

Ergänzung

Da das abgespaltene CS_2 keinen Aufschluß darüber gibt, ob die Analysenprobe nur aus einer der genannten Thioverbindungen oder einem Gemisch besteht, führt man den Nachweis bzw. die Bestimmung über die abgespaltenen Amine oder man trennt die Komponenten auf Grund der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dimethylamin und Pyrrolidin sind leicht bzw. unter Zusatz von Methanol wasser dampfflüssig. Das Äthylen-diamin dagegen destilliert erst aus einem Glycerin-Gemisch. Zur Trennung durch Lösen sind geeignet: Methanol, Essigester, Chloroform¹⁵⁾ und Methylchlorid. Aus einem Gemisch von Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Zink mit Tetramethyl-thiuramdisulfid oder Dipyrrolidyl-thiuramdisulfid lassen sich z. B. die bei-

den Thiuramdisulfide quantitativ abtrennen. Wie schon gesagt, ist es auch möglich, das Kation von Dithiocarbamaten miteinzubeziehen.

Mit Ausnahme von Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Mangan lösen sich in Pyridin und Ameisensäure alle bisher untersuchten Dithiocarbamate und Thiuramdisulfide. Zur Analyse von Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Mangan löst man 0,2 g statt in Pyridin in 2 ml 1 n Natronlauge, gibt dann die Ameisensäure zu und beendet das Kochen der Lösung erst nach 2 Stunden.

Da in der beschriebenen Ausführung aus Polyäthylen-thiuramdisulfid und damit hergestellten kombinierten Produkten CS_2 nicht stöchiometrisch abgespalten wird, ist die Pyridin-Ameisensäure-Methode für diese Produkte vorerst als brauchbare Konventionalmethode anzusehen.

Eingegangen am 25. Oktober 1960 [A 106]

¹⁵⁾ W. Fischer, Z. analyt. Chem. 137, 90 [1952].

Zuschriften

Intermetallische Verbindungen der höheren Erdalkalimetalle mit Antimon und Wismut

Von Prof. Dr. G. BRAUER und Dr. OTTO MÜLLER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Die intermetallischen Verbindungen Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2 weisen bekanntlich salzartige Stöchiometrie auf und kristallisieren im La_2O_3 -Gittertyp (D₅₂-Typ). Die entsprechenden Verbindungen von Calcium, Strontium oder Barium mit Antimon oder Wismut besitzen jedoch nach unseren Beobachtungen keine salzanaloge Zusammensetzung und Struktur, sondern sind reicher an Erdalkalimetall. Aus Legierungsschmelzen mit Überschuß an Erdalkalimetall erhielten wir durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak die gut kristallisierten Verbindungen $\text{Ca}_{1,75}\text{Sb}$, $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}$, Sr_2Sb , Sr_2Bi und $\text{Ba}_{2,2-2,4}\text{Bi}$. Ihre Dichte beträgt 3,74, 5,21, 4,52, 5,69 bzw. 6,04 g/cm³. Die Phasen $\text{Ca}_{1,75}\text{Sb}$ und $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}$ sind isotyp und kristallisieren rhombisch, Raumgruppe Pnma oder Pna 2₁, 33 Atome ($\text{Ca}_{21}\text{Sb}_{12}$) in der Elementarzelle, Zellenabmessungen $a = 8,32$, $b = 9,57$, $c = 12,50$ Å ($\text{Ca}_{21}\text{Bi}_{12}$: 8,46; 9,69; 12,74 Å). Die Verbindungen Sr_2Sb und Sr_2Bi sind ebenfalls isotyp und besitzen ein tetragonales Gitter, Raumgruppe I4/mmm, 12 Atome (Sr_8Sb_4) in der Elementarzelle, $a = 5,00$, $c = 17,41$ Å (Sr_8Bi_4 : 5,06; 17,72 Å). Die Atomlagen dieses Gittertyps konnten wir genau bestimmen. Die Struktur der Verbindung $\text{Ba}_{2,2-2,4}\text{Bi}$ ist der von Sr_2Sb sehr ähnlich; sie läßt sich ebenfalls tetragonal mit $a = 5,28$, $c = 18,75$ Å beschreiben. Die bisher allgemein gemachte Annahme, daß die genannten Verbindungen eine Formelzusammensetzung M_3X_2 besäßen, muß nach unseren Befunden korrigiert werden.

