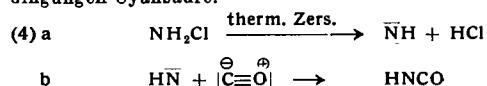


Ebenso führte die thermische Zersetzung des gasförmigen Chloramins in Gegenwart von CO ($\text{CO}/\text{NH}_2\text{Cl} = 3$) bei 5 bis 7 Torr und 400–500 °C zur Identifizierung des Imens: Es konnte Cyansäure nachgewiesen werden⁴⁾. Auch Hydrazin lieferte unter diesen Bedingungen Cyansäure.



Unter Berücksichtigung des Ergebnisses von *Wannagat* und *Kohnen*⁵⁾, 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]

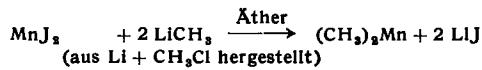
¹⁾ Für die Namensgebung vgl. A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92 [1959], im Druck. — ²⁾ Siehe H. H. Sisler u. Mitarb., z. B. G. M. Omietanski, A. D. Kelmers, R. W. Shellman u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 78, 3874 [1956]. — ³⁾ F. Raschig: Schweiß- u. Stickstoffstudien, Leipzig 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]. — ⁴⁾ F. O. Rice, M. Freamo u. C. Grelecki, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 79, 1880 [1957]. — ⁵⁾ U. Wannagat u. H. Kohnen, diese Ztschr. 69, 783 [1957]; Dissertation H. Kohnen, T. H. Aachen 1959. — ⁶⁾ S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. chem. Physics 28, 719 [1958]. — ⁷⁾ 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 $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ bekannt¹⁾. 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 LiCH₃ unter Bildung des Komplexes Li[Mn(CH₃)₂]. 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 MnJ₂ in etwas Äther bildet sich CH_3MnJ als schwere, flüssige Phase.

Ein rohes Gemisch von Diphenylmangan und Phenylmanganjodid haben wir 1937 H. Gilman und J. C. Bailie²⁾ 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 MnJ₂ in Diäthyläther mit 2 Mol LiC₆H₅ in Dimethyläther unter N₂ 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]

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

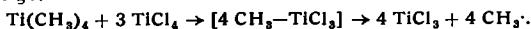
Halogenfreie Methyl-Verbindungen des Titans und Chroms

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-titanhalogeniden¹⁾ gelang, ließ sich nun zeigen, daß auch Titanalkyle wie Titan-tetramethyl^{1a)} 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-Test³⁾, 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 TiCl₄ 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 übergeht⁴⁾.

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 Tetrahydrofuranats⁴⁾ oder des hellgrauen Dimethoxyäthan-Addukts⁴⁾ in den entspr. Äthern bei –50 °C bis –80 °C rasch mit ätherischer Methyl-lithium-Lösung (aus CH₃Cl) 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-Test³⁾ 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-Test³⁾) nach Carbonisieren, CH₄-Cr-Verhältnis nach Hydrolyse) Chrom(III)-trimethyl und Chrom(II)-dimethyl enthielten.

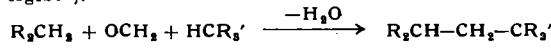
Ein gegangen am 4. September 1959 [Z 828]

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

Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen im Eintopfverfahren¹⁾

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 ergibt²⁾.



R_3CH_2	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 _{10–3} 134–136 °C	45 %
Acetessigsäure-methylester	Nitromalonsäure-dimethylester	Kp _{10–3} 132–134 °C	45 %
Malonester	Acetamino-malonester	Fp 58 °C	80 % ²⁾
Malonsäure-dimethylester	Acetamino-malonsäure-dimethylester	Fp 104 °C	87 % ²⁾