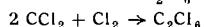
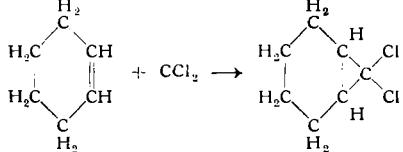


Mit Chlor entstand nicht CCl_4 , sondern — analog zur Reaktion des $[\text{SiBr}_2]_x$ — das Hexachloräthan C_2Cl_6 :

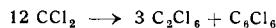


Bei der Reaktion mit Cyclohexen wurde Dichlor-norcaran erhalten.



CCl_2 konnte auch bei Normaldruck destilliert werden; hierbei begann die Substanz sich nach einiger Zeit unter Bildung weißer Kristalle selbst zu erwärmen.

Die Produkte dieser Reaktion waren C_2Cl_6 und C_6Cl_6 . Es hatte also eine „Disproportionierungsreaktion“ stattgefunden, wie sie analog bei $[\text{SiBr}_2]_x$ auch beobachtet worden war:



Eingegangen am 6. April 1960 [Z 916]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Versammlungsberichte

10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie

Aus Anlaß des zehnjährigen Bestehens des Fonds der Chemischen Industrie¹⁾ fand am 8. April 1960 in München eine wissenschaftliche Tagung statt, auf der vom Fonds geförderte Hochschullehrer über ihre Arbeiten sprachen.

Aus den Vorträgen:

E. O. FISCHER, München: Metallorganische π -Komplexe mit Aromaten und Olefinen.

Das aus dem System $\text{TaCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isolierte rotviolette, in organischen Medien lösliche $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ weist ein ungepaartes Elektron auf, aus $\text{MoCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dargestelltes gleichfarbiges $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ist diamagnetisch. In beiden Verbindungen liegen sowohl σ - als auch π -gebundene Ringe vor.

Die aus Ansätzen von MoCl_5 bzw. WCl_6 mit sehr starken Überschüssen an NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran durch Sublimation erhaltenen Di-hydride $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$, die entsprechend ihrem basischen Charakter durch Lösen in wässriger HCl unter Bildung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3]^{+}$ - und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3]^{+}$ -Kationen und Wiederauffällen mit NaOH gereinigt werden können, bewiesen Dipolmomente von 1,76 bzw. 1,96 Debye sowie bei IR-Untersuchungen einen unsymmetrischen Molekelnbau mit Schrägstellung der π -gebundenen Ringe.

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 wurde blauviolettes, dipolloses, benzollösliches, antiferromagnetisches, tetrameres Cyclopentadienyl-chrom-oxyd $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO})_4$ dargestellt. IR-Untersuchungen sprechen für das Vorliegen eines Achtringes mit alternierenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ - und O-Gliedern.

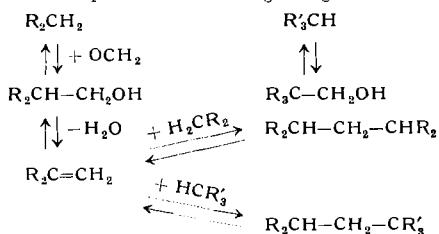
Weitere Anwendungen der AlCl_3 -Methode, wie sie zuerst bei der Synthese des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ Verwendung fand, führten im System $\text{WCl}_6/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ durch alkalisch-hydrolytische Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen zu gelbgrünen, diamagnetischen Dibenzol-wolfram(0) $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Die bei 60°C im Hochvakuum teilweise noch sublimierbare, teilweise bereits in Metall und Benzol zerfallende dipolare Molekel weist Doppelkegelstruktur auf und läßt sich mit J_2 zu gelbem paramagnetischem, wasserlöslichem $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ umsetzen.

Dipolmessungen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Benzol und Cyclohexan sprechen für einen positivierten Fünfring in beiden Komplexen.

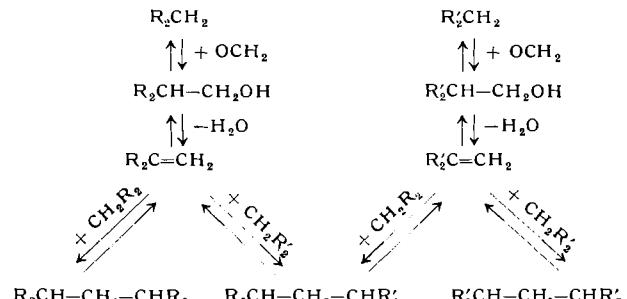
Eine aromatische Substitution gelang nunmehr auch an $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, das sich mit CH_3COCl bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und AlCl_3 nach Friedel-Crafts zu rotem, sublimierbarem Acetylcyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl umsetzen ließ.

H. HELLMANN, Tübingen: Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen.

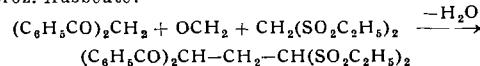
Die Verknüpfung zweier verschiedener CH-acider Verbindungen über eine Methylengruppe zu einem unsymmetrischen Produkt durch Kondensation mit Formaldehyd ist entgegen bisherigen Erfahrungen durchaus mit guten Ausbeuten in einem Arbeitsgang zu erreichen, wenn die optimalen konstitutionellen Voraussetzungen bei den Reaktionspartnern und die günstigsten Reaktionsbedin-



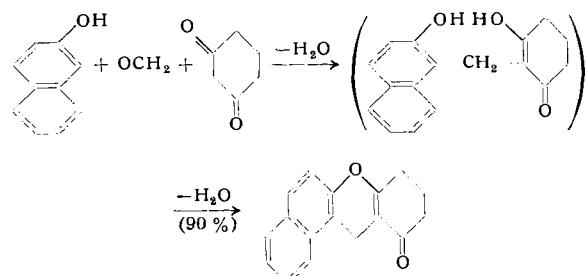
gungen für die aufeinander folgenden Prozesse (1. Aldolreaktion, 2. H_2O -Eliminierung, 3. Michael-Addition) beachtet werden. Unter basischer Katalyse sind in siedendem Toluol mit OCH_2 nicht nur zwei CH-acide Partner kondensierbar, von denen der eine 2 reaktive Wasserstoffatome und der andere nur 1 besitzt²⁾, sondern auch solche, die beide 2 reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen, sofern die jeweiligen CH-Aciditäten, Carbanionen-Nucleophilien und Mesomeriemöglichkeiten (letztere bei den ungesättigten Zwischenprodukten) Berücksichtigung finden:



Beispielsweise liefern Dibenzoylmethan und Bis-(äthylsulfonyl)-methan mit Formaldehyd in siedendem Toluol in Gegenwart von Triäthylamin das unsymmetrische Produkt bereits nach 20 min in 88-proz. Ausbeute:



Auch in saurem Medium sind ergiebige, unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen möglich. Offenbar ist die intermediäre Bildung eines mesomeriestabilisierten Carbeniumions aus dem Aldol-Addukt des einen Partners, das den anderen Partner elektrophil substituieren kann, Voraussetzung für das Gelingen. β -Naphthol läßt sich mit Formaldehyd und Dihydroresorcin innerhalb 30 min zum unsymmetrischen Produkt mit 90-proz. Ausbeute kondensieren:



In gleicher Weise werden Antipyrin, 4-Hydroxyeumarin, β -Naphthol, Dihydroresorcin und 5-mono- bzw. di-substituierte Dihydroresorcin in beliebiger Kombination durch Kondensation mit Formaldehyd über eine Methylengruppe miteinander verbunden.

Das Verfahren der unsymmetrischen Dreikohlenstoff-Kondensation im Eintopfverfahren bietet große präparative Vorteile: einerseits ist es ergiebiger und zeitsparender als das bisher übliche Zweistufen-Verfahren (1. Chlor-, Sulfo-, Mercapto-, Amino- bzw. Amidomethylierung des ersten CH-aciden Partners, 2. Konden-

¹⁾ Vgl. Nachr. Chem. Technik 8, 132 [1960].

²⁾ H. Hellmann u. D. Dieterich, Angew. Chem. 71, 627 [1959].

sation des nach 1. gewonnenen Heteromethyl-Derivates mit dem zweiten Partner), zum anderen bietet es die einzige Möglichkeit zur Gewinnung zahlreicher unsymmetrischer Verbindungen, die über das Zweistufen-Verfahren nicht erhältlich sind, weil z. B. β -Diketone und ähnliche Stoffe keine stabilen Chlor-, Amino-methyl-Derivate usw. bilden.

H. L. SCHLÄFER, Frankfurt/M.: Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle.

Bei Komplexbildungen der Übergangsmetalle, deren Absorptionspektren sich mit Hilfe der erweiterten elektrostatischen Theorie (Ligandenfeldtheorie) interpretieren lassen, kann man die photochemischen Effekte bei Einstrahlung in die langwelligen Zentralionenbanden und die in der Regel im UV auftretenden charge-transfer-Banden der Liganden getrennt diskutieren. Der photochemische Primärprozeß bei Einstrahlung in die Ligandenbanden besteht in einem Elektronenübergang vom Zentralion zum Liganden bzw. dem umgekehrten Vorgang. An diesen können sich Sekundärreaktionen, die zu einer Zersetzung des Komplexions führen können, anschließen.

