

können vier verschiedene Carbonylferrat-Anionen entstehen, gemäß $n \text{ Fe}^0 \rightarrow [\text{Fe}_{n-1}]^{2-} + \text{Fe}^{2+}$, z. B. $12 \text{ Fe}(\text{CO})_5$ oder $4 \text{ Fe}_3(\text{CO})_{12} + 18 \text{ B} \rightarrow 3 [\text{FeB}_6] [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}] + 27$ oder 15 CO (Bruttagl.). Tabelle 1 enthält die hierbei beobachteten ein- und mehrkernigen Carbonyl-ferrat-Anionen, die mit den ihnen zugrunde liegenden Carbonylwasserstoffen und den in derselben Reihe aufgeführten reinen Carbonylen isoelektronisch sind.

Carbonyle	Carbonylhydride	Carbonylferrate
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2, \text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9, \text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{H}_3$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_8]^{2-}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}, \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2$	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$
unbekannt		

Tabelle 1

Die mehrkernigen Carbonyl-ferrate sind im einzelnen durch Fällungsreaktionen mit komplexen Kationen, sowie durch das magnetochemische und spektroskopische (IR) Verhalten solcher ionogen gebauter Verbindungen sichergestellt worden. Insbesondere ist es möglich, die mehrkernigen Eisencarbonylwasserstoffe nachzuweisen und durch ihr reaktives Verhalten, die Abstufung ihrer Acidität u. a. zu charakterisieren. (Nach Versuchen von G. Brendel, R. Werner, J. G. Floß, O. Vohler, N. Kahnen, G. Wagner u. a.).

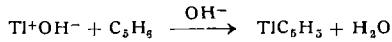
[VB 871]

GDCh-Ortsverband Krefeld

am 1. Dezember 1956

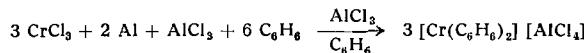
E. O. FISCHER, München: Aromatenkomplexe von Metallen.

Im Zusammenhang mit dem Bindungsproblem Ring-Metall wurde das farblose, sublimierbare, diamagnetische TiC_5H_5 eingehender untersucht. Es läßt sich nach



in einer einfachen Fällungsreaktion im Aquosystem erhalten¹⁾. Die überraschende Säurefunktion des Kohlenwasserstoffs erscheint erklärlich, wenn man annimmt, daß in der Verbindung die 3 freien 6p-orbitale des zentrisch gelagerten $\text{Ti}(\text{I})$ paarweise durch die Gesamtheit der 6 Ring- π -Elektronen des Anions aufgefüllt werden. $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_6)_2]^+$ geht die Reaktion nicht ein. Im Ammoniensystem dargestelltes RbC_5H_5 und CsC_5H_5 stellen farblose, dem KC_5H_5 in ihren Eigenschaften entsprechende Salze dar.

Für die Darstellung der Komplexe ungeladene Aromaten wie z. B. Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylo, Mesitylen, Pseudocumol, Tetralin, Diphenyl konnte im Falle des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ durch Isolierung des Endprodukts ein Ablauf der ersten Reaktionsstufe nach



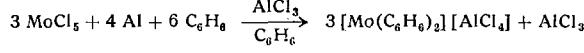
sichergestellt werden. Die entsprechende Komplexbildung mit Hexamethylbenzol beweist, daß intermediär keine Substitution von Ringwasserstoff erforderlich ist, so daß ein neuer Reaktionsweg mit unmittelbar zentrischer Aromatenauflagerung auf das Metall vorliegen dürfte.

Für das aus dem komplexen Kation z. B. nach:

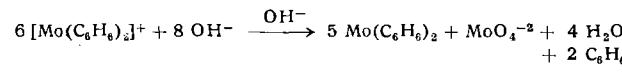
$2 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 + 2 \text{ SO}_3^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O}$

zugängliche ungeladene $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurden im Zusammenhang mit IR-Spektren Veränderungen der Benzol-Ringe diskutiert. Fixierte Kekulé-Strukturen derselben, etwas gewellte Ringe mit alternierend von 3 C-Atomen ausgehenden koordinativen Kovalenzen oder aber noch eben mit drei ebensolchen, die dann zum Vorliegen zweier etwas verschiedener Winkel in beiden Kohlenstoff-Ringen führen sollten (E. Ruch), erscheinen möglich. Die normale Reaktionsfähigkeit des Benzols liegt im Komplex nicht mehr vor.

Für das nach



erhältliche $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation fand sich in einer gemäß



in stark alkalischer Medium ablaufenden Disproportionierung ein verbesserter präparativer Weg zur Darstellung der ungeladenen Verbindung. Auf ganz ähnliche Weise ist auch sehr labiles, gelb-grünliches $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zugänglich.

Rotbraunes, sublimierbares, paramagnetisches $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ konnte inzwischen ebenfalls erhalten werden.

