

(4): $n = 2$ [4], $X = \text{ClO}_4^-$, $F_p = 114\text{--}115^\circ\text{C}$, Ausb. 72%; $n = 3$ [4], $X = \text{Br}^-$, $F_p = 261\text{--}262^\circ\text{C}$, Ausb. 66%; $n = 4$ [4], $X = \text{Br}^-$, $F_p = 245\text{--}247^\circ\text{C}$, Ausb. 54%; 1.2-Bis-dibrommethyl-benzol ergibt das Phospha-indanderivat (6) [6], $X = \text{ClO}_4^-$, $F_p = 180\text{--}181^\circ\text{C}$, Ausb. 42% (neben geringen hochschmelzenden Anteilen, $F_p > 340^\circ\text{C}$); cis-1.4-Dibrombuten-2 führt zu (7), $X = \text{ClO}_4^-$, $F_p = 120\text{--}121^\circ\text{C}$, Ausb. 18%. Eine Lösung von 2 Mol (1) und 1 Mol (2) in o-Dichlorbenzol wird langsam zu siedendem o-Dichlorbenzol getropft und nach beendeter Zugabe noch 10–20 min am Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird (4) abfiltriert.

Die z.T. über 50% liegenden Ausbeuten – bezogen auf (2) – deuten auf die Weiterreaktion von Diphenylbromphosphin (5) mit (1) zu (4) entsprechend den von H. Hoffmann [2] untersuchten Umsetzungen von (5) mit Alkyljodiden.

Eingegangen am 29. Juli 1963 [Z 551]

[1] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1397 (1959).

[2] H. Hoffmann, R. Grünwald u. L. Horner, Chem. Ber. 93, 861 (1960).

[3] Siehe [2] und auch W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 669 (1963).

[5] S. O. Grim u. R. Schaaff, Angew. Chem. 75, 669 (1963).

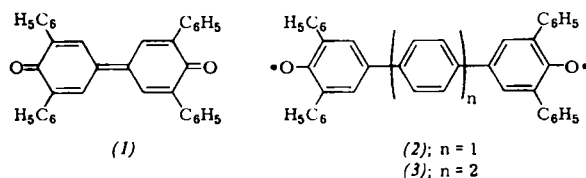
[6] F. G. Mann, J. T. Millar u. F. H. C. Stewart, J. chem. Soc. (London) 1954, 2832.

Bis-phenoxy-Radikale der Polyphenylreihe

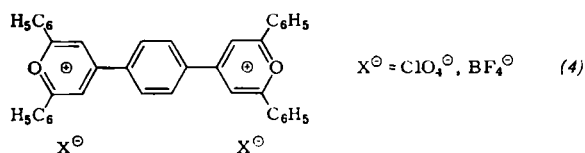
Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. W. Umbach und Dr. K. H. Blöcher

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Während Tetraphenyl-diphenochinon (1) [1] im wesentlichen als Chinon vorliegt – die rötlich-grünen Kristalle geben nur ein äußerst schwaches EPR-Signal – geben das Tetraphenyl-terphenyl-Derivat (2) und das Tetraphenyl-quaterphenyl-Derivat (3) [2], die wir beide als tiefarbige, kristallisierte, sauerstoffbeständige Verbindungen erhalten haben, ein sehr kräftiges EPR-Signal.



(2) wurde aus dem Dipyrylium-Salz (4) durch zweifache Nitromethan-Kondensation[3], Reduzieren, Diazotieren, Verkothen und Dehydrieren des Bisphenols gewonnen; (3) wurde aus 2.4.6-Triphenylphenol mit $\text{SOCl}_2/\text{AlCl}_3$ und Dehydrieren des Bisphenols – unabhängig davon auch aus 2.6-Diphenyl-4-(4-bromphenyl)-anisol und Kupferpulver durch nachfolgende Ätherspaltung sowie Dehydrierung – erhalten.



Die Redoxkraft von (3) ist größer als die von (2) [und von (1)], da (3) das Phenol von (2) [und von (1)] sofort zu dehydrieren vermag. Die neuen Radikale lassen sich mit den C-Radikalen vom Typ des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs vergleichen. Die zum O-Atom ortho-ständigen Phenylreste werden für die Stabilität benötigt. Die nicht

ortho-aryl-substituierten Bisphenole vom Typ (2) und (3) geben keine stabilen Radikale.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 558]

[1] J. Plešek, Chem. Listy 50, 246 (1956); H. D. Schminke, Dissertation, Universität Marburg 1961.

[2] K. H. Blöcher, Dissertation, Universität Marburg 1961.

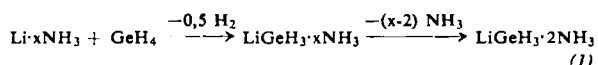
[3] K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).