Strahlt man in die langwelligen Zentralionenbanden, die Übergänge im Termsystem des im elektrischen Felde der Liganden befindlichen Zentralions zugeordnet werden können, ein, so beobachtet man z. B. bei Chrom(III)-Komplexverbindungen, daß in Lösung Liganden-Austauschreaktionen oder Isomerisierungsreaktionen, die bereits als Dunkelreaktionen mit geringer Geschwindigkeit ablaufen, merklich beschleunigt werden. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der langlebige metastabile Doublet-Zustand, der sich im Spektrum von Chrom(III)-Komplexen als schwache Interkombinationsbande geringer Halbwertsbreite bei ca. 650–680 μm bemerkbar macht, für die Photochemie verantwortlich ist. Die experimentellen Beobachtungen (Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des eingesetzten Lichtes, unterschiedliche Größenordnung der Quantenausbeuten bei verschiedenen Chrom(III)-Komplexen, Photostabilität von Co(III)-Komplexen im Gegensatz zu den entsprechenden Cr(III)-Komplexen) können qualitativ mit dieser Vorstellung verstanden werden.

Es scheint, daß für die Photolyse im Bereich der Ligandenbanden von Komplexbildungen der Übergangsmetalle zwei Bedingungen erfüllt sein müssen:

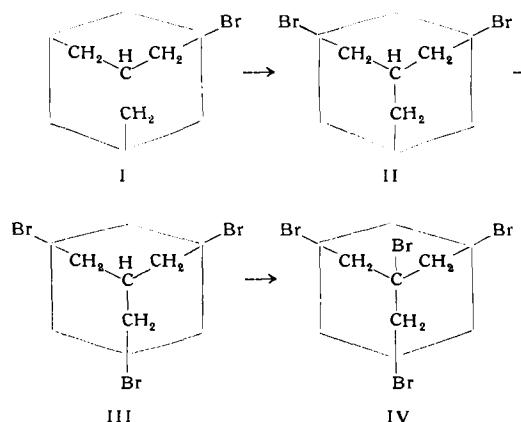
1. Vorhandensein eines energetisch geeignet liegenden, metastabilen, spinverbotenen Zustandes, der strahlungslos von höheren, darüberliegenden, spineraubten Zuständen erreicht werden kann.

2. In diesem Zustand befindliche Komplexbildungen sind dann besonders reaktionsfähig und labil, wenn nicht besetzte d_{z^2} -Einelektronenzustände des Zentralions zur Verfügung stehen.

Das bisher bekannte experimentelle Material ist mit den Voraussagen der Theorie in Übereinstimmung.

H. STETTER, München: Neue Ergebnisse aus der Chemie des Adamantans (mit C. Wulff).

Die Bromierung des Adamantans verläuft mit ungewöhnlicher Leichtigkeit bereits bei Raumtemperatur zum 1-Brom-adamantan (I). Auch bei großem Überschuß an Brom und Temperaturen bis zu 150 °C stellt I das einzige Reaktionsprodukt dar. Daß es sich bei dieser Reaktion nicht um den üblichen Radikalketten-Mechanismus der aliphatischen Halogenierung handeln kann, zeigt die hohe Selektivität der Substitution sowie die Schwierigkeit, ein weiteres Halogen einzuführen und die Beobachtung, daß Belichten keine Beschleunigung der Bromierung bewirkt. Es wird deshalb ein ionischer Verlauf der Bromierung angenommen, bei welchem positives Halogen und das Adamantyl-(1)-Carboniumion die Rolle



der Kettenträger im üblichen Mechanismus der radikalischen Halogenierung übernehmen. Das stärkste Argument für einen solchen ionischen Mechanismus liefert die Beobachtung, daß Komplexbildner vom Typ der Friedel-Crafts-Katalysatoren die Bromierung sehr stark katalysieren, wobei auch höher bromierte Adamantane erhalten werden.

