

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

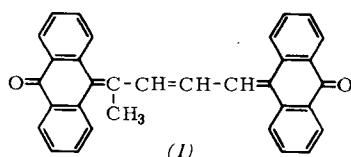
$$K_{(n-1), n} = \frac{x_{A_n}}{x_{A_{n-1}} \cdot x_{A_1}} \quad [*]$$

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 Solvationsenergien 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

Erwärmte man Glucose und Anthron in 70-proz.  $H_2SO_4$  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  $A_{n-1} \cdot A_1 \rightleftharpoons A_n$  ( $A$  = 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  $CH_3-CO-CH=CH-CO-CHO$  (2) festgelegt. Seine Bildung kann durch eine säurekatalysierte Umlagerung von Hydroxymethylfurrol, 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 $Li_2WO_4 \cdot 4 H_2O$

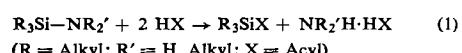
A. Hüllen, Berlin

Bei der Darstellung von  $Li_2WO_4$  aus Lithiumparawolframat fand Ressel [54] neben der wasserfreien Verbindung ein Kristallpulver, dem er die Formel  $Li_2WO_4 \cdot 0,5 H_2O$  zuschrieb. Es erwies sich später als identisch mit dem von Rosenheim [55] angegebenen  $4 Li_2WO_4 \cdot 3 H_2O$ . 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  $T_d^1$  mit der Gitterkonstante 8,320 Å und dem Inhalt der Elementarzelle 3  $Li_2WO_4 \cdot Li_7[LiW_4O_16] \cdot 4 H_2O$ . Die  $WO_4^{2-}$ -Gruppen liegen in den Kantenmitten, die  $WO_6$ -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  $Li_2WO_4$  durch Tempern abgegeben werden kann. Die Entwässerungskurve zeigt daher einen von der Kristallgröße abhängigen Teil, an den sich die Umwandlungskurve unmittelbar anschließt. Diese wird mit langer Temperungsdauer zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

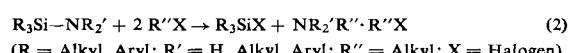
### Nucleophile Substitutionen an Silylaminen

J. Hundeck, München

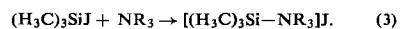
An Silicium gebundene Aminogruppen  $NR_2'$  können mit Säuren  $HX$  durch Acylreste  $X$  substituiert werden [56], z. B. nach Gl. (1):



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 Silyl ammonium-Derivate, etwa  $[R_3Si(NR_2'R'')]X$ , konnten nicht isoliert werden. Sie entstehen jedoch aus tertiären Aminen  $NR_3$  und Jodsilanen, beispielsweise  $(H_3C)_3SiJ$  [57]:



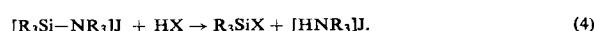
[54] H. Ressel, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.

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

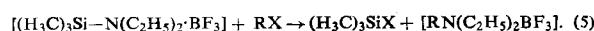
[56] J. Hundeck, Dissertation, Universität München, 1961.

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

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



In gleicher Weise reagierte ein Addukt von Diäthyl-trimethylsilylamin und  $\text{BF}_3$ :



## Über die Beständigkeit von Nickel-Vanadin-Spinellen

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

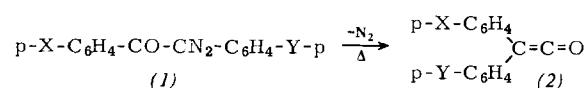
Der Spinell  $\text{NiV}_2\text{O}_4$  mit Nickel-Ionen auf Tetraederplätzen konnte nicht dargestellt werden. Das Produkt der Festkörperreaktion zwischen  $\text{NiO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  enthält neben nicht umgesetztem  $\text{NiO}$  metallisches Ni und  $\text{V}_2\text{O}_{3+8}$ . Die Stabilisierung des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions im oktaedrischen Kristallfeld dagegen reicht aus, um die Bildung von Spinellphasen aus  $\text{NiO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  enthaltenden Oxydgemischen zu ermöglichen, so daß die phasenreinen Spinelle  $\text{MgNi}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  und  $\text{CoNi}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  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  $\text{MgNi}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  wurde röntgenographisch nachgewiesen, daß die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen die Oktaederplätze des Spinellgitters besetzen.

Beide Spinell-Typen sind elektronische Halbleiter. Wie im System  $\text{Mg}_{1+x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  besitzt der spezifische Widerstand ein Minimum in der Nähe von  $x = 1/6$  ( $\rho \approx 1$  bzw.  $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Während die Thermokraft im System  $\text{MgNi}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  im gesamten Homogenitätsbereich der Spinellphase auf p-Leitung hinweist und sich durch eine einfache Funktion der  $\text{V}^{4+}$ -Ionenkonzentration beschreiben läßt, besteht im System  $\text{CoNi}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  ein Übergang von p- zur n-Leitung; ein einfacher Zusammenhang zwischen der Thermokraft und der  $\text{V}^{4+}$ -Ionenkonzentration läßt sich nicht finden. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde für  $\text{MgNi}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  zwischen Zimmertemperatur und  $500^\circ\text{C}$  gemessen. Je nach Zusammensetzung beobachtet man um  $180^\circ\text{C}$  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  $0,13 \text{ eV}$ .

## Über neue Diarylketene und ihre Autoxydation

E. F. Jenny (Vortr.), H. Droscher 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 =  $\text{OCH}_3$ ; (b) X = Y =  $\text{NO}_2$ ; (c) X =  $\text{OCH}_3$ ; Y =  $\text{NO}_2$

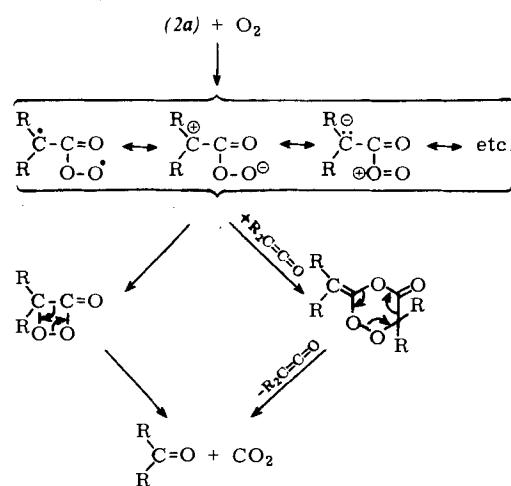
Bis jetzt konnte nur (2b) kristallin isoliert werden. (2a) ist gegenüber Sauerstoff, (2b) gegenüber nucleophilen Reagenzien wesentlich reaktionsfreudiger als das unsubstituierte Diphenylketen.

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

	$\approx k_1 \text{ rel.}$	$\Delta H^\ddagger \text{ [kcal/Mol]}$	$\Delta S^\ddagger \text{ [cal/Grad \cdot Mol]}$
(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 =  $\text{OCH}_3$  begünstigt die Wanderung; Y =  $\text{NO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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 Kohlenstoffdioxid. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die Autoxydation von (2a) zumindest bei hoher Verdünnung nicht über Copolymeren, sondern über ein vier- und/oder sechsgliedriges ringsförmiges Peroxyd nach Schema 1 verläuft.



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

Aus der  $^{18}\text{O}$ -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  $\pi$ -Elektronen-Sextette stabilisieren:

