

Ionen in die in der Schmelze vorhandenen Hohlräume eingebaut werden. (Das Molvolumen für reines SiO₂-Glas beträgt 27,30 cm³). Nimmt man an, daß die He-Löslichkeit nur vom Hohlraumvolumen abhängig ist, dann muß die beobachtete Abnahme der Löslichkeit dem Volumen der zusätzlichen Li⁺-Ionen entsprechen, d. h. man kann aus der Löslichkeitsabnahme den Ionenradius des Li⁺-Ions berechnen. Mit einer Abnahme der He-Löslichkeit von $k_1 MV_1 - k_2 MV_2 = 0,140 \text{ cm}^3$ und einer Zunahme von $0,749 \cdot 10^{23}$ Li⁺-Ionen (pro Molvolumen) ergibt sich für das Li⁺-Ion ein Ionenradius von 0,76 Å, der in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben über den Li⁺-Ionenradius steht, was obige Annahme über den Mechanismus der He-Löslichkeit bestätigt und Aussagen über das Hohlraumvolumen der Glasschmelzen erlaubt.

Über die Meßmethode und weitere Messungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 4. Dezember 1961 [Z 188]

[1] J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson u. J. L. White, Trans. Far. Soc. 52, 299 (1956).

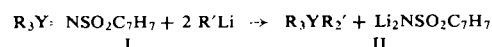
Pentaaryl-Derivate der Elemente der 5. Hauptgruppe

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. D. Hellwinkel

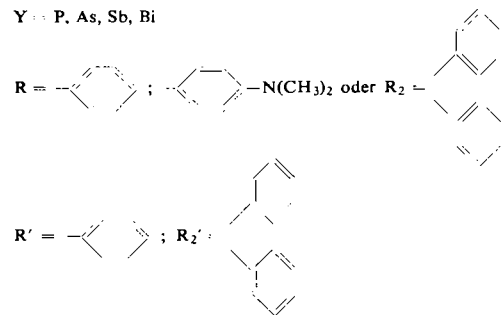
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die Phosphoran-Synthese von G. Wittig und E. Kochendörfer, die auf der Umsetzung von Triarylphosphinphenylimin-Derivaten mit zwei Äquivalenten Aryllithium beruht [1], läßt sich nicht auf die Arsen-Reihe übertragen, da Triphenylarsin und Analoge mit Phenylazid nicht reagieren.

Man stellte fest, daß sich auch Triphenyl-p-toluolsulfonylimin-Derivate (I), die bei Einwirkung von Chloramin T auf Triphenylarsin und Analoge entstehen [2], in guter Ausbeute zu den zugehörigen Pentaaryl-Verbindungen II umsetzen lassen.



Y = P, As, Sb, Bi



Über die Chemie der Bis-diphenylphenyl-phosphorane [1], -arsorane und -stiborane wird eine umfassende Veröffentlichung vorbereitet.

Eingegangen am 12. Dezember 1961 [Z 181]

[1] G. Wittig u. E. Kochendörfer, Angew. Chem. 70, 506 (1958).

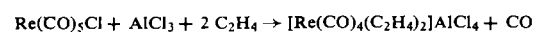
[2] F. G. Mann u. E. L. Chaplin, J. chem. Soc. (London) 1937, 530, 535.

Rhenium(I)-tetra-carbonyl-di-äthylen-Kation

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dr. K. Öfele

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Anschluß an unsere Arbeiten über bisher unbekannte Äthylen-π-Komplexe mit Mn [1], Fe [2], Mo [2], W [2] und Cr [3] erhielten wir als ersten solchen Komplex mit Rhenium unter ~ 250 atm C₂H₄-Druck bei 45 °C in Cyclohexan gemäß



das farblose, diamagnetische [Re(CO)₄(C₂H₄)₂]⁺-Kation, das bei der Hydrolyse als schwerlösliches Hexafluorophosphat abgefangen wurde. Das aus Aceton/Äther umkristallisierte, durch Totalanalyse gesicherte Komplexsalz [Re(CO)₄(C₂H₄)₂PF₆] zeigt im IR-Spektrum CO-Banden bei 2146, 2053 und 2016 cm⁻¹, sowie die ν_{C=C}-Schwingung bei 1539 cm⁻¹ gegenüber 1541 cm⁻¹ (Korr.) [1b] bei [Mn(CO)₅C₂H₄AlCl₄]. Das in D₂O gelöste Kation gibt nur ein Protonensignal bei τ = 6,6 (TMS als äußerer Standard) [4]. Wir schließen auf einen oktaedrischen Re(I)-Durchdringungskomplex, bei dem gemäß den drei auftretenden CO-Banden cis-Stellung der π-gebundenen C₂H₄-Liganden vorliegen muß [5].

Da sich trans-PtCl₂(C₂H₄)₂ [6] bereits oberhalb -6 °C zersetzt, liegt hier erstmals ein stabiler Di-äthylen-metallkomplex vor.

Eingegangen am 12. Dezember 1961 [Z 180]

[1] a) H. P. Kögler u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 15b, 676 (1960); b) E. O. Fischer u. K. Öfele, Angew. Chem. 73, 581 (1961).

[2] E. O. Fischer u. K. Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200 (1961).

[3] E. O. Fischer u. P. Kuzel, Z. Naturforsch. 16b, 475 (1961).

[4] Untersuchungen von H. Keller.

[5] Untersuchungen von H. P. Fritz.

[6] J. Chatt u. R. G. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1952, 2622.

Umlagerung eines Cyclopropan-Derivats in eine heterocyclische Siebenring-Verbindung

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel und Dipl.-Chem. R. Erb

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

cis-1,2-Divinylcyclopropan isomerisiert sich bereits bei seiner Bildung (80 °C) unter Cope-Umlagerung zum Cycloheptadien-(1,4) [1], während das trans-Isomere erst beim Erhitzen auf 190 °C in Cycloheptadien-(1,4) übergeht [2], da es die sterischen Voraussetzungen für den cyclischen Übergangszustand der Cope-Umlagerung nicht erfüllt. Die Vermutung lag nahe, daß Cyclopropan-Verbindungen, die sich vom cis-1,2-Divinylcyclopropan durch Ersatz einer Vinylgruppe gegen eine andere Doppelbindungsfunktion, z. B. -N=C=O, >C=N- oder >C=O, ableiten, eine der Cope-Umlagerung analoge Valenzisomerisierung einzugehen vermögen.

Die Umsetzung von Diazoessigsäureäthylester (1 Mol) mit überschüssigem Butadien (6 Mol) bei 100–110 °C (8 Std.) liefert mit 80-proz. Ausbeute 2-Vinylcyclopropan-carbonsäureäthylester (I), cis-: trans-Form = 45:55. Das Gemisch wurde in cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-carbonsäureazid (II) übergeführt und die Azide bei 80 °C in Benzol dem Curtius-Abbau unterworfen. Dabei entstanden zwei Produkte der Zusammensetzung C₆H₇ON: eine feste Substanz (V), Fp = 48–50 °C (32 % bezogen auf die Gesamtmenge der isomeren Säurechloride), und eine Flüssigkeit (VI), Kp₁₆₅ = 85–86 °C, n_D²⁰ = 1,4630 (33 %).