Ein einheitliches Dibrom-adamantan entsteht in hoher Ausbeute, wenn man die Bromierung mit Bortribromid als Katalysator durchführt. Dieses Dibrom-adamantan erweist sich wesentlich weniger reaktionsfähig als I. Man erhält zwar bei der Solvolyse in Gegenwart von Silbersalzen noch ein Dihydroxy-adamantan, doch versagt hier sowohl die Carbonsäure-Synthese nach Koch und Haaf³⁾ als auch die Ritter-Reaktion, die beide bei I mit hohen Ausbeuten verlaufen⁴⁾. Erst bei Zusatz von Silbersulfat zum Reaktionsgemisch lassen sich eine Adamantan-dicarbonsäure und ein Diacetamino-adamantan mit diesen Synthesen herstellen. Die Säure erweist sich in allen Eigenschaften als identisch mit der Adamantan-dicarbonsäure-(1,3), die bereits von V. Prelog und R. Seiwert⁵⁾ durch Synthese erhalten wurde. Damit ist aber auch die Struktur des Dibrom-adamantans als 1,3-Dibrom-adamantan (II) bewiesen.

Unter Zusatz von Aluminiumbromid oder Eisen(III)-bromid bei der Bromierung des Adamantans und Temperaturen unter 100 °C erhält man ein einheitliches Tribrom-adamantan, das bei der weiteren Bromierung in Gegenwart von Aluminiumbromid bei Temperaturen über 150 °C ein ebenfalls einheitliches Tetraabrom-adamantan liefert. Dieses Tetraabrom-adamantan erweist sich als identisch mit einem früher⁶⁾ durch Synthese erhaltenen 1,3,5,7-Tetraabrom-adamantan (IV). Damit ist auch die Struktur des Tribrom-adamantans als 1,3,5-Tribrom-adamantan (III) bewiesen.

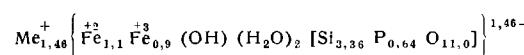
Es werden also bei dieser katalysierten Bromierung schrittweise alle tertiären Wasserstoffatome des Adamantans substituiert. Es ist uns in keinem Falle gelungen, durch katalysierte Bromierung ein höher bromiertes Adamantan zu erhalten. Die katalysierte Chlorierung nimmt den gleichen Verlauf.

Mit steigendem Halogengehalt nimmt die Reaktionsfähigkeit der halogenierten Adamantane in der nucleophilen Substitution sehr stark ab. Die Erklärung hierfür dürfte im induktiven Effekt zu suchen sein, den bereits vorhandenes Halogen auf die Bildung von Carboniumionen ausübt. Dabei muß allerdings die Größe dieses Effektes überraschen.

A RMIN WEISS, Darmstadt: Über ein quellungsfähiges Silicat aus Lungen Silicose-Kranken.

In den Lungen Silicosekranken konnte eine zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigte, scheinbar glimmerähnliche Verbindung nachgewiesen werden. Das Kristallgitter dieser Verbindung wird beim Erhitzen im feuchten Sauerstoffstrom auf 375 °C nicht zerstört. In Lungen von Ratten kann diese Verbindung aus Quarz gebildet werden.

Die chemische Analyse und die röntgenographische Untersuchung machen wahrscheinlich, daß es sich um ein Eisenphosphatosilicat der ungefährnen Zusammensetzung



mit $(\text{Si}, \text{P})_4\text{O}_{11}$ -Bändern handelt. Die Ionen Me^+ sind austauschfähig gebunden; die Art dieser Kationen in der Lunge ist noch unbekannt.

In Staubproben aus 181 Silicose-Lungen konnte diese quellungsfähige Verbindung immer nachgewiesen werden. In Staubproben aus 34 Lungen ohne Silicose war die Verbindung in 29 nicht aufzufinden; in 5 Fällen war das Vorkommen fraglich. Das Eisenphosphatosilicat scheint demnach für die Silicose-Lungen charakteristisch zu sein.

In diesem Zusammenhang erscheint von Interesse, daß im Kristall-Innen quellungsfähiger Verbindungen chemische Reaktionen ablaufen können, die in freien Lösungen unter sonst gleichen Bedingungen nicht stattfinden. Als Beispiel wurden die Protease- und eine Oxydase-Wirkung näher untersucht.

Die Synthese quellungsfähiger Phosphatosilicate unter physiologischen Bedingungen ist gelungen. Bei dieser Synthese hat sich ein Zusatz von o-Dihydroxyarylen als zweckmäßig erwiesen. Die Dihydroxyarylen-Komponente kann die Kieselsäure zu oktaedrischen Komplexen binden. [VB 313]

³⁾ H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 618, 251 [1958].

⁴⁾ H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1629 [1959]; H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz u. C. Wulff, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

⁵⁾ V. Prelog u. R. Seiwert, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1644 [1941].

⁶⁾ H. Stetter, O. E. Bänder u. W. Neumann, Chem. Ber. 89, 1922 [1956].