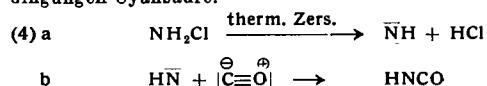


Ebenso führte die thermische Zersetzung des gasförmigen Chloramins in Gegenwart von CO ( $\text{CO}/\text{NH}_2\text{Cl} = 3$ ) bei 5 bis 7 Torr und 400–500 °C zur Identifizierung des Imens: Es konnte Cyansäure nachgewiesen werden<sup>4)</sup>. Auch Hydrazin lieferte unter diesen Bedingungen Cyansäure.



Unter Berücksichtigung des Ergebnisses von *Wannagat* und *Kohnen*<sup>5)</sup>, daß Imen mit Ammoniak zu Hydrazin reagieren kann, folgt, daß es ein experimentell gangbarer Weg ist, Hydrazin aus Chloramin und Ammoniak über Imen als Zwischenprodukt zu synthetisieren. Ob dieser Weg unter den Bedingungen der Raschig-Synthese beschritten wird, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Ein gegangen am 10. August 1959 [Z 822]

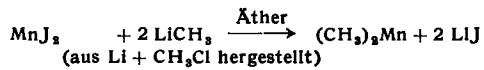
<sup>1)</sup> Für die Namensgebung vgl. A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92 [1959], im Druck. — <sup>2)</sup> Siehe H. H. Sisler u. Mitarb., z. B. G. M. Omietanski, A. D. Kelmers, R. W. Shellman u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 78, 3874 [1956]. — <sup>3)</sup> F. Raschig: Schweiß- u. Stickstoffstudien, Leipzig 1924; L. F. Audrieth, E. Colton u. M. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 76, 1428 [1954]; J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 [1955]. — <sup>4)</sup> F. O. Rice, M. Freamo u. C. Grelecki, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 79, 1880 [1957]. — <sup>5)</sup> U. Wannagat u. H. Kohnen, diese Ztschr. 69, 783 [1957]; Dissertation H. Kohnen, T. H. Aachen 1959. — <sup>6)</sup> S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. chem. Physics 28, 719 [1958]. — <sup>7)</sup> J. L. Franklin, J. T. Herron, P. Bratt u. V. H. Dibeler, J. Amer. chem. Soc. 80, 6188 [1958].

## Organische Mangan-Verbindungen

Von Dr. C. BEERMANN und Dr. K. CLAUSS  
Farbwerke Hoechst AG.

vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Als aliphatische Mangan-Verbindung war  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  bekannt<sup>1)</sup>. Wir konnten nun das Dimethyl-mangan



als hellgelbes, in Diäthyläther praktisch unlösliches Pulver darstellen. Das Produkt enthielt noch etwa 10 Mol % LiJ. Die trockene Verbindung explodiert bei Reibung oder Schlag. Sie beginnt sich beim Erwärmen auf 80 °C unter Schwarzfärbung zu zersetzen. An der Luft verspricht sie mit Feuererscheinung.  $(\text{CH}_3)_2\text{Mn}$  löst sich mit 1 Mol LiCH<sub>3</sub> unter Bildung des Komplexes Li[Mn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Dieser Komplex ist nicht explosiv, wird aber beim Erwärmen auf etwa 100 °C ebenfalls zersetzt. Beim Erwärmen von  $(\text{CH}_3)_2\text{Mn}$  mit der gleichmolaren Menge MnJ<sub>2</sub> in etwas Äther bildet sich  $\text{CH}_3\text{MnJ}$  als schwere, flüssige Phase.

Ein rohes Gemisch von Diphenylmangan und Phenylmanganjodid haben wir 1937 H. Gilman und J. C. Bailie<sup>2)</sup> erhalten. Es wird als braunes Pulver beschrieben. Wir konnten jetzt reines  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mn}$  herstellen, indem wir 1 Mol MnJ<sub>2</sub> in Diäthyläther mit 2 Mol LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Dimethyläther unter N<sub>2</sub> vermalten. Das in Äther schwer lösliche, grüne Reaktionsprodukt läßt sich aus Tetrahydrofuran umkristallisieren.