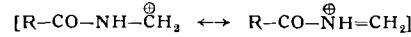
[VB 880]

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart am 13. Dezember 1956

H. HELLMANN, Tübingen: Acylaminomethylierungen.

Vortr. erläuterte Anwendungsbereich und Kondensationsmechanismus der Acylaminomethylierungen, d. h. Ersatz eines H-Atoms durch die Gruppierung $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$. Als acylaminomethylierende Agentien kommen die „Methyloxamide“, N -Halogen-methyl-carbonamide, N -Dialkylaminomethyl-carbonamide sowie quartäre Salze der zuletzt genannten in Betracht. Acylaminomethylierungen mit Methyloxamiden $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ verlaufen nach dem Tscherniac-Verfahren¹⁾ in stark saurem Medium vorzugsweise an aromatischen Verbindungen und sind den übrigen elektrophilen Substitutionsreaktionen der aromatischen Reihe an die Seite zu stellen. Die aus den Methyloxamiden durch Einwirkung von PCl_5 darstellbaren Chlormethyl-carbonamide $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{Cl}^2$) können einerseits für Acylaminomethylierungen von Aromaten nach Friedel-Crafts³⁾, andererseits für die Einführung der Acylaminomethyl-Gruppe in H -acide aliphatische Verbindungen durch Umsetzung mit deren Natrium-Verbindungen⁴⁾ verwendet werden. Auch die quartären Ammoniumsalze von Dialkylaminomethyl-carbonamiden wie z. B. das Jodmethyllat des Dimethylaminomethyl-phthalimids sind mit den Natrium-Verbindungen H -acider Stoffe kondensierbar⁵⁾. Bei diesen drei Kondensationsarten spielt die Mesomeriestabilisierung des Acylaminomethylcarbenium-Restes



eine wesentliche Rolle. Die präparativ besonders günstige Acylaminomethylierung H -acider Verbindungen durch Kondensation mit Dialkylaminomethyl-Derivaten prim. Säureamiden⁶⁾ vom Typ des Diäthylaminomethyl-benzamids $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ verläuft unter der Wirkung basischer Kondensationsmittel vermutlich nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, wie er für tert. Mannich-Basen charakteristisch ist⁷⁾. Die praktische Bedeutung der Acylaminomethylierung liegt in der Darstellbarkeit prim. Amine durch Abspaltung des Acyl-Restes aus den Kondensationsprodukten; denn hierdurch werden prim. Amine zugänglich, welche durch Mannich-Reaktion mit NH_3 als Amin-Komponente nicht darstellbar sind, weil fast immer alle drei H-Atome des Ammoniaks unter Bildung tert. Amine in Reaktion treten.

[VB 881]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 4. Dezember 1956

F. KORTE, Bonn: Neuere Ergebnisse über pflanzliche Bitterstoffe.

Als „pflanzliche Bitterstoffe“ bezeichnet man Substanzen, die sich durch einen intensiv bitteren Geschmack auszeichnen und nicht in bereits bekannte Stoffklassen eingereiht werden können. Sie sind N-frei und chemisch sehr verschiedenartig. Nicht alle Bitterstoffe stellen Glykoside dar. So ist z. B. das auch von anderer Seite^{8, 9)} bearbeitete Absinthin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ (aus *Artemisia absinthium*, Wermut) kein Glykosid und dem Pro-chamazulenogen ähnlich. Neben dem Absinthin erhält man bei der Aufarbeitung von Wermut noch das stabileres Anabsinthin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, welches aber in der Frischpflanze nicht vorkommt. Die papierchromatographische Unterscheidung beider Substanzen ist schwierig, läßt sich jedoch durch zweiwöchiges Stehenlassen der gelösten Verbindungen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erreichen. Das Absinthin hat dann mit Wasser als mobile Phase den R_f -Wert 0,8, das Anabsinthin 0,0. Die kristalline Darstellung des Absinthins aus der Frischpflanze gelingt, wenn diese zur Blütezeit geerntet wird. Das Anabsinthin ($\text{Fp} 265^\circ\text{C}$) zeigt unterschiedliche Schmelzpunkte, wenn es aus den verschiedenen Lösungsmitteln nach einiger Zeit des Aufbewahrens bei Zimmertemperatur kristallisiert wird. So sind aus Äthanol-Lösung Kristalle vom $\text{Fp} 199^\circ\text{C}$ und aus Methanol Kristalle vom $\text{Fp} 205^\circ\text{C}$ erhalten worden. Das Absinthin hingegen verändert sich beim Stehen in Lösungsmitteln und kann nicht mehr kristallin zurückgehalten werden. Absinthin und Anabsinthin lassen sich als Grenzkonzentration in der Verdünnung 1:1000000 durch den Geschmack nachweisen. Auf Grund des Bitterwertes

¹⁾ DRP. 134979, Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 6, 143 [1902].

²⁾ E. Cherbuliez u. E. Feer, Helv. chim. Acta 5, 678 [1922].

³⁾ E. Cherbuliez u. G. Sulzer, ebenda 8, 567 [1925].

⁴⁾ H. Böhme, diese Ztschr. 69, 185 [1957].

⁵⁾ H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingens, Chem. Ber. 87, 1690 [1956].

⁶⁾ H. Hellmann u. G. Haas, unveröffentl.

⁷⁾ H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

⁸⁾ V. Herout, L. Novotny u. F. Sorm, Chem. Listy 50, 591 [1956].

⁹⁾ G. Schenck u. N. E. Schuster, Arch. Pharmaz., Ber. dtsc. pharm. Ges. 289, 1 [1956].

¹⁾ H. Meister, DBP.-Anmeld. Z 3647 IVb/120.

