 0,5 mm maximaler Länge erhalten. Röntgenpulverdiagramme ergaben, daß dieses Phosphat isotyp ist mit den monoklinen Polyphosphaten $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ [3], $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ [3] und $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ [4]. Es ist also ein Polyphosphat der Formel $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ mit kettenförmigen $(\text{PO}_3)_n^{3-n}$ -Anionen. Die aus Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ermittelten Abmessungen der Elementarzelle und die optischen Daten sind, verglichen mit denen des Molybdänpolyphosphats: