

(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 Alkyliodiden.

Eingegangen am 29. Juli 1963 [Z 551]

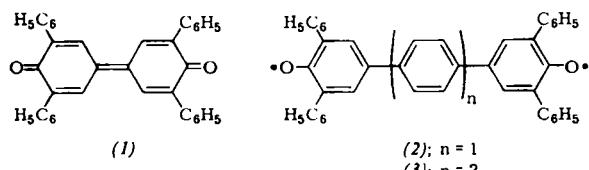
- [1] K. Issleib u. A. Tzsach, Chem. Ber. 92, 1397 (1959).
 - [2] H. Hoffmann, R. Grünwald u. L. Horner, Chem. Ber. 93, 861 (1960).
 - [3] Siehe [2] und auch W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).
 - [4] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 669 (1963).
 - [5] S. O. Grim u. R. Schaaff, Angew. Chem. 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

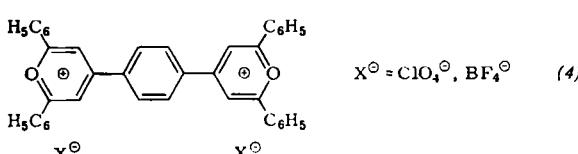
Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. W. Umbach und
Dr. K. H. Blöcher

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 tieffarbige, kristallisierte, sauerstoffbeständige Verbindungen erhalten haben, ein sehr kräftiges EPR-Signal.



(2) wurde aus dem Dipyrlyum-Salz (4) durch zweifache Nitromethan-Kondensation[3], Reduzieren, Diazotieren, Verkochen 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-bromophenyl)-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]

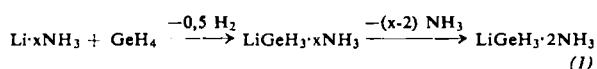
- [1] J. Plesek, *Chem. Listy* 50, 246 (1956); H. D. Schminke, Dissertation, Universität Marburg 1961.
 - [2] K. H. Blöcher, Dissertation, Universität Marburg 1961.
 - [3] K. Dimroth, *Angew. Chem.* 72, 331 (1960).

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

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

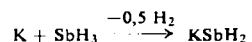
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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 NH₃ 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 Gasgemisch (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 ($F_p = 217-218^\circ C$) und aus Pentaphenyl-pyrylium-Salz Pentaphenylbenzol ($F_p = 246-248^\circ C$).

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 $\text{Fp} = 289\text{--}290^\circ\text{C}$, in etwa