Sowohl  $(\text{CH}_3)_2\text{Mn}$  wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mn}$  liefern einen positiven Gilman-Test, wenn man die Nachweisreaktion unter Erwärmung durchführt. Beide Verbindungen färben sich bei Zutritt kleiner Mengen Sauerstoff schokoladenbraun.

Ein gegangen am 4. September 1959 [Z 827]

<sup>1)</sup> R. D. Closson, J. org. Chemistry 22, 558 [1957]; W. Heiber u. G. Wagner, DAS 1050769. — <sup>2)</sup> H. Gilman u. J. C. Bailie, J. org. Chemistry 2, 87 [1938].

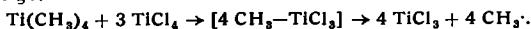
## Halogenfreie Methyl-Verbindungen des Titans und Chroms

Von Dr. K. CLAUSS und Dr. C. BEERMANN  
Farbwerke Hoechst AG.

vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Nachdem Beermann und Bestian die Darstellung von Alkyl- und Dialkyl-titanhalogeniden<sup>1)</sup> gelang, ließ sich nun zeigen, daß auch Titanalkyle wie Titan-tetramethyl<sup>1a)</sup> und Titan-trimethyl als ätherische Lösungen zugänglich sind, wenn man Titan-tetrachlorid bzw. Titan-trichlorid in Form ihrer Ätherate bei tiefen Temperaturen mit Methyl-lithium behandelt. Titan-tetramethyl entsteht in 50–70 % Ausbeute aus Titan-tetrachlorid (in Äther) und Lösungen von Methyl-lithium oder Methyl-magnesiumhalogenid bei –50 °C bis –80 °C. Es kann zusammen mit Äther unter ca. 0 °C im Vakuum destilliert werden und bildet dann gelbe Lösungen, die sich bis zu öliger Konsistenz einengen lassen.

Zum Nachweis eignet sich der Gilman-Test<sup>3)</sup>, wenn zuvor überschüssiges Lithiummethil bei tiefer Temperatur durch Kohlen-dioxyd zerstört wird. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Titration der Alkylbildungen mit Jod bzw. die hydrolytische Abspaltung von Methan benutzt. Mit TiCl<sub>4</sub> reagiert Titan-tetramethyl wie folgt:



Dabei muß intermediär die Bildung von Methyl-titan-trichlorid angenommen werden, das unter den Reaktionsbedingungen durch Spaltung der Ti-C-Bindung in Titan(III)-chlorid übergeht<sup>4)</sup>.

Die Tetramethyltitan-Lösungen müssen bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur tritt rasch spontaner Zerfall unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags und Spiegelbildung an der Gefäßwand ein. Die Zersetzungprodukte sind teilweise pyrophor.

Während violettes Titan(III)-chlorid in Äther mit Methyl-lithium nicht merklich reagierte, setzten sich Suspensionen seines hellblauen Tetrahydrofuranats<sup>4)</sup> oder des hellgrauen Dimethoxyäthan-Addukts<sup>4)</sup> in den entspr. Äthern bei –50 °C bis –80 °C rasch mit ätherischer Methyl-lithium-Lösung (aus CH<sub>3</sub>Cl) um, wobei man neben Lithiumchlorid klare dunkelgrüne Lösungen von Trimethyl-titan erhält. Sie sind bei tiefen Temperaturen gegen Kohlen-dioxyd beständig und können so von evtl. überschüssigem Methyl-lithium befreit werden. Die Lösungen zeigen einen positiven Gilman-Test<sup>3)</sup> und zersetzen sich mit Wasser unter Methan-Entwicklung. Oberhalb ca. –20 °C tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Abscheidung eines schwarzen Niederschlags ein.

Mit der beim Titan(III)-chlorid verwendeten Arbeitsweise konnte man auch beim Chrom(III)-chlorid braunrote und beim Chrom(II)-chlorid schwarze Lösungen gewinnen, die nach ihren Eigenschaften (positiver Gilman-Test<sup>3)</sup>) nach Carbonisieren, CH<sub>4</sub>-Cr-Verhältnis nach Hydrolyse) Chrom(III)-trimethyl und Chrom(II)-dimethyl enthielten.

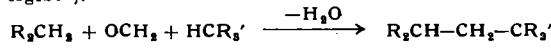
Ein gegangen am 4. September 1959 [Z 828]

<sup>1)</sup> C. Beermann u. H. Bestian, diese Ztschr. 71, 618 [1959]. — <sup>2)</sup> DBP. 1046048 v. 15. 4. 1956, Farbwerke Hoechst AG. — <sup>3)</sup> H. Gilman u. F. Schultze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925]. — <sup>4)</sup> Erhalten durch Vermahlen oder Kochen von violettem Titan(III)-chlorid mit absol. Tetrahydrofuran bzw. Dimethoxyäthan.

## Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen im Eintopfverfahren<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. H. HELLMANN  
und Dipl.-Chem. D. DIETERICH  
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Während unsymmetrische Dreistoff-Kondensationen mit Formaldehyd unter Beteiligung von einem oder zwei Heteroatomen (Chlormethylierungen, Sulfomethylierungen, Mercaptomethylierungen, Aminomethylierungen) durchweg ohne besondere Kautelen mit guten Ausbeuten verlaufen, haben Versuche zu entspr. Dreikohlenstoff-Kondensationen bisher wenig befriedigende Ergebnisse geliefert. Eine Ausnahme bildet die Kondensation von Formaldehyd mit Malonester und Acetaminomalonester, deren unsymmetrisches Produkt (87 % Ausb.) bei Hydrolyse Glutaminsäure ergibt<sup>2)</sup>.



$\text{R}_3\text{CH}_2$	$\text{HCR}_3'$	$\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CR}_3'$	Ausb.
Dibenzoyl-methan	Cyclopentanon-o-carbonsäure-methylester	Fp 134–136 °C	84 %
Dibenzoyl-methan	Acetamino-malonsäure-dimethylester	Fp 140–142 °C	88 %
Dibenzoyl-methan	Nitro-malonsäure-dimethylester	Fp 95,5 °C	60 %
Desoxybenzolin	Acetamino-malonsäure-dimethylester	Fp 137,5 °C	82 %
Benzoyl-acetonitril	Acetamino-malonsäure-dimethylester	Fp 139–140 °C	66 %
Acetylacetone	Acetamino-malonsäure-dimethylester	Fp 121 °C	43 %
Acetylacetone	Nitromalonsäure-dimethylester	Kp <sub>10–3</sub> 134–136 °C	45 %
Acetessigsäure-methylester	Nitromalonsäure-dimethylester	Kp <sub>10–3</sub> 132–134 °C	45 %
Malonester	Acetamino-malonester	Fp 58 °C	80 % <sup>2)</sup>
Malonsäure-dimethylester	Acetamino-malonsäure-dimethylester	Fp 104 °C	87 % <sup>2)</sup>

Die Untersuchung dieser Synthese unter Variation beider CH-aciden Partner zeigte, daß ein allgemein anwendbares Synthesenprinzip vorliegt, nach dem unsymmetrische Kondensationsprodukte in Ausbeuten von über 80 % dargestellt werden können. Voraussetzung ist nach bisherigen Erfahrungen die leichtere H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus der Methylol-Verbindung der einen CH-aciden Komponente und ein höheres nucleophiles Potential am Anion der anderen. Die Kondensationen wurden mit Paraformaldehyd durch 2 bis 20 stündiges Kochen in Toluol oder Xylo in Gegenwart von sek. oder tert. Aminen als Katalysator erreicht.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe, den Farbenfabriken Bayer und der Badischen Anilin- und Soda-fabrik für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