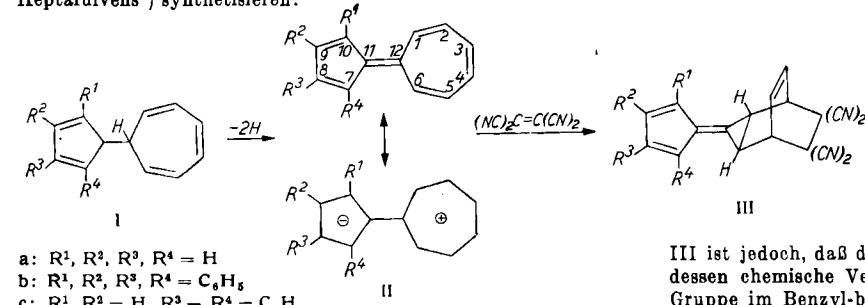
Eingegangen am 6. Februar 1961 [Z 46]

7.8.9.10-Tetraphenyl-sesquifulvalen

Von Dr. H. PRINZBACH

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Für den nicht-alternierenden¹⁾ Kohlenwasserstoff Sesquifulvalen (IIa) hatten MO-Berechnungen nach dem einfachen LCAO-Verfahren eine beträchtliche π -Elektronen-Delokalisierungsenergie und ausgeprägt polaren Charakter vorausgesagt²⁾. Wir konnten den ersten im Siebenring unsubstituierten Abkömmling von IIa und damit auch ein stabiles Derivat des äußerst unbeständigen Heptafulvens³⁾ synthetisieren:



Kondensation von Tetraphenyl-cyclopentadien-natrium mit Tropylumbrimid ergibt in 70–80 % Ausbeute 11,12-Dihydro-7,8,9,10-tetraphenyl-sesquifulvalen (Ib, Fp 191 °C, λ_{\max} (Cyclohexan) = 320 m μ (log ε = 3,95), 245 m μ (log ε = 4,49)). Mit überschüssigem Acetylenedicarbonsäure-dimethylester bzw. Tetracyanäthylen bildet Ib ein Monoaddukt. Dehydrierung mittels Halogenchinonen führt in guter Ausbeute zu IIb, tieffarbene, metallisch glänzende Blättchen (aus tiefroter benzolischer Lösung), Fp 250 °C (Zers.). Das UV-Spektrum (Cyclohexan) zeigt keinerlei Feinstruktur ($\lambda_{\max} = 459$ m μ (log ε = 4,34), 268 m μ (log ε = 4,40)) das IR-Spektrum keine aliphatische C–H-Absorption. Während IIb nur unter scharfen Bedingungen mit Acetylenedicarbonsäure-dimethylester reagiert, bildet es mit Tetracyanäthylen leicht ein Monoaddukt, Fp 204–205 °C (Zers.). Diesem sollte auf Grund seines UV-Spektrums (Tetrahydrofuran, $\lambda_{\max} = 355$ m μ (log ε = 4,07), 248 m μ (log ε = 4,50)) Struktur IIIb zukommen. IIb reagiert momentan mit Lithiumaluminiumhydrid sowie mit Butyl-lithium, katalytisch wird es glatt hydriert.

Die analoge Dehydrierung von Ia erbrachte bislang keine rein zu fassenden Produkte, während die Dehydrierung von Ic an der Bildung stabiler Komplexe mit den Halogenchinonen scheiterte.

Eingegangen am 2. Februar 1961 [Z 44]

¹⁾ H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 121. — ²⁾ E. D. Bergmann: The Fulvenes, in „Progress in Organic Chemistry“ Bd. 3, Butterworth Scientific Publ. London 1955. — ³⁾ W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron, im Druck.

8-Benzyl-9,10-benzo-sesquifulvalen

Von Dr. H. PRINZBACH und cand. chem. D. SEIP

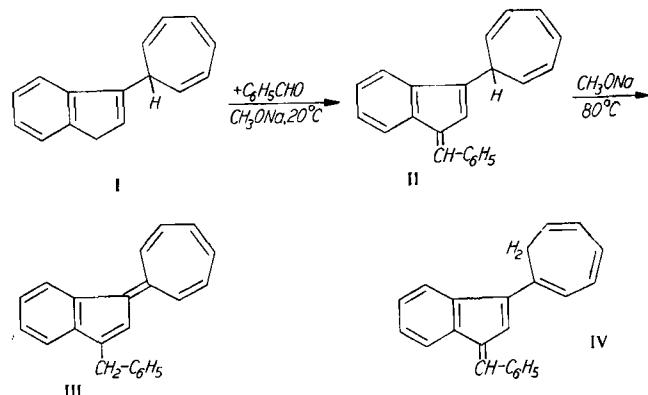
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Nur im 5-Ring substituierte Abkömmlinge des Sesquifulvalens sind erstaunlich stabil¹⁾. Wir vermuteten, daß in formaler Analogie zu einer aus der Fulvenchemie bekannten prototropen Umlagerung²⁾ Sesquifulvalen-Derivate sich in basischen Medien aus ihren Fulvenisomeren gewinnen lassen sollten (vgl. Schema Seite 170).

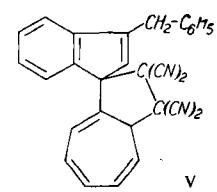
Umsetzung von Inden-natrium mit Tropylumbrimid liefert I als gelbstichiges Öl ($K_{p_{0,005}} 105-107$ °C). Die spektroskopischen Daten sowie die Adduktbildung mit Tetracyanäthylen stützen die angeführte Struktur. Einwirkung von Benzaldehyd und Natriummethylat bei 20 °C führt zu dem Fulven II;

dieses isomerisiert bei erhöhter Temperatur zu violetten Nadeln (aus Äthanol), Fp (Zers.) 109 °C (unter den gleichen Bedingungen wird I nicht verändert). IR- und UV-Absorptionsmessungen lassen zwischen den Strukturen III bzw. IV nicht eindeutig unterscheiden. Beweisend für III ist jedoch, daß das Protonenresonanz-Signal der CH_2 -Gruppe, dessen chemische Verschiebung ($\tau = 6,15$) derjenigen der CH_2 -Gruppe im Benzyl-benzyliden-inden ($\tau = 6,03$) entspricht, nicht

aufgespalten ist, während für IV eine Spin-Spin-Aufspaltung von einigen Hz zu erwarten wäre.



III ist unter Luftausschluß längere Zeit haltbar. Mit Tetracyanäthylen bildet es schon bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten ein farbloses Monoaddukt, Fp 153 °C; dieses ist in Cyclohexan stabil, dissoziert aber in Acetonitril rasch, in Tetrahydrofuran langsamer in seine Bestandteile. Auf Grund des UV-Spektrums glauben wir, daß es sich um V, das Produkt einer 1,3-Addition handelt. Die Darstellung des einfachen 8-Benzyl-sesquifulvalens auf diesem Wege ist uns bislang noch nicht geglückt.



Prof. Dr. A. Lüttringhaus danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 2. Februar 1961 [Z 45]

¹⁾ H. Prinzbach, Angew. Chem. 73, 169 [1961]. — ²⁾ W. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 415, 274 [1906]; H. M. Wüest, ebenda 415, 291 [1906].

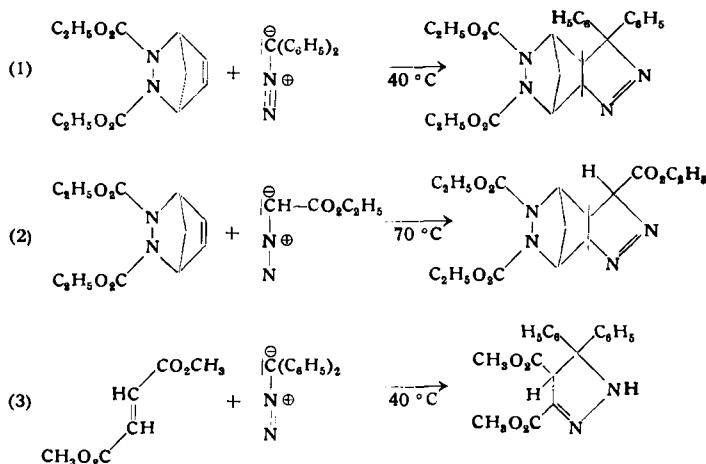
Kinetik und Mechanismus der 1,3-dipolaren Additionen der Diazoalkane

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. H. STANGL,
Dr. H. J. STURM und H. WAGENHOFER

Institut für Organische Chemie der Universität München

α,β -Ungesättigte Ketone, Carbonsäureester und Nitrile addieren Diazolkane unter Bildung von Pyrazolininen, während nicht-konjugierte Olefine resistent sind. Dem trug ein Zweistufenmechanismus¹⁾ Rechnung, aus dessen Geschwindigkeitsbestimmendem, ersten Schritt ein mesomeriestabilisiertes Zwitterion hervorgeht. Kinetische Studien sind jedoch nur mit dem Schema der 1,3-dipolaren Addition²⁾, d. h. des unmittelbar zum Ring führenden, einstufigen Mehrzentrenprozesses, vereinbar.

