


[1] Ch. Ivanov, C. R. Acad. bulg. Sci. 7, 29 (1954).  
[2] D. Ivanoff u. N. Nicoloff, Bull. Soc. Chim. 51, 1331 (1931).

Die blauen Lösungen des Li-Salzes von (1) sind über 24 Std. an der Luft beständig. Entladung von (1) mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  führt zu dem in Lösung braungelben, luftempfindlichen Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Radikal. Durch Ansäuern der Lösung des Li-Salzes von (1) erhält man den blaßgelben, hoch-aciden Kohlenwasserstoff [1.3] Tris-dibenzofulvenyl-methan

Biph = 

[3] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Absenden des Manuskriptes erschienen zwei Mitteilungen über Tris-dibenzofulvenylmethan und das Anion (1): R. Kuhn u. H. Fischer, *Angew. Chem.* 76, 146 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 137 (1964), R. Kuhn u. D. Rewicki, *Tetrahedron Letters* 1964, 383. Danach ist der Kohlenwasserstoff ein Gleichgewichtsgemisch der proto-meren Kohlenwasserstoffe  $C_{41}H_{28}$ .

Homogene Mischkristalle aus Germanium und Silicium im Verhältnis 1:1 wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente (Ge: 99,99%, Si: 99,99%, Fa. Schuchardt) und 30-tägiges Tempern bei 1050 bis 1100°C hergestellt [3]. Diese Legierung wurde mit der stöchiometrischen Menge Calcium (99,85%, rein, Fa. Schuchardt) in Stahltiegel eingeschweißt [4], evakuiert und durch kurzes Erhitzen auf 1200°C zusammengeschmolzen. Die Röntgendiagramme der Mischkristalle stimmten mit denen der isotypen Phasen  $\text{CaSi}$  und  $\text{CaGe}$  [5] bzw.  $\text{Ca}_2\text{Si}$  und  $\text{Ca}_2\text{Ge}$  [6] überein. Zur Zersetzung wurde auf die Mischkristalle in einer evakuierten Apparatur unter Kühlung langsam 5 bis 6 N HCl zugetropft. Die massenspektroskopische Untersuchung [7] der entstandenen Gase ergab, daß sich aus  $\text{Ca}_2(\text{Ge,Si})$  die bereits be-

kannten flüchtigen Hydride  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  und  $\text{SiGeH}_6$  [8] sowie die bisher nicht dargestellten gemischten Hydride  $\text{Si}_2\text{GeH}_8$  und  $\text{SiGe}_2\text{H}_8$  bilden. Aus  $\text{Ca}(\text{Ge,Si})$  entstehen die gleichen Hydride und  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ .

Eingegangen am 20. Januar und 17. Februar 1964 [Z 663]

- [1] P. Royen u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 211, 412 (1933).
- [2] R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 (1935).
- [3] H. Stöhr u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 241, 305 (1939).
- [4] A. Weiß u. G. Rocktäschel, Z. anorg. allg. Chem. 307, 1 (1960).
- [5] P. Eckerlin, H. J. Meyer u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 281, 322 (1955).
- [6] P. Eckerlin u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 280, 321 (1955).
- [7] Wir danken Dr. W. Mosch, Institut für physikalische Chemie, für die massenspektroskopische Identifizierung der flüchtigen Hydride.
- [8] E. J. Spanier u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 2, 215 (1963): Darstellung aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{GeH}_4$  durch stille elektrische Entladung.

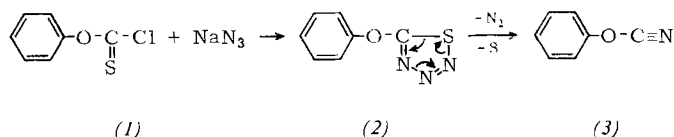
## Cyansäurephenylester

Von Dr. D. Martin

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

Bei Versuchen, Cyansäureester darzustellen, werden meist Cyanursäureester (Trimerisierungsprodukte) erhalten; so entstehen aus Halogencyanen und Alkaliphenolaten Cyanursäureester oder Iminokohlensäureester. Lediglich aus Phenolen mit sperrigen ortho-Substituenten und Chlorcyan konnten substituierte Cyansäure-(2,6-di-tert.butyl)-phenylester erhalten werden, deren Trimerisierung sterisch gehindert ist [1].

Aussichtsreich erschien es, Cyansäureester als Spaltprodukte eines thermisch labilen Moleküls abzufangen, in dem die O-C-N-Gruppierung bereits vorgebildet ist. Bei der Umsetzung von Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid (1) mit Natriumazid in wässrig-acetonischer Lösung bei  $-5$  bis  $0^\circ\text{C}$ , anschließend Ausäthern und Einengen des Ätherextraktes bei  $0^\circ\text{C}$  wurde 5-Phenoxy-1,2,3,4-thiatriazol (2) (Fp =  $33$  bis  $34^\circ\text{C}$ , aus Methanol) erhalten. Durch Thermolyse von (2) in Benzol entsteht schon bei Zimmertemperatur in exothermer Reaktion der bisher vergeblich gesuchte Cyansäurephenylester (3) in 93 % Ausbeute als farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Kp =  $74-75^\circ\text{C}/10$  Torr. Eine Trimerisierung findet unter diesen Bedingungen nicht statt.