Eingegangen am 6. September 1959 [Z 826]

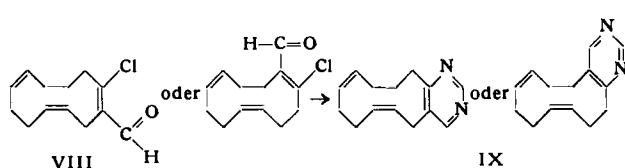
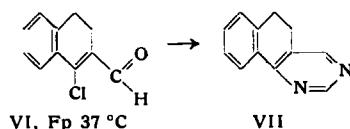
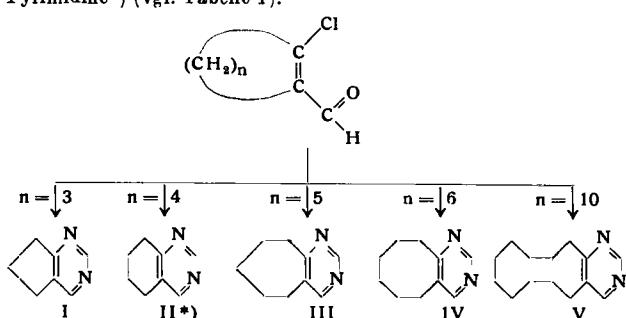
<sup>1)</sup> II. Mitteilung; vgl. I. Mitteilung unter <sup>2)</sup>. — <sup>2)</sup> H. Hellmann u. F. Lingens, diese Ztschr. 66, 201 [1954]; Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 297, 283 [1954].

### Darstellung einiger in 4- und 5-Stellung substituierter Pyrimidine

Von Dr. W. ZIEGENBEIN und Dr. W. FRANKE

Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Werke Hüls AG., Marl

Die als chlorierte Enole von 1,3-Ketoaldehyden zu betrachtenden 1-Formyl-2-chlor-cycloalkene-(1), die aus Ringketonen mit Vilsmeier-Reagenz leicht zugänglich sind<sup>1)</sup>, bilden mit überschüssigem Formamid bei 180–190 °C 4,5-Polymethylen-pyrimidine. Es ließen sich so neue, den Pyrimidin-Ring enthaltende Ringsysteme herstellen<sup>2,3)</sup>. Aus Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon, -octanon, -dodecanon, -dodecadien-(1,5)-on-(9) und  $\alpha$ -Tetralon erhielten wir in guten Ausbeuten über die 1-Formyl-2-chlor-cycloalkene die entspr. in 4- und 5-Stellung substituierten Pyrimidine<sup>4)</sup> (vgl. Tabelle 1).



		Ausb. %	Kp <sub>Torr</sub> / °C Fp °C (aus Äther)	n <sub>D</sub> Pikrat Fp °C (aus Methanol)
4,5-Trimethylen-pyrimidin .....	I	60,5	Fp 37	137,5
4,5-Tetramethylen-pyrimidin .....	II*)	50	121–123	1,5368 108–109
4,5-Pentamethylen-pyrimidin .....	III	61	127–129	1,5338 123–124
4,5-Hexamethylen-pyrimidin .....	IV	51	110–112	1,5363 138–139
4,5-Decamethylen-pyrimidin .....	V	56	Fp 31–32	126–127
3,4-Dihydro-naphtho-1,2:4',5'-pyrimidin	VII	75	Fp 53,5–54,5	228,5
1,2-Pyrimidino-cyclododecatrien-[1 (4,8 oder 5,9)]	IX	65	Fp 91	115–116

Tabelle 1

\*) H. Bredereck u. Mitarbb.<sup>2)</sup> haben 4,5-Tetramethylen-pyrimidin (= 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin) erstmals aus  $\alpha$ -Hydroxymethylen-cyclohexanon mit Formamid erhalten.

