

Ionen in die in der Schmelze vorhandenen Hohlräume eingebaut werden. (Das Molvolumen für reines SiO_2 -Glas beträgt $27,30 \text{ cm}^3$.) Nimmt man an, daß die He-Löslichkeit nur vom Hohlräumvolumen 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 $k_1 \text{MV}_1 - k_2 \text{MV}_2 = 0,140 \text{ cm}^3$ und einer Zunahme von $0,749 \cdot 10^{-3} \text{ Li}^+$ -Ionen (pro Molvolumen) ergibt sich für das Li^+ -Ion ein Ionenradius von $0,76 \text{\AA}$, 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 Hohlräumvolumen 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).

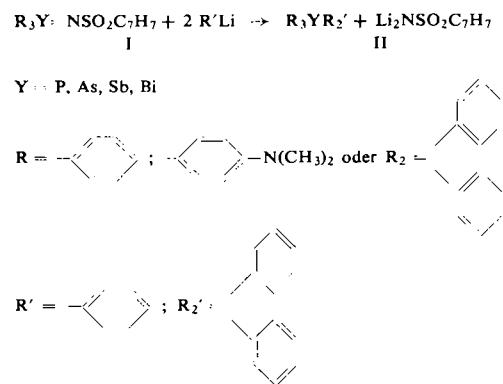
Pentaaryl-Derivate der Elemente der 5. Hauptgruppe

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.



Über die Chemie der Bis-diphenyl-phenyl-phosphorane [1], -arsorane und -stiborane wird eine umfassende Veröffentlichung vorbereitet. Eingegangen am 12. Dezember 1961. [Z 1811]

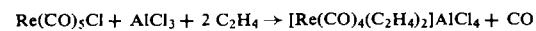
[1] G. Wittig u. E. Kochendörfer, *Angew. Chem.* 70, 506 (1958).
 [2] F. G. Mann u. E. L. Chaplin, *J. chem. Soc. (London)* 1937, 530, 535.

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 $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{+}$ -Kation, das bei der Hydrolyse als schwerlösliches Hexafluorophosphat abgefangen wurde. Das aus Aceton/Äther umkristallisierte, durch Totalanalyse gesicherte Komplexsalz $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ zeigt im IR-Spektrum CO-Banden bei 2146, 2053 und 2016 cm^{-1} , sowie die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung bei 1539 cm^{-1} gegenüber 1541 cm^{-1} (Korr.) [1b] bei $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}_4]\text{AlCl}_4$. Das in D_2O gelöste Kation gibt nur ein Protonensignal bei $\tau = 6,6$ (TMS als äußerer Standard) [4]. Wir schließen auf einen oktaedrischen $\text{Re}(\text{l})$ -Durchdringungskomplex, bei dem gemäß den drei auftretenden CO-Banden cis-Stellung der π -gebundenen C_2H_4 -Liganden vorliegen muß [5].

Da sich trans-PtCl₂(C₂H₄)₂ [6] bereits oberhalb $\sim 6^{\circ}\text{C}$ zerstetzt, liegt hier erstmals ein stabiler Di-äthylen-metallkomplex vor. Einiges später am 12. Dezember 1961. [7, 189]

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. $-\text{N}=\text{C}-\text{O}$, $>\text{C}-\text{N}$ - oder $>\text{C}=\text{O}$, 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 C_6H_7ON : eine feste Substanz (V), F_p – 48–50°C (32 %) bezogen auf die Gesamtmenge der isomeren Säurechloride, und eine Flüssigkeit (VI), $Kp_{165} = 85$ –86°C, $n_{D}^{20} = 1.4630$ (33 %).

