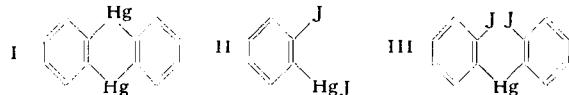


Dehydrobenzol aus o-Jodphenyl-quecksilberjodid¹⁾

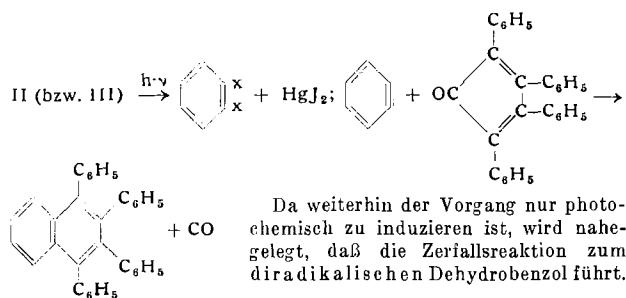
Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. H. F. EBEL

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Versuche, gasförmiges Dehydrobenzol durch thermische Zersetzung von trimarem Dimercura-dihydroanthracen (I) an Metallpulvern im Stickstoff-Strom bei rund 10 Torr nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Dagegen scheinen Versuche, o-Jod-phenyl-quecksilberjodid (II) und das daraus beim Erhitzen entstehende Bis-(o-jod-phenyl)-quecksilber (III) zu kurzlebigem Dehydrobenzol zu pyrolyseren, aussichtsreich, da II und III — zum Unterschied von I — erst in der Gasphase zerfallen und dabei neben Quecksilberjodid Biphenylen bilden.



II, das durch Umsetzung von I in einer Lösung von Methyljodid mit Jod leicht erhältlich ist, lieferte zusammen mit Tetracyclon in Benzol-Lösung bei achtstündiger UV-Lichtbestrahlung neben 47 % Tetracyclon 58 % Quecksilber(II)-jodid und 25 % 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin. Analog verlief die Photolyse mit III. Da Kontrollversuche die Möglichkeit ausschließen, daß die Dien-Addition über Dehydrobenzol verlaufen ist, das dem Benzol entstammt, dürfte das folgende Schema diskutabel sein:



Eingegangen am 26. Juli 1960 [Z 940]

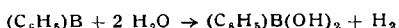
¹⁾ Dissertation H. F. Ebel, Heidelberg 1960.

Über $[(C_6H_5)B]_n$

Von Doz. Dr. W. KUCHEN
und cand. chem. R. D. BRINKMANN

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

Bei Umsetzung von $C_6H_5BCl_2$ mit Natrium in Toluol wurde ein Produkt der Zusammensetzung $[(C_6H_5)B]_n$ als ockerfarbenes, röntgenamorphes Pulver erhalten, das sich bei Luftzutritt spontan unter Rauchentwicklung und bisweilen unter Aufglimmen, oxydiert. Beim Erhitzen sinteret es oberhalb 200 °C unter allmählicher Dunkelfärbung. In Toluol, Benzol oder Dioxan löst sich die Substanz mit gelbbrauner Farbe. Die in Benzol kryoskopisch ermittelten Molgewichte liegen im Mittel bei 820, entsprechend einer Formel $[(C_6H_5)B]_{9-10}$. Hydrolyse in neutraler Lösung gibt u. a. Phenylborsäure und nur ca. 10 % des nach



Versammlungsberichte

Anorganisch-chemisches Kolloquium Aachen am 12. Juli 1960

H. SPANDAU, Braunschweig: Elektrolysen in Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid.

Die Primär- bzw. Sekundärprodukte bei den Elektrolysen von wasserfreiem $POCl_3$ bzw. $SOCl_2$ liefern den Beweis für die Eigen-dissociation der beiden ionisierenden Lösungsmittel: Beide gehören zur Gruppe der chlorotropen Lösungsmittel.

Da die spezifische Leitfähigkeit von reinem $POCl_3$ bzw. $SOCl_2$ sehr klein ist:

$$\kappa(POCl_3) = 2 \cdot 10^{-8}; \kappa(SOCl_2) = 3 \cdot 10^{-9} [\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}],$$

wurde zur Erhöhung der Leitfähigkeit bei den Elektrolysen die Solvobase $[(C_6H_5)_3NH]Cl$ als indifferenter Elektrolyt zugesetzt. In $POCl_3$ entsteht als kathodisches Reduktionsprodukt hellbraunes, festes, polymeres Phosphormonoxyd, $(PO)_n$, und an der Anode Chlor, das in $POCl_3$ gelöst bleibt. Aus dem Mengenverhältnis der Zersetzungsprodukte $PO:Cl_2 = 2:3$ ergibt sich das Dissoziations-

zu erwartenden Wasserstoffs. Das schwach gelbliche, eigentlich riechende Hydrolysat wirkt stark reduzierend auf $KMnO_4$ und $AgNO_3$. Mit Ammoniak bildet sich relativ stabiles, nahezu farbloses $[(C_6H_5)B-NH_3]_n$. Das Verhalten des $[(C_6H_5)B]_n$ bei der Hydrolyse läßt den Schluß zu, daß es sich um ein Phenyl-Derivat des von A. Stock und W. Mathing¹⁾ beschriebenen $(BH)_x$ handelt.

Eingegangen am 26. Juli 1960 [Z 941]

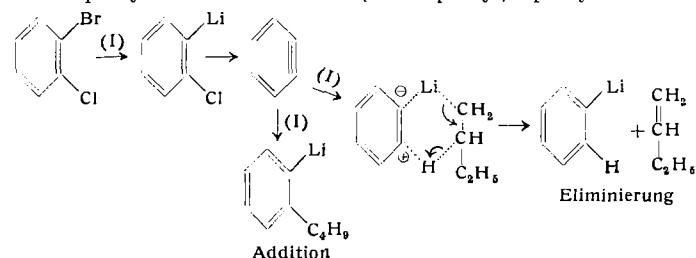
¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1469 [1936].

Eine neue Reaktion mit Dehydrobenzol

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN
und Dipl.-Chem. H.-I. JOSCHEK

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Setzt man o-Chlorbrombenzol bei $-60^{\circ}C$ mit Butyllithium (I) um, so entstehen nach dem Carbonisieren o-Chlorbenzoësäure, 2-Chlor-biphenyl-2'-carbonsäure und 2-(o-Chlorphenyl)-biphenyl-2'-



carbonsäure¹⁾. Die beiden letzten Reaktionsprodukte bilden sich über Dehydrobenzol. Daneben entstehen jedoch, wie wir gefunden haben, noch zwei weitere Säuren: Benzoësäure (II) und o-Butylbenzoësäure (III). Beide Säuren wurden in Form ihrer Methyl-ester gaschromatographisch nachgewiesen und durch ihr IR-Spektrum identifiziert. Das Verhältnis (II):(III) ist stark temperatur-abhängig. Bei $-80^{\circ}C$ beträgt es 1:2, bei $20^{\circ}C$ 1:40.

Neben Benzoësäure läßt sich Buten-(1) nachweisen. Die verwendete ätherische Lösung von I war frei von Buten-(1), eine Reaktion des Dehydrobenzols mit eventuell in der Lösung vorhandenem LiH ist damit ausgeschlossen. Die Benzoësäurebildung stellt somit eine Eliminierungsreaktion des Dehydrobenzols dar.

4-Methyl-dehydrobenzol aus 4-Chlor-3-bromtoluol oder 4-Fluor-toluol ergibt mit I ganz analog neben den Produkten der Additionsreaktion m- und p-Toluylsäure, die Produkte der Eliminierungsreaktion. Wiederum beobachtet man eine starke Temperaturabhängigkeit des Reaktionsverlaufs.

Die große Temperaturabhängigkeit deutet auf ein selektives Verhalten des Dehydroaromatens. Wir nehmen an, daß die Eliminierung über einen cyclischen Übergangszustand verläuft, der sich vom Übergangszustand der Additionsreaktion des Dehydroaromatens unterscheidet. Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses Eliminierungsreaktion: Additionsreaktion ist wohl im wesentlichen auf Entropieeffekte zurückzuführen. Die experimentellen Ergebnisse sind ein eindeutiges Argument zugunsten der Ansicht, daß Dehydroaromatens als echte Zwischenprodukte aufzufassen sind²⁾.

Eingegangen am 27. Juli 1960 [Z 943]

¹⁾ H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2217 [1956]. — ²⁾ G. Wittig, Angew. Chem. 69, 245 [1957]; R. Huisgen, W. Mack u. L. Möbius, Tetrahedron 9, 29 [1960].

Schema von $POCl_3$:

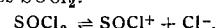


wobei eine evtl. Solvatation der Ionen unberücksichtigt bleibt.

Die Elektrolysen in $SOCl_2$, die bei $+15$, 0 , -15 und $-78^{\circ}C$ untersucht wurden, liefern als Anodenprodukt gleichfalls Chlor, das in $SOCl_2$ quantitativ gelöst bleibt. Das kathodische Primärprodukt $SOCl$ zerfällt je nach der Elektrolyse-Temperatur verschieden:

- (1) $2 SOCl = SO + SOCl_2$
- (2) $6 SOCl = S_2O + SO_2 + 3 SOCl_2$
- (3) $4 SOCl = 2 SO_2 + S_2Cl_2 + Cl_2$

Bei $-78^{\circ}C$ verlaufen (1) und (2), bei den drei anderen genannten Elektrolyse-Temperaturen dagegen (2) und (3) nebeneinander. Das bei allen Temperaturen, allerdings in wechselnden Mengen gebildete S_2O ist Polyschwefeloxid, das in $SOCl_2$ unlöslich ist. Die Elektrolyseprodukte von $SOCl_2$ bestätigen die schon früher auf Grund von Solvoneutralisationen und Solvolyse angenommene Eigendissociation des $SOCl_2$:



[VB 361]