

Unter Annahme von (5) als Zwischenstufe kann sich die Reaktion bei Stufe (1) oder (5) verzweigen. In jedem Fall erfordert die Bildung von (4) eine größere Ladungstrennung als die von (2) und ist deswegen im polaren Lösungsmittel bevorzugt.

Bei der Pyrolyse von (1) sollte Dimethoxycarben (6) entstehen, dessen Angriff auf (5) zur Bildung von Tetramethoxyäthylen (3) führt. Das Auftreten von (6) wird dadurch gestützt, daß bei der Pyrolyse unter Sauerstoff-Zutritt Dimethylcarbonat gebildet wird. Die Pyrolyse in Gegenwart von Schwefel führt zur völligen Unterdrückung der Tetramethoxyäthylen-Bildung; man erhält vielmehr eine äquivalente Menge O,O'-Dimethyl-thiocarbonat. Es ist anzunehmen, daß sowohl der elektrophile Schwefel wie auch der elektrophile Sauerstoff das nucleophile Carben (6) und nicht das Carbonium(Oxonium)-Ion (5) angreifen.

Die Assoziation von Methyl-, Äthyl- und n-Propylamin (nach Dampfdruckmessungen)

H. Wolff, A. Höpfner (Vortr.) und Helga-Maria Höpfner, Heidelberg

An den binären Systemen Methylamin/n-Butan, Methylamin/n-Hexan, Methylamin/n-Nonan, Äthylamin/n-Butan, Äthylamin/n-Hexan und n-Propylamin/n-Hexan wurden zwischen +20 und -55 °C die Dampfdruckisothermen mit einer statischen Methode gemessen. Aus den nach Barker berechneten Aktivitätskoeffizienten konnten mit einer auf *Priogine* zurückgehenden Theorie die Assoziationsgleichgewichte berechnet werden.

Die nach

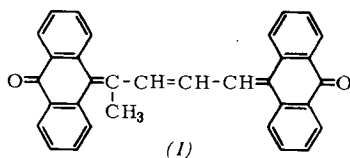
$$K_{(n-1), n} = \frac{x_{A_n}}{x_{A_{n-1}} \cdot x_{A_1}} \quad [^*]$$

definierten Assoziationskonstanten K sind nicht konstant, sondern steigen in der Reihe $K_{1,2} < K_{2,3} < K_{3,4}$ von Stufe zu Stufe etwa um den Faktor 1,6 an. Die Abnahme der Assoziation bei den höheren Aminen drückt sich in der Abnahme der Assoziationskonstanten in der Reihe Methylamin > Äthylamin > n-Propylamin aus. Die Assoziationsenergien stimmen bei allen untersuchten Aminen und für alle Stufen annähernd überein und betragen rund 2 kcal/Mol, sind also wesentlich kleiner als die der Alkohole mit 4 bis 6 kcal/Mol. Für die Solvatationsenergien wurden, unabhängig vom Lösungsmittel, bei Methylamin 3,4, bei Äthylamin 4,5 und bei n-Propylamin 5,7 kcal/Mol gefunden.

Konstitution und Bildungsweise des Farbstoffs aus Glucose und Anthron

H. Hörmann, München

Erwärmt man Glucose und Anthron in 70-proz. H₂SO₄ auf 100 °C, dann entsteht eine blaugrüne Färbung. Die Reaktion hat große Bedeutung für die quantitative colorimetrische Bestimmung von Hexosen. Aus dem Farbstoffgemisch wurde die Hauptkomponente säulenchromatographisch in reiner Form gewonnen und ihre Struktur aus UV-, IR- und NMR-Spektren als 1,4-Dianthronylidene-trans-2-penten (1) abgeleitet.