Cyansäurephenylester läßt sich mit verdünnter Schwefelsäure partiell zu Carbamidsäurephenylester und vollständig zu Phenol verseifen. Bei der Trimerisierung durch Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$  entsteht Cyanursäuretriphenylester.

Das UV-Spektrum von (3) besitzt zwei Absorptionsbanden. Die langwelligere mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur und die kurzwelligere sind um 11 nm hypsochrom gegenüber den Phenylisocyanatbanden verschoben. Das IR-Spektrum von (3) zeigt der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe zuzuordnende Banden bei  $2235$  und  $2280\text{ cm}^{-1}$  [2] und die Phenolätherschwingung bei  $1190\text{ cm}^{-1}$ , die im Spektrum des Phenylisocyanats fehlt.

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 670]

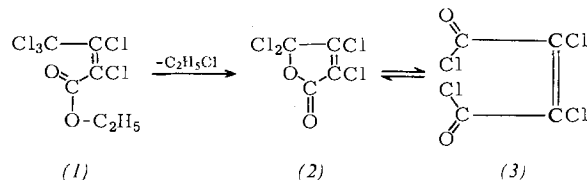
- [1] R. Stroh u. H. Gerber, Angew. Chem. 72, 1000 (1960).
- [2] H. Hoyer, Chem. Ber. 94, 1042 (1961).

## Dichlormaleinsäure-dichlorid

Von Dr. Günther Maahs

Chemische Werke Hüls AG., Marl, Krs. Recklinghausen

Perchlorcrotonsäureäthylester (1) [1] zerfällt beim Sieden in Äthylchlorid und 3,4,5,5-Tetrachlor-2-oxodihydrofuran (2) [2], das sich in Dichlormaleinsäure-dichlorid (3), Kp =  $192-194^\circ\text{C}$ , umwandelt. Man isoliert das Produkt durch Destillation. Die Ausbeute beträgt über 90 % bei 100-proz. Umsatz. Die Reaktion läuft, ähnlich der thermischen Spaltung von 1-Äthoxypentachlor-1,3-butadien [3], besonders glatt in Gegenwart von katalytischen Mengen ( $\leq 0,01\%$ ) Eisen (Eisenpulver, Eisenoxyde, Fe-haltige Siedesteine) oder Eisenverbindungen ab.



Analog der bekannten thermischen Zersetzung von  $\gamma$ -Bromcarbonsäureestern [4] bildet sich intermediär vermutlich ein cyclisches Oniumchlorid.

Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 675]

- [1] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
- [2] E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 392, 245 (1912).
- [3] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963).
- [4] J. Weinstock, J. Amer. chem. Soc. 78, 4967 (1956).

## Synthese und Kristallstruktur von Titan(III)-tetrametaphosphat und Titan(III)-polyphosphat

Von Priv.-Doz. Dr. F. Liebau und M. Sc. H. P. Williams

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

Wir erhielten bei Untersuchungen über Phosphate des dreiwertigen Titans zwei Phosphate der Zusammensetzung  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Metallisches Titan wurde in 85-proz. Phosphorsäure unter Sauerstoffausschluß gelöst und die Lösung bis zum Beginn einer Abscheidung erhitzt. Dabei entstanden Tetrameta- oder Polyphosphat, oft auch beide nebeneinander im gleichen Ansatz. Beim Erhitzen von metallischem Titan in geschmolzenem  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , ebenfalls unter Ausschluß von Sauerstoff, bildete sich nur das Polyphosphat.

Titan(III)-tetrametaphosphat bildet unter den genannten Bedingungen leuchtend blaue tetraeder- und oktaederförmige Kristalle von maximal 1 mm Kantenlänge. Es erweist sich röntgenographisch (Guinier-, Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen) als isotyp mit dem kubischen Aluminiumtetrametaphosphat  $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ , dessen Kristallstruktur bekannt ist [1].  $\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  enthält also ringförmige Anionen aus vier  $\text{PO}_4$ -Tetraedern. Die kristallographischen Daten von Titan- und Aluminium-tetrametaphosphat sind:

	a [Å]	Z	$\rho_{\text{r0}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Brechungsindex
$\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,82	4	2,84	1,584 <sub>5</sub>
$\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,71	4	2,64	1,545 [2]

Titan(III)-polyphosphat wurde in unregelmäßigen, länglichen Kristallen von purpurbauer Farbe und etwa 0,5 mm maximaler Länge erhalten. Röntgenpulverdiagramme ergaben, daß dieses Phosphat isotyp ist mit den monoklinen Polyphosphaten  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  [3],  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  [3] und  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  [4]. Es ist also ein Polyphosphat der Formel  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  mit kettenförmigen  $(\text{PO}_3)_x^{3-}$ -Anionen. Die aus Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen ermittelten Abmessungen der Elementarzelle und die optischen Daten sind, verglichen mit denen des Molybdänpolyphosphats: