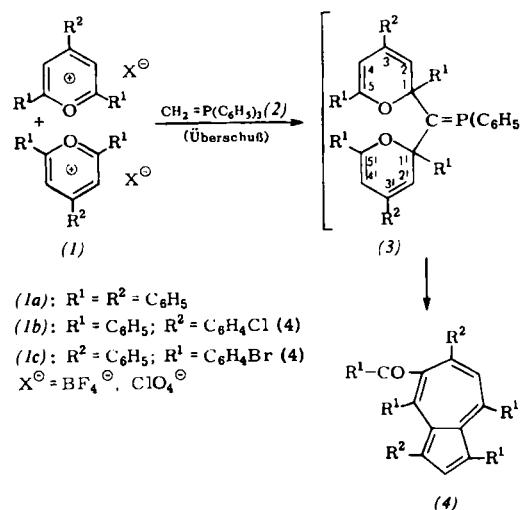


30 % Ausb. Seine Konstitution ergibt sich u. a. aus dem Spektrum im sichtbaren Bereich, dem Fluoreszenz-, IR- und NMR-Spektrum sowie der Tatsache, daß (4) mit Säuren ein farbloses Salz liefert, das durch Zusatz von viel Wasser oder von Basen die blaue Substanz zurückliefert. Mit (1b) und (1c) entstehen 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 C₄ und C₅, und eine eigenartige trans-annulare C-C-Verknüpfung zwischen C_{4'} und dem Methylen-C von (2) unter Abspaltung von Triphenylphosphin (das wir als HgCl₂-Additionsverbindung vom Fp = 285 °C fassen konnten), das Azulen ergibt.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 557]

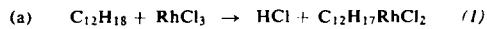
[1] K. Dimroth u. K. H. Wolf, unveröffentlicht; G. Märkl, Angew. Chem. 74, 696 (1962).

π-Cyclododeca-1,5,9-trienyl-rhodiumdichlorid

Von G. Pajaro und R. Palumbo

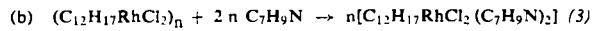
Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der Universität Neapel (Italien) -- Centro Nazionale di
Chimica delle Macromolecole -- Sez. VII

Es gelang uns, erstmalig eine π-Allyl-Verbindung des Rh³⁺ darzustellen, das π-Cyclododeca-1,5,9-trienyl-rhodiumdichlorid (1). Es entsteht nach (a) in 80-proz. Ausbeute, wenn überschüssiges trans,trans,Cyclododeca-1,5,9-trien (2) zu einer



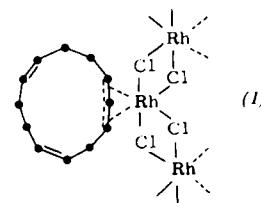
10-proz. Lösung von RhCl₃ in Äthanol gegeben und die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt wird. Der rotbraune Niederschlag, Fp = 219–222 °C, wird von der stark sauren Mutterlauge abgefiltert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. (1) löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wohl aber in verdünntem NH₃.

Nach (b) lagert (1) p-Toluidin zum rotgelben (3) an, Kristalle vom Fp = 90–92 °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 (C₁₂H₁₇)₂Pt₂Cl₄ 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 Rh³⁺-Atome die Koordinationszahl 6 haben; eine ähnliche Struktur wurde für [(Dien)RuX₂]_n vorgeschlagen [2].

Eingegangen am 30. Juli 1963 [Z 560]

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

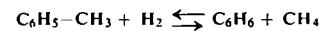
[2] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3178.

Toluol aus Benzol und Methan

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

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

Wir prüften, ob und wieweit die Hydrogenolyse des Toluols an einem NiO-Al₂O₃-Kontakt in der Dampfphase unter Normaldruck umkehrbar ist. Bereits bei 250–300 °C entstand aus Benzol und Methan (Molverhältnis 1:1 bis 1:2)



etwas Toluol. Bei 350 °C stieg die Ausbeute, wenn dem Reaktionsgemisch H₂ zugesetzt wurde, und fiel mit steigender Methan-Konzentration. Bei einem Molverhältnis C₆H₆:CH₄:H₂ = 1:2:2 und einer Raumgeschwindigkeit Benzol = 0,15 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 H₂ allein Toluol gebildet werden (7 % Ausb.).

Eingegangen am 13. August 1963 [Z 561]

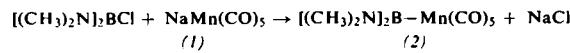
Synthesen von Verbindungen mit covalenter Metall-Bor-Bindung

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 (R₂N=B(X)–~R₂C=C(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 C₆H₅[(CH₃)₂N]B-Mn(CO)₅, Fp = 146–150 °C, ist so gut zugänglich. Es löst sich in Benzol monomer.

Während (C₄H₉)₂B-Mn(CO)₅ und (C₆H₅)₂B-Mn(CO)₅ nicht gewonnen werden konnten, gelang die Isolierung des Decarbonylierungsproduktes [(C₆H₅)₂B]Mn₂ (farblose Nadeln, Fp = 216–218 °C) [1].

Das aus $(CH_3)_2N\text{BCl}_2$ und zwei Mol (1) erhältliche $(CH_3)_2N-\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (hellorange, benzol- und ätherlöslich, Zers. ab 85 °C) enthält zwei Metall-Bor-Bindungen.

Ersetzt man eine CO-Gruppe durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, so sind covalente Mangan-Bor-Bindungen auch bei Abwesenheit von $(CH_3)_2N$ -Gruppen beständig. Nach



wurden erhalten:

$[(CH_3)_2N]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, goldgelb, $F_p = 125^\circ\text{C}$

$(C_6H_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gelb, $F_p = 100^\circ\text{C}$ (Zers.)

$(C_6H_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gelb, $F_p = 120^\circ\text{C}$.

Diese Verbindungen lösen sich in Benzol monomer, reaktionsfähige Stellen sind die B-N- und die B-Mn-Bindungen. Umsetzungen von Borhalogeniden mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ oder $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ verlaufen unübersichtlicher. Beim $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ überwiegt die Tendenz zur Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$. Dagegen reagiert $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ mit Borhalogeniden bevorzugt zu B-Fe-Verbindungen. Isoliert wurde $R_2\text{B}-\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ mit $R = (CH_3)_2N$, C_6H_5 und Cl .

Eingegangen am 13. August 1963 [Z 568]

[1] Chemisch unterscheidet sich $[(C_6H_5)_2\text{BMn}]_2$ von den übrigen Bor-Mangan-Verbindungen durch geringe Reaktivität. Wahrscheinlich handelt es sich um einen π -Komplex.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

Die Fachgruppe hielt vom 24. bis 27. April 1963 eine Tagung in Erlangen ab. An ihr beteiligten sich der Deutsche Ausschuß für Spektrochemie und die Arbeitsgruppe Massenspektroskopie im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften.

Aus den Vorträgen:

Massenspektrometrie organischer Substanzen

Der wesentlichste Gesichtspunkt für die Korrelation zwischen Struktur und Massenspektrum einer organischen Verbindung ist, wie G. Spittler, Wien, in seinem Plenarvortrag hervorhob, daß vor allem solche Bindungen gelöst werden, zu deren Spaltung der geringste Energieaufwand erforderlich ist. Die Energiebilanz einer Spaltungsreaktion wird günstig, wenn die Spaltprodukte besonders stabil sind, da der zur Spaltung erforderliche Energiebetrag teilweise durch den Gewinn an Stabilisierungsenergie ausgeglichen werden kann.

Daher werden vorzugsweise solche Fragmente gebildet, in denen die positive Ladung durch Resonanz oder induktive Effekte stabilisiert ist, oder solche, die durch Eliminierung energieärmer Neutralteilchen wie CO oder HCN gebildet werden können. Dieses Prinzip kann durch zahlreiche Beispiele belegt werden, wobei von Fall zu Fall die Ursache der günstigen Energiebilanz verschieden sein kann. Für die Strukturaufklärung sind die „Schlüsselbruchstücke“ von besonderer Bedeutung. Es handelt sich um Fragment-Ionen, die aus Molekülen mit energetisch sehr unterschiedlichen Bindungen entstehen. Hierzu gehören Verbindungen, die Heteroatome oder aromatische Ringe enthalten. Solche Verbindungen zerfallen im Massenspektrometer oft in nur wenige, charakteristische Bruchstücke.