[*] x_A = Molenbrüche der Partner im Assoziationsgleichgewicht $A_{n-1} + A_1 \rightleftharpoons A_n$ (A = Amin)

Über die Bildungsweise des Farbstoffs gibt ein Aldehyd Aufschluß, der nach Erwärmen von Glucose in einem Gemisch aus 70-proz. Schwefelsäure und Eisessig isoliert wurde. Er läßt sich mit Anthron/Schwefelsäure bereits in der Kälte in den Farbstoff (1) überführen, ist also eine Vorstufe von (1). Seine Konstitution wurde vornehmlich an Hand des NMR-Spektrums als CH₃-CO-CH=CH-CO-CHO (2) festgelegt. Seine Bildung kann durch eine säurekatalysierte Umlagerung von Hydroxymethylfurfurol, dem primären Reaktionsprodukt von Hexosen in Säure, erklärt werden. Der Aldehyd (2) gibt auch positive Farbreaktionen mit anderen Zuckerreagentien, z. B. die Orcinreaktion, die Reaktion mit Resorcin/Thioharnstoff nach Roe, mit Carbazol in 85-proz. Schwefelsäure und die Molisch-Reaktion.

Untersuchungen über ein Lithiumwolframat der Bruttoformel 7 Li₂WO₄·4 H₂O

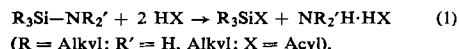
A. Hüllen, Berlin

Bei der Darstellung von Li₂WO₄ aus Lithiumparawolframat fand Ressel [54] neben der wasserfreien Verbindung ein Kristallpulver, dem er die Formel Li₂WO₄·0,5 H₂O zuschrieb. Es erwies sich später als identisch mit dem von Rosenheim [55] angegebenen 4 Li₂WO₄·3 H₂O. Differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen Ressels ergaben, daß die Wasserabgabe erst bei ca. 200 °C merklich einsetzt und der Hauptanteil bei ca. 500 °C abgegeben wird, obwohl das von uns aufgenommene IR-Spektrum auf das Vorhandensein von Kristallwasser schließen läßt. Aus der röntgenographischen Strukturanalyse folgt die Raumgruppe T_d² mit der Gitterkonstante 8,320 [Å] und dem Inhalt der Elementarzelle 3 Li₂WO₄·Li₇[LiW₄O₁₆]·4 H₂O. Die WO₄²⁻-Gruppen liegen in den Kantennitten, die WO₆-Oktaeder des tetrameren Komplexes tetraedrisch um ein Li⁺ in [1/2, 1/2, 1/2]. Dieses weist, wie auch alle anderen Li⁺, vierfache Sauerstoffkoordination auf. Das Kristallwasser ist derart von Li⁺ und dem Sauerstoff der Wolframatgruppen umgeben, daß es nur durch Freilegung an den Spaltflächen oder infolge Umwandlung der Verbindung in das wasserfreie Li₂WO₄ durch Tempern abgegeben werden kann. Die Entwässerungskurve zeigt daher einen von der Kristallitgröße abhängigen Teil, an den sich die Umwandlungskurve unmittelbar anschließt. Diese wird mit längerer Temperungsdauer zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

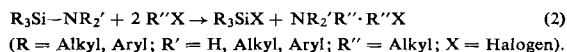
Nucleophile Substitutionen an Silylaminen

J. Hundek, München

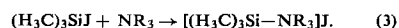
An Silicium gebundene Aminogruppen NR₂' können mit Säuren HX durch Acylreste X substituiert werden [56], z. B. nach Gl. (1):



Analog lassen sich Silylamine mit Alkylhalogeniden R''X, speziell mit Alkyljodiden, gemäß Gl. (2) umsetzen:



Die bei den Reaktionen gemäß Gl. (1) und Gl. (2) primär zu erwartenden Silylammonium-Derivate, etwa [R₃Si(NR₂'R'')] X, konnten nicht isoliert werden. Sie entstehen jedoch aus tertiären Aminen NR₃ und Jodsilanen, beispielsweise (H₃C)₃SiJ [57]:



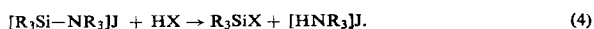
[54] H. Ressel, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.