Darstellung von $\text{LiGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und KSbH_2

Von Priv.-Doz. Dr. E. Amberger und Dr. H. D. Boeters

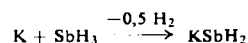
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

German setzt sich mit Lithium in flüssigem NH_3 quantitativ zu Lithiumgermyl-diammoniakat (1) um:



Dazu wird gasförmiges German in die Metall-Lösung etwas oberhalb des Schmelzpunkts ($-77,7^\circ\text{C}$) bis zur Entfärbung (etwa 45 min bei 0,005 g-Atomen Li) eingeleitet. Die GeH_4 -Tension bei -77°C (1350 Torr) ist größer als die NH_3 -Tension (48 Torr). Anschließend wird NH_3 bei $-78,2^\circ\text{C}$ absublimiert. (1) hinterbleibt als beständiger, hellgrauer Festkörper. Erwärmt man es auf Raumtemperatur, so bildet sich unter NH_3 -Entwicklung (2 Mol) eine Schmelze über einem Bodenkörper. Bei längerem Stehen bei 20°C , schneller bei 250°C , zerfällt der Bodenkörper unter H_2 -Entwicklung und Verfärbung über gelb und braun nach schwarz. German wird dabei nicht frei.

Stibin setzt sich mit Kalium in flüssigem NH_3 quantitativ zu Kaliumdihydrogenantimonid (2) um:



Dabei ist es jedoch nicht möglich, gasförmiges Stibin in die Metall-Lösung bei -77°C einzuleiten, da es eine kleinere Tension als NH_3 besitzt (SbH_3 -Tension: 34 Torr bei -77°C). Kondensiert man überschüssiges Stibin auf die eingefrorene Metall-Lösung und taut anschließend die Lösung auf, so scheidet sich Antimon ab. Dieses läßt sich vermeiden, wenn Stibin bei einem Partialdruck von etwa 10 Torr zusammen mit Propan in die Metall-Lösung bei -77°C bis zur Entfärbung (50 min bei 0,01 g-Atomen K) eingeleitet wird. Der Wasserstoff im Gasmisch (C_3H_8 , NH_3 , H_2) läßt sich leicht durch Ausfrieren von C_3H_8 und NH_3 bestimmen. Anschließend wird NH_3 bei $-78,2^\circ\text{C}$ absublimiert. (2) hinterbleibt als beständiger, rotbrauner Festkörper. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbt er sich unter H_2 -Entwicklung schwarz.

Eingegangen am 6. August 1963 [Z 555]

Azulene aus Pyrylium-Salzen und Wittig-Reagenz

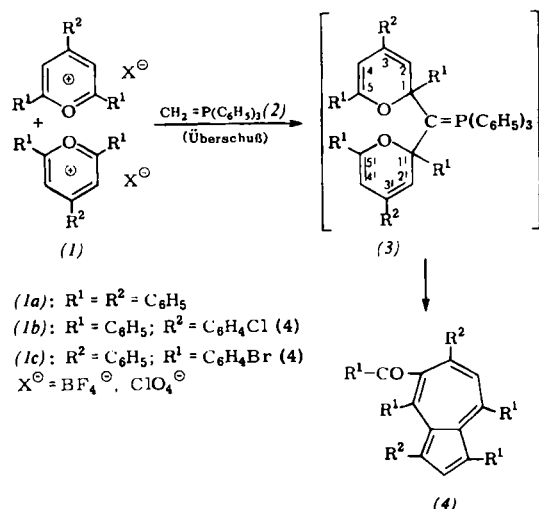
Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. K. H. Wolf und H. Wache

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Pyrylium-Salze (1) liefern mit Triphenylphosphin-methylen (2) normalerweise Benzol-Derivate [1]: So entsteht aus 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat (oder -perchlorat) und (2) in Gegenwart von tert. Butylat in tert. Butanol oder in wenig Acetonitril sym. Triphenylbenzol, aus 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyrylium-Salz Tetraphenylbenzol ($F_p = 217\text{--}218^\circ\text{C}$) und aus Pentaphenyl-pyrylium-Salz Pentaphenylbenzol ($F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$).

Läßt man 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-Salz (1a) und (2) in CH_2Cl_2 oder in viel Acetonitril reagieren, in denen es sich relativ gut löst, so bildet sich aus 2 Mol (1a) und 1 Mol (2) ein tiefblaues Azulen (4) vom $F_p = 289\text{--}290^\circ\text{C}$ in etwa

30 % Ausb. Seine Konstitution ergibt sich u. a. aus dem Spektrum im sichtbaren Bereich, dem Fluoreszenz-, IR- und NMR-Spektrum sowie der Tatsache, daß (4) mit Säuren ein farbloses Salz liefert, das durch Zusatz von viel Wasser oder von Basen die blaue Substanz zurückliefert. Mit (1b) und (1c) entstehen die chlor- bzw. brom-substituierten Azulene.



Mit Tetra- und Pentaphenyl-pyrylium-Salz gelang die Reaktion nicht. Die neuartige Reaktion muß über ein Primäradditionsprodukt [etwa (3)] führen, das durch Entprotonierung, Ringöffnung, Aldol-Kondensation zwischen C_4 und C_5 , und eine eigenartige trans-annulare C-C-Verknüpfung zwischen C_4' und dem Methylen-C von (2) unter Abspaltung von Triphenylphosphin (das wir als HgCl_2 -Additionsverbindung vom $\text{Fp} = 285^\circ\text{C}$ fassen konnten), das Azulen ergibt.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 557]

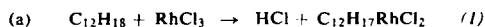
[1] K. Dimroth u. K. H. Wolf, unveröffentlicht; G. Märkl, Angew. Chem. 74, 696 (1962).

π -Cyclododeca-1.5.9-trienyl-rhodiumdichlorid

Von G. Pajaro und R. Palumbo

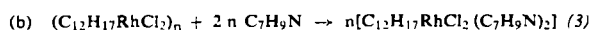
Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Neapel (Italien) – Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole – Sez. VII

Es gelang uns, erstmalig eine π -Allyl-Verbindung des Rh^{3+} darzustellen, das π -Cyclododeca-1.5.9-trienyl-rhodiumdichlorid (1). Es entsteht nach (a) in 80-proz. Ausbeute, wenn überschüssiges trans,trans,trans-Cyclododeca-1.5.9-trien (2) zu einer



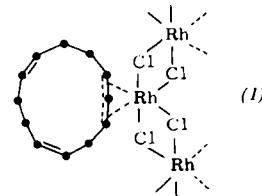
10-proz. Lösung von RhCl_3 in Äthanol gegeben und die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt wird. Der rotbraune Niederschlag, $\text{Fp} = 219-222^\circ\text{C}$, wird von der stark sauren Mutterlauge abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. (1) löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wohl aber in verdünntem NH_3 .

Nach (b) lagert (1) p-Toluidin zum rotgelben (3) an, Kristalle vom $\text{Fp} = 90-92^\circ\text{C}$. Dabei werden die Halogenbrückenbindungen gespalten.



(1) ist diamagnetisch. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1535 cm^{-1} , die auch in mehreren π -Allyl-Komplexen auftritt [1]. Das IR-Spektrum von (1) ist auf Grund der Unsymmetrie des Moleküls linienreicher als das von (2), während der π -Allyl-Komplex $(\text{C}_{12}\text{H}_{17})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ ein ähnliches IR-Spektrum wie (2) besitzt. Aus dem Diamagnetismus, den

IR-Spektren und den Mengenverhältnissen bei der Reaktion (a) schließen wir, daß (1) ein π -Allyl-Komplex ist.



Wegen der Unlöslichkeit und der Reaktion (b) nehmen wir an, daß (1) polymer ist und die Rh^{3+} -Atome die Koordinationszahl 6 haben; eine ähnliche Struktur wurde für $[(\text{Dien})\text{RuX}_2]_n$ vorgeschlagen [2].

Eingegangen am 30. Juli 1963 [Z 560]

[1] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 (1961).

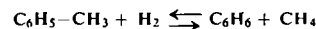
[2] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3178.

Toluol aus Benzol und Methan

Von Prof. Dr. A. Rieche und Dr. H. Seeboth

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Wir prüften, ob und wie weit die Hydrogenolyse des Toluols an einem $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt in der Dampfphase unter Normaldruck umkehrbar ist. Bereits bei $250-300^\circ\text{C}$ entstand aus Benzol und Methan (Molverhältnis 1:1 bis 1:2)



etwas Toluol. Bei 350°C stieg die Ausbeute, wenn dem Reaktionsgemisch H_2 zugesetzt wurde, und fiel mit steigender Methan-Konzentration. Bei einem Molverhältnis $\text{C}_6\text{H}_6:\text{CH}_4:\text{H}_2 = 1:2:2$ und einer Raumgeschwindigkeit $\text{Benzol}_\text{H} = 0,15 \text{ h}^{-1}$ erhielten wir aus 100 g Benzol 8 g Toluol; 71,2 g Benzol wurden nicht umgesetzt. Da der Rest des Benzols in Methan umgewandelt wurde, kann auch aus Benzol und H_2 allein Toluol gebildet werden (7 % Ausb.).

Eingegangen am 13. August 1963 [Z 561]

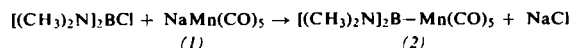
Synthesen von Verbindungen mit covalenter Metall-Bor-Bindung

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. G. Schmid

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Verbindungen mit stabiler σ -Bor-Metall-Bindung sind bisher unbekannt. Die Bindungsverhältnisse in den Aminoboranen sind unter Berücksichtigung der Polaritäten jenen in Vinylverbindungen ($\text{R}_2\text{N}=\text{B}(\text{X})-\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})-$) vergleichbar, so daß, da Vinyl-Metall-Verbindungen wohl bekannt sind, unter diesen Voraussetzungen die Möglichkeit zur Stabilisierung einer kovalenten Metall-Bor-Bindung gegeben sein sollte.

In Äther fällt nach



orange-gelbes, kristallines Bis-(dimethylamino)-boryl-manganpentacarbonyl (2), Zers. 60°C , an. Auch gelb-oranges $\text{C}_6\text{H}_5[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Fp} = 146-150^\circ\text{C}$, ist so gut zugänglich. Es löst sich in Benzol monomer.

Während $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ nicht gewonnen werden konnten, gelang die Isolierung des Decarbonylierungsproduktes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BMn}]_2$ (farblose Nadeln, $\text{Fp} = 216-218^\circ\text{C}$) [1].