Weitere wichtige Faktoren bei der Strukturaufklärung einer organischen Verbindung sind: Bestimmung des Molekulargewichtes aus den höchsten Massenzahlen M, M + 1 und M + 2 des Spektrums der Verbindung; ungefähre Bestimmung der Zahl der Kohlenstoffatome aus dem Häufigkeitsverhältnis der Isotope M + 1 und M; Bestimmung möglicher Molekularformeln abgespalterer Neutralteilchen durch Ermittlung der Massendifferenz zwischen Molekularion und Bruchstücken.

Bis vor kurzem war die Anwendbarkeit der Massenspektrometrie auf solche Verbindungen beschränkt, die unzersetzt einen Dampfdruck von 10^{-2} Torr erreichen können. Durch direkte Verdampfung in den Ionisierungsraum konnte der erforderliche Dampfdruck um mehrere Zehnerpotenzen herabgesetzt werden. Dieser Druck wird bei den meisten orga-

nischen Substanzen schon 100 °C unterhalb ihres Schmelz- oder Zersetzungspunktes erreicht. Die Ionenquelle bleibt während der Untersuchungen kalt. Die zu analysierende Substanz wird in einem Graphitiegelchen nur so hoch erhitzt, daß sich der erforderliche Druck gerade einstellt. Die Spektren zahlreicher Alkaloide, Aminosäuren und Peptide konnten aufgenommen und interpretiert werden.

F. Aulinger und W. Reerink, Dortmund, berichteten über massenspektrometrische Untersuchungen an Verbindungen, die bei der Pyrolyse von Methylchlorsilanen entstehen. Aus komplizierten Gemischen linearer und cyclischer Siliciummethylen-Verbindungen wurden gaschromatographisch einzelne Komponenten isoliert und massenspektrometrisch untersucht. In den meisten Fällen war es möglich, durch Vergleich mit den Massenspektren ähnlicher Verbindungen das Molekulargewicht der unbekannten Substanzen zu bestimmen und Aufschlüsse über ihre Struktur zu gewinnen.

J. Seibl und T. Gäumann, Zürich, behandelten die Massenspektrometrie monocyclischer Ketone. Die intensivsten Linien der Massenspektren aliphatischer Ketone können durch einen Fragmentierungs- und Umlagerungsmechanismus erklärt werden, der aber bei cyclischen Ketonen nicht möglich ist.

Die Zerfallsmechanismen wurden an einigen monocyclischen Ketonen untersucht, die zum Teil mit Deuterium und schwerem Sauerstoff markiert wurden. Die Aufspaltung der Bindung nächst der Carbonylgruppe ist der wichtigste Primärschritt beim Zerfall. Die folgende Wasserstoff-Umlagerung von Stellung 2 nach 4 unter Öffnung der C₃-C₄-Bindung liefert bei allen Cyclohexanonen das stärkste oder eines der stärksten Signale im Spektrum. Andere Folgereaktionen dieses Primärschrittes sind ebenfalls zu beobachten.

H. D. Beckey, Bonn, und G. Wagner, Essen-Steele, befaßten sich mit analytischen Anwendungsmöglichkeiten des Feldionen-Massenspektrometers. Bei der Ionisierung organischer Moleküle durch hohe elektrische Felder ergeben sich Massenspektren, die sehr verschieden von den entsprechenden Elektronenstoß-Massenspektren sind. Bei vielen Verbindungen, insbesondere cyclischen und aromatischen, betragen die Intensitäten der Fragment-Ionen weniger als 1 % der Mutterionenintensitäten. Bei einigen Verbindungsklassen zeichnen sich typische „funktionelle Gruppen“ im Feldionen-Massenspektrum ab. Als Ergänzung zu Elektronenstoßquellen können künftig daher auch Feldionenquellen zur massenspektrometrischen Strukturaufklärung herangezogen werden.

Der Schwerpunkt der Anwendungen von Feldionenquellen liegt zur Zeit allerdings mehr bei der qualitativen und quantitativen Analyse komplizierter Kohlenwasserstoffgemische.