

(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).

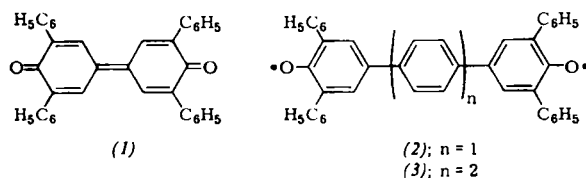
[6] F. G. Mann, J. T. Millar u. F. H. C. Stewart, J. chem. Soc. (London) 1954, 2832.

## Bis-phenoxy-Radikale der Polyphenylreihe

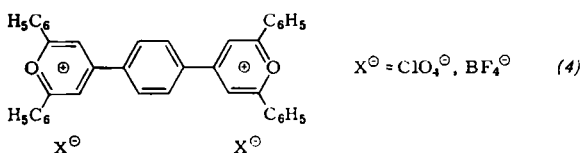
Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. W. Umbach und Dr. K. H. Blöcher

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.

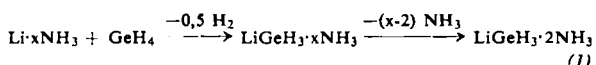
[3] K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).

## Darstellung von $\text{LiGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{KSbH}_2$

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

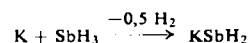
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

German setzt sich mit Lithium in flüssigem  $\text{NH}_3$  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  $\text{GeH}_4$ -Tension bei  $-77^\circ\text{C}$  (1350 Torr) ist größer als die  $\text{NH}_3$ -Tension (48 Torr). Anschließend wird  $\text{NH}_3$  bei  $-78,2^\circ\text{C}$  absublimiert. (1) hinterbleibt als beständiger, hellgrauer Festkörper. Erwärmt man es auf Raumtemperatur, so bildet sich unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung (2 Mol) eine Schmelze über einem Bodenkörper. Bei längerem Stehen bei  $20^\circ\text{C}$ , schneller bei  $250^\circ\text{C}$ , zerfällt der Bodenkörper unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung und Verfärbung über gelb und braun nach schwarz. German wird dabei nicht frei.

Stibin setzt sich mit Kalium in flüssigem  $\text{NH}_3$  quantitativ zu Kaliumdihydrogenantimonid (2) um:



Dabei ist es jedoch nicht möglich, gasförmiges Stibin in die Metall-Lösung bei  $-77^\circ\text{C}$  einzuleiten, da es eine kleinere Tension als  $\text{NH}_3$  besitzt ( $\text{SbH}_3$ -Tension: 34 Torr bei  $-77^\circ\text{C}$ ). 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  $-77^\circ\text{C}$  bis zur Entfärbung (50 min bei 0,01 g-Atomen K) eingeleitet wird. Der Wasserstoff im Gasmisch ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) läßt sich leicht durch Ausfrieren von  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{NH}_3$  bestimmen. Anschließend wird  $\text{NH}_3$  bei  $-78,2^\circ\text{C}$  absublimiert. (2) hinterbleibt als beständiger, rotbrauner Festkörper. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbt er sich unter  $\text{H}_2$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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