[55] A. Rosenheim u. W. Reglin, Z. anorg. allg. Chem. 120, 115 (1922).

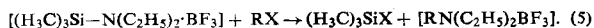
[56] J. Hundek, Dissertation, Universität München, 1961.

[57] L. Kreuzbichler, Diplomarbeit, Universität München, 1959, S. 25.

Addukte dieser Art reagierten erwartungsgemäß mit proton-aktiven Substanzen HX wie Schwefelwasserstoff (X = SH), oder mit Alkylhalogeniden RX nach Gl. (4):



In gleicher Weise reagierte ein Addukt von Diäthyl-trimethylsilylamin und BF₃:



Über die Beständigkeit von Nickel-Vanadin-Spinellen

B. Reuter, W. Laqua und J. Jaskowsky (Vortr.), Berlin

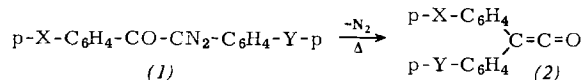
Der Spinell NiV₂O₄ mit Nickel-Ionen auf Tetraederplätzen konnte nicht dargestellt werden. Das Produkt der Festkörperreaktion zwischen NiO und V₂O₃ enthält neben nicht umgesetztem NiO metallisches Ni und V₂O_{3+δ}. Die Stabilisierung des Ni²⁺-Ions im oktaedrischen Kristallfeld dagegen reicht aus, um die Bildung von Spinellphasen aus NiO und V₂O₃ enthaltenden Oxydgemischen zu ermöglichen, so daß die phasenreinen Spinelle MgNi_xV_{2-x}O₄ und CoNi_xV_{2-x}O₄ in den Bereichen 0 < x < 0,5 bzw. 0 < x < 0,8 dargestellt werden konnten. In beiden Systemen nehmen die Gitterkonstanten linear mit x ab. Für das System MgNi_xV_{2-x}O₄ wurde röntgenographisch nachgewiesen, daß die Ni²⁺-Ionen die Oktaederplätze des Spinellgitters besetzen.

Beide Spinell-Typen sind elektronische Halbleiter. Wie im System Mg_{1-x}V_{2-x}O₄ besitzt der spezifische Widerstand ein Minimum in der Nähe von x = 1/6 (ρ ≈ 1 bzw. 0,5 Ω·cm). Während die Thermokraft im System MgNi_xV_{2-x}O₄ im gesamten Homogenitätsbereich der Spinellphase auf p-Leitung hinweist und sich durch eine einfache Funktion der V⁴⁺-Ionenkonzentration beschreiben läßt, besteht im System CoNi_xV_{2-x}O₄ ein Übergang von p- zur n-Leitung; ein einfacher Zusammenhang zwischen der Thermokraft und der V⁴⁺-Ionenkonzentration läßt sich nicht finden. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde für MgNi_xV_{2-x}O₄ zwischen Zimmertemperatur und 500 °C gemessen. Je nach Zusammensetzung beobachtet man um 180 °C eine nur sehr langsam ausheilende Unstetigkeit im Temperaturverlauf des Widerstandes; ein Hinweis auf eine kristallographische Umwandlung, über die noch nichts Näheres bekannt ist. Ober- und unterhalb des Umwandlungsbereiches lassen sich – bei Zugrundelegen eines einfachen Sprungmechanismus der Leitfähigkeit – Aktivierungsenergien für die Defektelektronen-Beweglichkeiten berechnen. Die Aktivierungsenergie durchläuft, ebenso wie der Widerstand, etwa bei x = 1/6 ein Minimum und beträgt dort 0,13 eV.

Über neue Diarylketene und ihre Autoxydation

E. F. Jenny (Vortr.), H. Droescher und A. Melzer, Freiburg/Brsg.

Drei neue Ketene, Di-p-anisyl- (2a), Di-p-nitrophenyl- (2b) und p-Anisyl-p-nitrophenyl-keten (2c) wurden aus Diazoketonen in Lösung dargestellt.



