

Für die Existenz diskreter, stabiler Phasen — wie sie z. B. im System $\text{PrO}_{1,50}$ – $\text{PrO}_{2,0}$ nachgewiesen wurden^[6] — ergaben sich auch aus Diffraktometeraufnahmen bisher keine Anhaltspunkte.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 261]

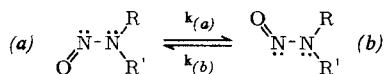
- [1] Die Werte wurden durch Extrapolation gegen $\cos^2\Theta$ gewonnen (Kameradurchmesser 57,3 mm, asymmetrische Filmlage).
 [2] Das Beugungsdiagramm dieses Nitrids zeigte neben den Linien des $\text{UN}_{1,50}$ einige schwache Linien des UN.
 [3] Dieses Nitrid erhielten wir bei fünfständigem Abbau im H_2 -Strom bei 500 °C.
 [4] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson u. R. A. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 70, 99 (1948).
 [5] Näheres über den Übergang vom Mn_2O_3 -Typ in den CaF_2 -Typ siehe bei G. Brauer u. H. Gradinger, Z. anorg. allg. Chem. 276, 209 (1954).
 [6] Vgl. z. B. B. G. Hyde, E. E. Garver, U. E. Kuntz u. L. Eyring, J. phys. Chem. 69, 1667 (1965); J. M. Honig, A. F. Clifford u. P. A. Faeth, Inorg. Chem. 2, 791 (1963); L. Eyring u. N. C. Baenziger, J. appl. Phys. 33, 428 (1962).

Trennung der Konformationsisomeren eines Nitrosamins

Von Dr. A. Mannschreck, cand. chem. H. Münsch und Anne Mattheus

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die ebenen Konformationen (a) und (b) der Nitrosamine sind durch Mesomerie begünstigt. Sind R und R' verschieden, so können Konformationsisomere auftreten, die lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen wurden^[1]. Zur Umorientierung der Nitrosogruppe in (1) ist eine Freie Enthalpie der Aktivierung von ungefähr 23 kcal/mol nötig^[2]. Dies entspricht dem Grenzwert von ΔG^\ddagger , oberhalb dessen (a) und (b) in Lösung bei Raumtemperatur stabil sein sollten^[3].



- (1), R = R': CH_3
 (2), R: $\text{CH}_2\text{--C}_6\text{H}_5$, R': 2,6– $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$
 (3), R: $\text{CH}_2\text{--C}_6\text{H}_5$, R': $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Eine Trennung der Isomeren gelang uns bei (2) durch zweimalige präparative Dünnschichtchromatographie bei 6 °C an Kieselgel (Merck HF₂₅₄) mit Benzol als Laufmittel. Das Gemisch von (2a) und (2b), Fp = 57–80 °C, stellten wir durch Nitrosieren von N-Benzyl-2,6-dimethylanilin her.

Die Isomeren in CCl_4 wurden durch ihre ¹H–NMR-Spektren identifiziert:

	$\tau(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_3)$	R _F	Fp (°C)
(2a)	4,59	8,36	0,4	62–63,5
(2b)	5,09	8,11	0,6	86,5–88

Mit Nitrosamin-Strukturen sind auch die UV- und IR-Spektren vereinbar, die sich bei beiden Verbindungen nur wenig unterscheiden. Die Elementaranalysen und Molekulargewichte entsprechen Formel (2). Im kristallinen Zustand sind die Substanzen stabil. In CCl_4 stellt sich bei 36,5 °C, ausgehend von (2a) oder (2b), mit einer Halbwertszeit von 86 min ein Gleichgewicht (37,5 % (2a)) ein. Hieraus erhält man die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(2a)} = 8,6 \cdot 10^{-5}$ und $k_{(2b)} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ sowie $\Delta G^\ddagger_{(2a)} = (23,9 \pm 0,2)$ und $\Delta G^\ddagger_{(2b)} = (24,2 \pm 0,2) \text{ kcal/mol}$.

(3a) läßt sich durch Kristallisation auf 75 %, (3b) auf etwa 94 % anreichern^[4]. Die völlige Trennung wurde hier und bei

einigen ähnlichen Nitrosaminen noch nicht erreicht, weil die Äquilibrierung gegenüber (2) etwas erleichtert ist: $\Delta G^\ddagger_{(3a)} = 22,3$ und $\Delta G^\ddagger_{(3b)} = 23,2 \text{ kcal/mol}$. Der Vergleich dieser Werte mit denen für (2) zeigt, daß die sperrige 2,6-Dimethylphenylgruppe wenig zur konformativen Stabilität von (2a) und (2b) beiträgt.

Die Anreicherung von Rotationsisomeren, die durch partielle Doppelbindungen stabilisiert sind, gelang bisher nur bei einem Thioformamid^[5], bei Mesitylencarbonsäureamiden^[6] und bei 2,6-Dimethylphenylformamiden^[7]; einige rotationsisomere Mesitylenthioarbonsäureamide^[4] wurden vollständig getrennt. Es ist nicht sicher, daß sich auch Nitrosamine durch innere Rotation ineinander umwandeln, da eine Inversion am Nitroso-Stickstoffatom ebenfalls möglich ist.

Eingegangen am 13. Juni 1966 [Z 268]

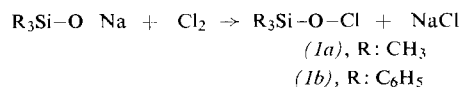
- [1] H. W. Brown u. D. P. Hollis, J. molecular Spectroscopy 13, 305 (1964); G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964).
 [2] C. E. Looney, W. D. Phillips u. E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. 79, 6136 (1957); W. D. Phillips, C. E. Looney u. C. P. Spaeth, J. molecular Spectroscopy 1, 35 (1957).
 [3] Vgl. H. Eyring, J. chem. Physics 3, 107 (1935).
 [4] A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).
 [5] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963).
 [6] A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1965, 1341.
 [7] T. H. Siddall III, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 155 (1965); A. Mannschreck u. A. Mattheus, unveröffentlichte Ergebnisse.

Triorganosilyl-hypochlorite

Von Dr. J. Dahlmann, Prof. Dr. A. Rieche und cand. chem. L. Austenat

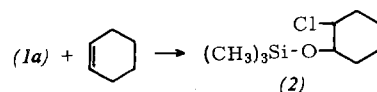
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Nach Berry sollen bei der Einwirkung von Chlor auf Natrium-triorganosilanolate Bis-triorganosilyl-peroxide gebildet werden^[1]. Die Nachprüfung ergab, daß nicht Silylperoxide, sondern die bisher unbekannten Triorganosilyl-hypochlorite entstehen. Durch Umsatz von Natrium-trimethylsilanolat bei –5 bis 0 °C und von Natrium-triphenylsilanolat bei –20 °C mit der berechneten Menge Chlor in trockenem CCl_4 konnte Trimethyl- (1a) bzw. Triphenylsilyl-hypochlorit (1b) mit über 80-proz. Ausbeute gewonnen werden.



Die CCl_4 -Lösung von (1a) zeigt eine für die Hypochloritgruppe charakteristische scharfe UV-Absorptionsbande bei 260 m μ , die bei (1b) von der breiten, strukturierten Absorptionsbande der Phenylgruppen überdeckt wird.

(1a) und (1b) konnten bisher nicht rein isoliert werden, da sie sich bereits in Lösung im Dunkeln bei 0 °C unter Chlorierung der organischen Reste am Silicium zersetzen und allgemein stark chlorierend wirken. An Olefine addieren sich (1a) und (1b) elektrophil. Aus (1a) und Cyclohexen (Molverh. 1:1) erhält man in siedendem CCl_4 unter Zusatz katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure 1-Chlor-2-trimethylsiloxy-cyclohexan (2) (Ausb. ca. 15 %), das auch aus Cyclohexen-oxid und Trimethyl-chlorsilan entsteht^[2]. Wesentlich



bessere Ausbeuten an (2) werden erhalten, wenn 1 Mol Trimethylsilanol zugesetzt wird. In Gegenwart von Methanol reagiert (1a) mit Olefinen analog dem tert.-Butylhypochlo-