Die Geschwindigkeitskonstanten (in l/Mol·sec) der Pyrazolin-Ringschlüsse (1) bis (3) erwiesen sich als nur wenig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig (Tabelle 1). Während die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe geschwindigkeitsmäßig stark von der Polarität des Solvens profitieren sollte, entspricht



Lösungsmittel	Dielektrizitätskonst.	(1) $10^4 k_2$	(2) $10^4 k_2$	(3) $10^4 k_2$
Cyclohexan	2,0	3,00	1,59	—
Benzol	2,2	2,43	0,97	1,44
Dioxan	2,2	2,93	1,39	1,15
Essigester	6,0	2,27	1,10	1,25
Methylglykoh	17,2	3,64	1,13	3,70
Cyclohexanon	18,3	—	1,70	—
Äthanol	24,3	4,37	0,62	5,24
Aceton	20,7	2,38	—	1,10
Acetonitril	37,5	2,61	1,09	2,63
Dimethylformamid	37,6	2,90	1,70	2,45

Tabelle 1

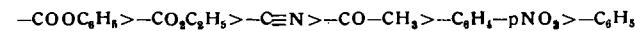
der geringe Einfluß der Erwartung für die Mehrzentrenaddition, bei der die beiden neuen Bindungen in einer cyclischen Elektronenverschiebung gleichzeitig entstehen. Die Aktivierungsentropien (in Dimethylformamid) betrugen -33 cal/Grad für Reaktion (1) und -39 cal/Grad für (3), die Aktivierungsenthalpien 13,0 bzw. 8,5 kcal/Mol. Dies steht mit der hohen Ordnung des Übergangszustandes von Mehrzentrenprozessen in Einklang.

Auch der ungewöhnlich große Einfluß sterischer Faktoren ist nur mit der 1,3-dipolaren Addition vereinbar. Die Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von Diphenyldiazomethan an Olefine und Acetylene in Dimethylformamid bei 40 °C erstrecken sich über mehr als 4 Zehnerpotenzen (Tabelle 2) und erlauben folgende Schlüsse:

Dipolarophil	$10^5 k_2$ (l/Mol · sec)
Konjugierte Alkene	
1,1-Diphenyl-äthylen	0,27
Benzalaceton	0,72
Zimtsäure-äthylester	1,25
Styrol	1,40
Crotonsäure-äthylester	2,46
p-Nitro-zimtsäure-äthylester	8,00
Methacrylsäure-äthylester	50,5
Maleinsäure-dimethylester	68,5
Acrylnitril	434
Acrylsäure-äthylester	707
trans-Dibenzoylähthylen	979
Fumarsäure-dimethylester	2450
Acrylsäure-phenylester	2500
Maleinsäureanhydrid	5830
Gespannte Alkene	
Norbornen	2,86
Dicyclopentadien	3,45
endo-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-dicarbonsäure-(5,6)-dimethylester	5,28
2,3-Diaza-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3)-diäthylester	29
Alkine	
Phenylacetylen	1,18
Propinal-dl-n-propyl-acetal	2,22
Phenylpropioläure-äthylester	3,33
Propiolsäure-methylester	1065
Acetylenedicarbonsäure-diäthylester	9680

Tabelle 2

1. Jegliche Konjugation erhöht die Aktivität des olefinischen Dipolarophils, wobei folgende Abstufung erkennbar ist:



2. Mit steigendem Raumanspruch nimmt die Aktivität des Dipolarophils ab. Die Einführung einer α -Methylgruppe vermindert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Acrylsäureesters um den Faktor 14, während eine β -Methylgruppe (Crotonsäureester) gar ein Absinken auf $1/_{280}$ zur Folge hat.

Eingegangen am 9. Februar 1961 [Z 49]

¹⁾ Vgl. B. Eistert, Angew. Chem. 54, 99, 127 [1941]; R. Huisgen, ebenda 67, 439 [1955]. — ²⁾ R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese, Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 73; Proc. chem. Soc. [London], im Druck.