

Die untersuchten Äther sind für sich bei 100 °C völlig stabil und werden auch durch metallisches Kupfer allein nicht verändert. Reines Zink reagiert wie die Legierung, allerdings viel langsamer.

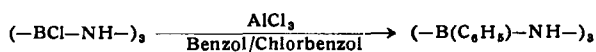
Eingegangen am 21. August 1959 [Z 824]

Darstellung von B-Triphenyl-borazol durch Friedel-Crafts-Reaktion

Von Dr. K. NIEDENZU und Dr. J. W. DAWSON

Department of Chemistry, Duke University, and
Office of Ordnance Research, U. S. Army,
Durham, North Carolina, USA

Borazol, $B_3N_3H_6$, ist mit Benzol isoster und isoelektronisch. Bei unseren Untersuchungen über „organische“ Reaktionen des „anorganischen Benzols“ fanden wir, daß beim Kochen von B-Trichlor-borazol mit Aluminiumchlorid in einer Lösung von Benzol/Chlorbenzol am Rückfluß eine Friedel-Crafts-Reaktion eintritt:



Beim Aufarbeiten des Reaktionsmaterials konnte B-Triphenyl-borazol in 24-proz. Ausbeute isoliert werden. Nach Umkristallisation aus n-Heptan farblose Kristalle, Fp 183 bis 185 °C. Die Verbindung wurde u. a. durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

B-Triphenyl-borazol wurde bereits früher aus Phenyl-bor-dichlorid und wasserfreiem Ammoniak¹⁾ und aus Phenylmagnesiumbromid und B-Trichlor-borazol²⁾ dargestellt. Alle drei Methoden liefern identische Substanzen, deren IR-Spektren die erwartete Absorption des Bor-Stickstoff-Sechsrings nahe 6,8 μ zeigen.

Eingegangen am 31. August 1959 [Z 829]

¹⁾ W. L. Ruigh u. Mitarb., WADC (Wright Air Development Center) Technical Report 55-26, Part II, 38 [1956]. — ²⁾ H. J. Becher u. S. Frick, Z. anorg. allg. Chem. 295, 83 [1958].

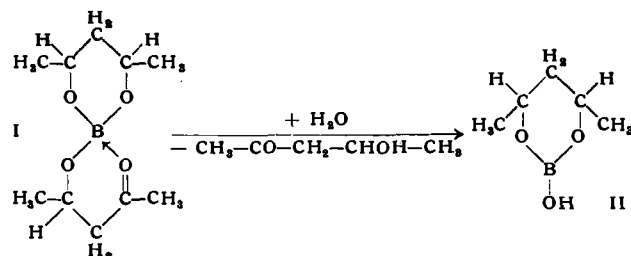
Reduktion von Acetylaceton mit Diboran

Von Dr. H. NÖTH und Dipl.-Chem. L. P. WINTNER

Institut für anorganische Chemie der Universität München

Bekanntlich lassen sich Aldehyde und Ketone mit Diboran zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren^{1,2)}. Wir fanden, daß bei der Einwirkung von Diboran auf Acetylaceton die Carbonyl-Gruppen unter milden Reaktionsbedingungen nicht quantitativ zu dem entsprechenden 1,3-Diol reduziert werden. Dieses Ergebnis führen wir darauf zurück, daß das Sauerstoff-Atom einer Carbonyl-Gruppe mit dem Bor-Atom des gebildeten Borsäureesters I in Wechselwirkung steht und dadurch der Reduktion entgegen wirkt.

Läßt man einen Überschuß von Diboran in Gegenwart von Äther bei Zimmertemperatur auf Acetylaceton einwirken, so bildet sich in exothermer Reaktion eine gelbe Lösung, aus der eine farblose Flüssigkeit, Kp. 96 bis 97 °C, $n_D^{20} = 1,4342$, $D_4^{20} = 1,0142$, isoliert wurde. Auf Grund der Analyse, des Molekulargewichtes (in Benzol) und des IR-Spektrums besitzt die Verbindung die Struktur I. Die Umsetzung von I mit Phenylhydrazin lieferte das Phenylhydrazon von Pentanol-(2)-on-(4), Fp 102 bis 103 °C (Lit.: 102 bis 103 °C³⁾). Beim Stehen an feuchter Luft bzw. vorsichtiger partieller Hydrolyse wird aus I Pentanol-(2)-on-(4) abgespalten unter Bildung der Säure II, farblose Nadeln, Fp 76 bis 77 °C⁴⁾.



Weitere Untersuchungen an Diketonen und β -Ketoestern sollen zeigen, ob sich diese partielle Reduktion der Carbonyl-Gruppen mit Diboran verallgemeinern läßt.

Eingegangen am 16. September 1959 [Z 833]

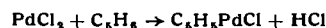
¹⁾ H. C. Brown, H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 673 [1939]. — ²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1135 [1957]. — ³⁾ L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 306, 326 [1899]. — ⁴⁾ Vgl. P. H. Hermans, Z. anorg. allg. Chem. 142, 103 [1924].

Verbindung des Cyclopentadiens mit Palladium

Von Dr. J. SMIDT und Dr. R. JIRA

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Cyclopentadien gibt mit wäßriger $PdCl_2$ -Lösung¹⁾ einen dunkelbraunen Niederschlag fast quantitativ nach:



Er ist unlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber tiefrot in wäßrigem, alkoholischem und flüssigem Ammoniak. Bei längerem Stehen oder beim Abdampfen des Lösungsmittels fällt er unverändert wieder aus, wobei jedoch hartnäckig Spuren NH_3 zurückbehalten werden. C_5H_5PdCl reagiert in flüss. NH_3 nicht mit NaC_5H_5 . Beim Erhitzen der wäßrigen Suspension über 100 °C erhielten wir Spuren einer Carbonyl-Verbindung, die nicht identifiziert wurde. Die gesamte organische Substanz fällt dabei als schwarzer Niederschlag zusammen mit dem Palladium aus, wogegen das Chlor als HCl in der farblosen Lösung verbleibt.

Auf Grund des gefundenen Diamagnetismus ($\chi_M = (-30 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$) und des sonst von Palladium-Verbindungen her bekannten Verhaltes ist eine Struktur mit vierfach eben koordiniertem $Pd(II)$ anzunehmen. Ferner werden Chloro-Brücken angenommen, welche durch NH_3 reversibel aufgespalten werden, und somit die Löslichkeit des wahrscheinlich polymeren Produktes in ammoniakalischen Lösungen bedingen. Wegen der ebenen Konfiguration einer Pd -Komplexeinheit ist eine zentrische Bindung des Cyclopentadien-Rings an das Palladium nicht möglich, was durch Messung der IR-Spektren bestätigt werden konnte (Maxima 3049, 2915, 1695, 1621, 1429, 1393, 1361, 1160, 1080, 810, 786 und 769 cm^{-1}).

Umsetzung von $PdBr_2$ mit Cyclopentadien gibt analog C_5H_5PdBr . Es ist in Ammoniak nur mehr schwer löslich. Das IR-Spektrum ist dem des C_5H_5PdCl sehr ähnlich, so daß eine entspr. Struktur anzunehmen ist.

Prof. Dr. G. Joos† und Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für ihr Entgegenkommen, mit dem sie die magnetischen bzw. IR-Untersuchungen ermöglichten, zu Dank verpflichtet. Dr. H. P. Fritz danken wir für die Diskussion der IR-Spektren.

Eingegangen am 11. September 1959 [Z 831]

¹⁾ J. Smidt u. Mitarb., diese Ztschr. 71, 176 [1959].

Nachweis und Bestimmung von Peroxo-Gruppen

Von Dr. H. HARTKAMP

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Universität Münster/Westf.

Fünfwertiges Vanadin reagiert in sauren Lösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Wasserstoffperoxyd rasch, quantitativ und stöchiometrisch zum intensiv orangefarbenen (Pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxy-aquovanadat(V)-Anion¹⁾, dessen Ammonium-Salz als beständige, kristallisierte Verbindung erhalten werden konnte²⁾. Analoge Reaktionen werden auch mit anderen Peroxo-Verbindungen beobachtet, z. B. mit Perboraten, mit Peroxy-monoschwefelsäure und mit Ätherperoxyden. Die Reaktion ist für die Peroxo-Gruppe spezifisch und etwa ebenso empfindlich wie der Peroxyd-Nachweis mit Titansulfat. Sie wird durch die üblichen Kat- und Anionen nicht gestört. Als Reagens verwendet man eine Lösung äquivalenter Mengen von Ammonium-monovanadat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure, die miteinander zum Ammonium-[(Pyridin-2,6-dicarboxylato)-dioxo-vanadat(V)] reagieren. Man kann diese Substanz durch Eindunsten der wäßrigen Lösung als schwach gelbes Kristallat der Zusammensetzung $NH_4[C_5H_5N(COO)_2VO_2]$ sehr leicht rein erhalten. Möglicherweise ist sie als zweikerniger Komplex mit zwei Sauerstoffatomen als Brückenliganden zu formulieren; das entspräche besser der koordinativen Sechszähligkeit des Vanadins. Die Verbindung ist recht beständig, auch wenn man ihre Lösung auf Filterpapier eintrocknen läßt. Solche Papiere können zum Tüpfelnachweis von Peroxyden benutzt werden. Zur quantitativen Peroxyd-Bestimmung mißt man die Extinktion der orangefarbenen Peroxo-Verbindung (s. o.), $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ m}\mu$. Soll der Peroxyd-Gehalt von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten bestimmt werden, so kann man diese entweder mit einer sauren, wäßrigen Reagenslösung extrahieren und den Extrakt photometrieren, oder man macht das System Probe/Reagens mit einem geeigneten Lösungsvermittler (Methanol, Aceton) einphasig. In beiden Fällen erhält man die gleichen Resultate. Die Meßwerte folgen dem Beerschen Gesetz über den Konzentrationsbereich von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Mol H_2O_2/l ($\approx 0,7$ bis $70 \mu g H_2O_2/ml$). Sie bleiben über lange Zeit konstant. Ihre relativen