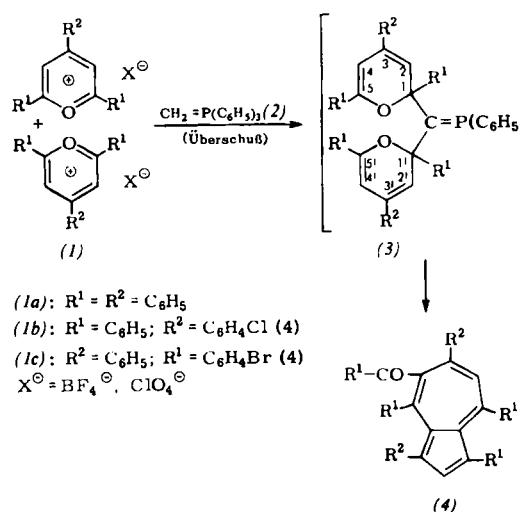


30 % Ausb. Seine Konstitution ergibt sich u. a. aus dem Spektrum im sichtbaren Bereich, dem Fluoreszenz-, IR- und NMR-Spektrum sowie der Tatsache, daß (4) mit Säuren ein farbloses Salz liefert, das durch Zusatz von viel Wasser oder von Basen die blaue Substanz zurückliefert. Mit (1b) und (1c) entstehen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

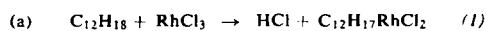
[1] K. Dimroth u. K. H. Wolf, unveröffentlicht; G. Märkl, Angew. Chem. 74, 696 (1962).

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

Von G. Pajaro und R. Palumbo

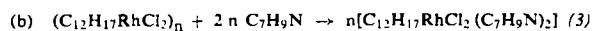
Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der Universität Neapel (Italien) -- Centro Nazionale di
Chimica delle Macromolecole -- Sez. VII

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



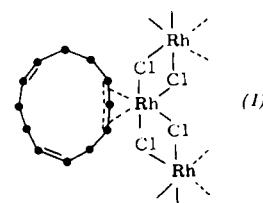
10-proz. Lösung von RhCl_3 in Äthanol gegeben und die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt wird. Der rotbraue Niederschlag, $\text{Fp} = 219$ – 222°C , wird von der stark sauren Mutterlauge abgefiltert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. (1) löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln,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

Nach (b) lagert (1) p-Toluidin zum rotgelben (3) an. Kristalle vom $\text{Fp} = 90$ – 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 $(\text{C}_{12}\text{H}_{17})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ 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. Mutterties u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 (1961).

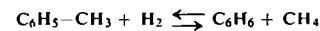
[2] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3178.

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 $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -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 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 Benzol = $0,15\text{ h}^{-1}$ 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]

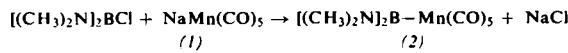
Synthesen von Verbindungen mit covalenter Metall-Bor-Bindung

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°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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}\text{Mn}]_2$ (farblose Nadeln, $\text{Fp} = 216$ – 218°C) [1].