(a): X = Y = OCH₃; (b) X = Y = NO₂; (c) X = OCH₃; Y = NO₂

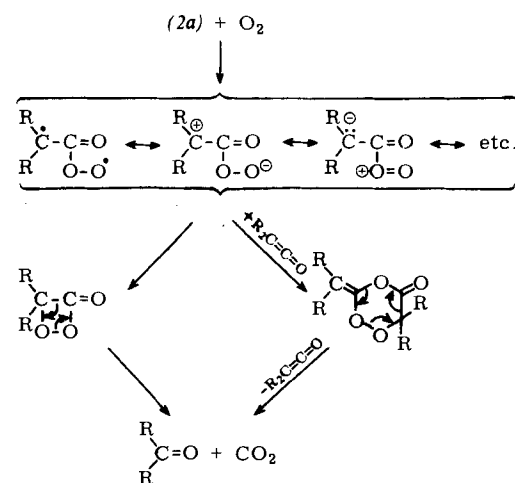
Bis jetzt konnte nur (2b) kristallin isoliert werden. (2a) ist gegenüber Sauerstoff, (2b) gegenüber nucleophilen Reagentien wesentlich reaktionsfreudiger als das unsubstituierte Diarylketen.

Die Kinetik der thermischen Wolffschen Umlagerung von den Diazoketonen (1a), (1b), (1c) und (1d): (X=Y=H) in Äthylenchlorid wurde bestimmt. Die Reaktion verläuft durchwegs nach 1. Ordnung und weist die folgenden Aktivierungsparameter auf:

	≈ k ₁ rel.	ΔH [‡] [kcal/Mol]	ΔS [‡] [cal/Grad·Mol]
(1d)	50	23,8	-2,0
(1a)	2000	20,3	-6,7
(1b)	2	28,0	4,6
(1c)	1	28,5	4,5

Diese Werte bilden eine isokinetische Gerade. Da (1b) und (1c) thermisch etwa gleich stabil sind, vermuten wir, daß sich selbst das „gemischte“, für eine synchron ablaufende Wolffsche Umlagerung geeignet substituierte Diazoketon (X = OCH₃ begünstigt die Wanderung; Y = NO₂ erschwert die Carben-Bildung) über ein Ketocarben als Zwischenstufe in das Keten verwandelt. Die Richtigkeit dieser Annahme soll durch die Ergebnisse weiterer kinetischer Untersuchungen bestätigt werden.

Das in Benzol in situ dargestellte Dianisylketen (2a) liefert mit Sauerstoff 4,4'-Dimethoxybenzophenon und CO₂ im Molverhältnis 1:1, wobei deren Ausbeute mit zunehmender Verdünnung auf Kosten der Copolymeren stark ansteigt. Die Oxydation von (2a) mit markiertem Sauerstoff ergibt markiertes 4,4'-Dimethoxybenzophenon und markiertes Kohlendioxyd. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die Autoxydation von (2a) zumindest bei hoher Verdünnung nicht über Copolymere, sondern über ein vier- und/oder sechsgliedriges ringförmiges Peroxyd nach Schema 1 verläuft.



Schema 1. Oxydation des Di-p-anisylketens (2a).

Aus der ¹⁸O-Verteilung in den Oxydationsprodukten sowie dem Einfluß der verschiedenen p-Substituenten auf die Oxydationsgeschwindigkeit soll der Mechanismus dieser Reaktion abgeleitet werden.

Quasiaromatische Isologe von Triphenylmethan-Farbstoffen

Ch. Jutz (Vortr.), H. Amschler und F. Voithenleitner, München

Heptafulven (1) und Fulven (2) können mit ihnen verknüpfte Carbonium-Ionen bzw. Carbanionen durch die Bildung aromatischer π-Elektronen-Sextette stabilisieren:

