

mens zeigen, daß ein Molekül und seine unmittelbaren Nachbarn in den meisten Fällen parallel gerichtet sein müssen, da der freie Raum viel zu klein ist, als daß eine statistische Anordnung benachbarter Molekülachsen möglich wäre [17, 18]. Transporteigenschaften müssen nicht unbedingt nennenswerte Anomalien infolge der Vorerstarrung zeigen; vielfach beobachtet man über einen weiten Temperaturbereich bis herab zu T_f recht genau eine Gleichung vom Arrhenius-Typ [33]. Wenn jedoch die Abstoßungssphären deutlich konkav Stellen haben, wie etwa beim o-Terphenyl oder beim 1,3,5-Tri- α -naphthylbenzol, so beobachtet man bei der Annäherung an T_f und darunter deutlich erhöhte Viscositäten. Es ist sehr schwierig, solche Schmelzen zum Kristallisieren zu bringen; gewöhnlich gehen sie in organische Gläser über, wenn man sie genügend kühlt [19, 34].

Als Arbeitshypothese können die „zusätzlichen“ Viscositäten (bezogen auf die Arrhenius-Gleichung; d.h. die

[33] Die Gleichung hat die Form $\ln \eta_{\text{ideal}} = A + B/T$.

[34] E. McLaughlin u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 54, 1804 (1958).

Schmelze wird bei hoher Temperatur als freie Flüssigkeit betrachtet und als Bezugssystem verwendet) und andere Überschußgrößen so interpretiert werden, daß reversibel gebildete Cluster konfigurative Umordnungen, die auf einem Sprungmechanismus beruhen, verhindern.

Eingegangen am 27. Juli 1964 [A 425]

Berichtigung

Im Aufsatz „Die Struktur der Zuckerphenylosazone“ von L. Mester, Angew. Chem. 77, 580 (1965), muß auf Seite 587 die Legende zu Abb. 8 richtig lauten:

Abb. 8. Hochauflöstes NMR-Spektrum (100 Hz) von Tetra-O-acetyl-D-galaktose-phenylosazon in Deuteriochloroform. – (A) Entkopplung des C(1)-Protons bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des nicht-chelatisierten NH-Protons (Signal bei 8,00 ppm). – (B) Entkopplung des C(1)-Protons bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des chelatisierten Protons (Signal bei 12,34 ppm). – Innerer Standard: Tetramethylsilan.

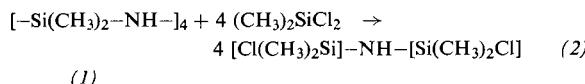
ZUSCHRIFTEN

Synthese von N,N'-Bis-(chlordimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan [1]

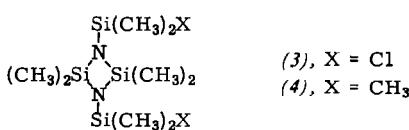
Von Dr. P. Geymayer und Prof. Dr. E. G. Rochow

Department of Chemistry,
Harvard University, Cambridge, Mass. (USA)

1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (2) [2, 3], bisher nur in unbefriedigender Ausbeute darstellbar, läßt sich bequem in Ausbeuten von 80 % durch Erhitzen von Octamethylcyclotetrasilazan (1) mit einem Überschuß an Dimethylchlorosilan unter Rückfluß darstellen (Molverhältnis 1:5, 24 Std.). Das Produkt (2) wird anschließend abdestilliert.



Die Verbindung reagiert mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid [4] unter Substitution eines oder beider Chloratome. Die Produkte sind jedoch nicht beständig, sondern zerfallen schon bei Zimmertemperatur zu Hexamethylsilazan und N,N'-Bis-(chlordimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (3) bzw. das N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (4) [5].



Durch langsames Zutropfen einer ätherischen Lösung von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid zu einer gut gerührten Lösung von (1) in Petroläther bei Zimmertemperatur (Molverhältnis der Komponenten 1:1) kann (3) in Ausbeuten von ca. 70 % erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in farblosen, schönen Kristallen ($\text{Fp} = 70^\circ\text{C}$), die sich durch Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation ($55^\circ\text{C}/0,03$ Torr) reinigen lassen. Das NMR-Spektrum einer 20-proz. Lösung von (3) in CCl_4 zeigt nur ein scharfes Protonensignal ($\delta = 0,33$ ppm). In Benzol treten jedoch zwei

Signale auf. Vermutlich haben beide in (3) vorhandenen Protonarten in CCl_4 zufällig die gleiche chemische Verschiebung. Die Struktur von (3) wurde weiter durch Elementaranalyse, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum und Massenspektrogramm belegt. Die Verbindung (3) erscheint uns als Ausgangsmaterial zur Synthese von Polymeren mit Cyclodisilazanstruktur geeignet.

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 953]

[1] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Washington, D. C., gefördert.

[2] H. Kriegsmann u. G. Engelhardt, Z. anorg. allg. Chem. 310, 100, 320. (1961).

[3] U. Wannagat, P. Geymayer u. E. Bogusch, Mh. Chem. 95, 801 (1964).

[4] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[5] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkanphosphonsäure-ester und davon abgeleitete Polycarbonate

Von Dr. M. I. Iliopoulos [*] und Dipl.-Chem. H. Wieder

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Zur Darstellung von 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-dialkylestern (3) kondensierten wir das Addukt aus Bortrifluorid und dem Phenol (1) mit 1-Oxoalkanphosphonsäure-dialkylestern (2) im Molverhältnis 3:1 bis 6:1 unter Kühlung (Reakt.-Temp.: 30–40 °C). Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn unter denselben Bedingungen in die Mischung aus (1) und (2) Bortrifluorid eingeleitet wird. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit Eisessig verdünnt und in Wasser gegossen. Das kristalline Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Verwendet man Schwefelsäure oder Salzsäure statt BF_3 , so wird der 1-Oxoalkanphosphonsäure-dialkylester in die Carbonsäure und Dialkylphosphit gespalten. Mit Polyphosphorsäure erfolgt keine Kondensation.