4,5-Trimethylen-pyrimidin (I): 70 g 1-Formyl-2-chlor-cyclopenten-(1) werden im Verlauf von 2 h unter Röhren in 300 g auf 180–190 °C erhitztes Formamid eingetropft. Die Temperatur wird noch 1 bis 2 h gehalten. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in verd. wässrige Natronlauge, extrahiert mehrmals mit Chloroform, trocknet über Natrumsulfat und destilliert. Man erhält bei 67–69 °C/4 Torr 42 g I als farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit kristallisiert. Nach Umlösen aus Äther Fp 37 °C, Pikrat: Fp 137,5 °C (aus Methanol). Analog werden die anderen, in der Tabelle 1 enthaltenen 4,5-substituierten Pyrimidine gewonnen.

Eingegangen am 7. September 1959 [Z 823]

1) Ž. Arnold u. J. Žemlička, Proc. chem. Soc. 1958, 227. — <sup>2)</sup> H. Bredereck, R. Gompper u. G. Morlock, diese Ztschr. 68, 151 [1956]; Chem. Ber. 90, 942 [1957]. — <sup>3)</sup> W. Ziegenbein u. W. Franke, diese Ztschr. 71, 573 [1959]. — <sup>4)</sup> D. Pat.-Anm. C 17 215 IVb/12p vom 21. 7. 1959.

## Versammlungsberichte

### Welt-Erdöl-Kongreß

30. Mai bis 5. Juni 1959 in New York

Aus den Vorträgen:

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: Organometallic Compounds in Petrochemistry.

Der Vortrag war in wesentlichen Teilen demjenigen gleich, den der Autor unter einem ähnlichen Titel am 30. Sept. 1958 auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie in Goslar bei Gelegenheit der Verleihung der Carl-Engler-Medaille gehalten hat<sup>1)</sup>. Alles Persönliche war ausgelassen, anderes gekürzt. Dafür wurden am Ende die wesentlichen Grundzüge des neuen Mülheimer Verfahrens zur elektrolytischen Herstellung von Tetraäthylblei mitgeteilt. Es ist aus den ersten, 1955 bekanntgegebenen<sup>2,3)</sup> Anfängen heraus in vier Jahren wechselseitiger Forschungsarbeit zusammen mit H. Lehmkuhl, E. Hüther, H. Dislich und W. Grimm entwickelt worden.

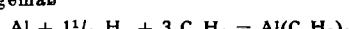
Anfangs wurde in Mülheim der Komplex NaF·2Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> unter Verwendung einer Anode aus Blei elektrolysiert, wobei sich an der Kathode Aluminium und an der Anode Tetraäthylblei bil-

<sup>1)</sup> K. Ziegler, Erdöl u. Kohle 11, 766 [1958].

<sup>2)</sup> K. Ziegler, Experientia, Suppl. II, 274–287, 277 (Basel 1955).

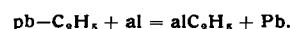
<sup>3)</sup> K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

deten, während der Elektrolyt z.T. in NaF·Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bzw. Na[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F] überging. Das Aluminium gab mit Wasserstoff und Äthylen gemäß



wieder Aluminiumtriäthyl. Dieses diente zur Regenerierung des Elektrolyten. Insgesamt wurde hierauf das Tetraäthylblei unter ausschließlichem Verbrauch von Blei, Wasserstoff und Äthylen synthetisiert.

Die weitere Entwicklung dieses ersten Verfahrens war nicht einfach. Vor allem machte das kontinuierliche Austragen des festen Aluminiums aus der Elektrolysezelle große Schwierigkeiten, ebenso auch die Ausschaltung der Rückreaktion



Ein durchgreifender Erfolg stellte sich erst ein, als man zu Anordnungen überging, bei denen sich Natrium in zusammenhängender, flüssiger Form an der Kathode abscheidet. Dieses kann ohne die geringste Schwierigkeit aus der Zelle entfernt werden. Der Elektrolyt hat die allgemeine Formel Na[AlR<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], wobei über das „R“ noch keine näheren Angaben gemacht wurden. Es kann zur