

(1a) und (1b), deren mittleres C-Atom einen Arylmethyl-Rest trägt, zu 4-Phenyl-3-hydroxy-1,2-benzanthron (2a) bzw. -1,2,5,6-dibenzanthron (2b) führt.

Die Säure (1b) erhielten wir nach dem gleichen Verfahren wie (1a) [2]; Ausbeute 11,5 %, Fp = 167–169 °C (Zers.). Zugleich entstand, in 66 % Ausbeute, Phenylnaphthyl-aceton vom Fp = 58,5–59 °C.

Zur Dehydratation wird (1a) in konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach 15 min in Wasser gegossen. Nach Auswaschen der Sulfosäuren erhält man aus Butanol (2a) als gelbe Kristalle vom Fp = 225–225,5 °C (grüne Schmelze) in 66 % Ausbeute. Die Lösung in wäßrig-äthanolischer Natronlauge ist gelbbraun und wird beim Sieden blauviolett. Auch nach langem Sieden wird beim Ansäuern stets ein Gemisch von (2a) mit orangefarbenen Kristallen von 4-Phenyl-3-hydroxy-1,2-benzanthranol (3a) erhalten; (2a) lagert sich nicht vollständig in (3a) um.

(2b) wird analog in 43 % Ausbeute gewonnen, gelbgrüne Kristalle vom Fp = 216–216,5 °C, in wäßrig-äthanolischer Natronlauge orangerot löslich. Bei langem Stehenlassen sowie beim Kochen der alkalischen Lösung wird die Farbe blauviolett. Ansäuern liefert (2b) zurück, außerdem orangefarbene Kristalle wohl des Dibenzanthranols (3b).

Eingegangen am 22. Januar 1964 [Z 660]

[1] Ch. Ivanov, C. R. Acad. bulg. Sci. 7, 29 (1954).

[2] D. Ivanoff u. N. Nicoloff, Bull. Soc. Chim. 51, 1331 (1931).

Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Anion, ein extrem stabiles, farbiges Carbanion [3]

Von Doz. Dr. C. Jutz und Dipl.-Chem. H. Amschler

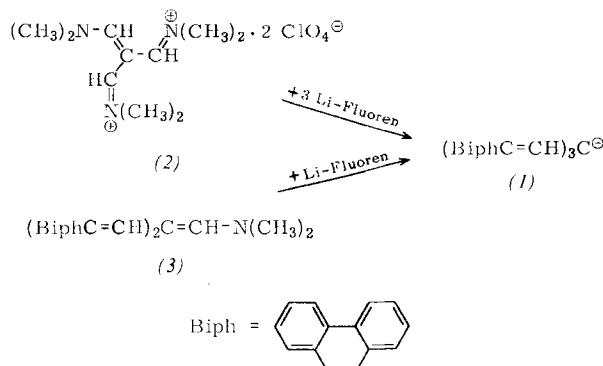
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Herrn Professor Dr. St. Goldschmidt
zum 75. Geburtstag gewidmet

Das tiefblaue Tris-dibenzofulvenylmethyl-Anion (1) ($\lambda_{\max} = 635 \text{ m}\mu$), dessen Ladung über 40 C-Atome delokalisiert und durch die quasiaromatische, cyclische Sextett-Konjugation der Fünfringe dreifach stabilisiert ist, erhielten wir als Li-Salz in Lösung durch Einwirkung von a) 3 Mol Lithium-fluoren auf 1 Mol des Bis-immonium-Salzes (2) (farblose Kristalle, Fp = 220–221 °C aus Acetonitril) oder b) 1 Mol Lithium-fluoren auf 1 Mol des verzweigten Aminofulvens (3) (orange-rote Kristalle, Fp = 220–221 °C aus Benzol/Äthan). Man erhitzt die Komponenten 30 min unter Rückfluß in absolutem Tetrahydrofuran unter Stickstoff.

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

[Fp = 225–226 °C aus Benzol/Äthanol, Ausb.: a) 30 %, b) 90 %]. Er läßt sich ohne Zersetzung in Benzol an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II) chromatographieren und zeigt am Adsorbens die Farbe des Anions (1). Das Bis-immonium-Salz (2) wurde durch Formylierung von Dimethylamino-propenylidene-dimethylammoniumperchlorat in 80-proz. Aus-



beute mit Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid oder Phosgen [2] gewonnen (Aufarbeitung des Ansatzes mit $HClO_4$ /Alkohol). Erhitzen von (2) mit Fluoren und Natrium-methylat (Molverhältnis 1:2:2) in Pyridin ergab in 90-proz. Ausbeute (3) ($\lambda_{\max} = 457 \text{ m}\mu$, log ε = 4,62 in Acetonitril). Für optische Studien wurden Lösungen von Salzen mit Anionen des Typs (1) dargestellt, in denen 3,4-Benzfluoren oder 2,3-Diphenylinden an Stelle eines oder zweier Fluoren-Reste stehen.

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 674]

[1] R. Kuhn u. H. Fischer, Angew. Chem. 73, 435 (1961); C. Jutz u. H. Amschler, ibid. 73, 806 (1961); R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[2] Z. Arnold u. J. Žemlička, Coll. czechoslov. chem. Commun. 25, 1318 (1960).

[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 $C_{43}H_{28}$.

Darstellung von Silylgermanen

Von Prof. Dr. P. Royen und Dipl.-Chem. Chr. Rocktäschel

Institut für anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/Main

Die Zersetzung des Calciumgermanids $CaGe$ mit 5 bis 6 N HCl liefert ein amorphes, niederes Germaniumhydrid [1] und Gemische von flüchtigen Germaniumwasserstoffen. Die Zersetzung des analogen Silicids verläuft entsprechend [2]. Bei der Zersetzung von Mischkristallen $Ca_2(Ge, Si)$ und $Ca(Ge, Si)$ war die Bildung gemischter flüchtiger Hydride zu erwarten.

Homogene Mischkristalle aus Germanium und Silicium im Verhältnis 1:1 wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente (Ge: 99,999 %, Si: 99,999 %, 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 Stahliegel eingeschweißt [4], evakuiert und durch kurzes Erhitzen auf 1200 °C zusammengeschmolzen. Die Röntgendiagramme der Mischkristalle stimmten mit denen der isotypen Phasen $CaSi$ und $CaGe$ [5] bzw. Ca_2Si und Ca_2Ge [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 $Ca_2(Ge, Si)$ die bereits be-

kannten flüchtigen Hydride SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , GeH_4 , Ge_2H_6 , Ge_3H_8 und SiGeH_6 [8] sowie die bisher nicht dargestellten gemischten Hydride Si_2GeH_8 und SiGe_2H_8 bilden. Aus $\text{Ca}(\text{Ge},\text{Si})$ entstehen die gleichen Hydride und Si_4H_{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 SiH_4 und GeH_4 durch stille elektrische Entladung.

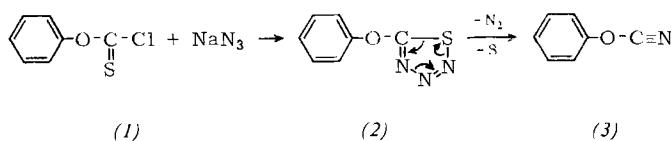
Cyansäurephenylester

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 Alkaliphenoletaten 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 wäßriger-acetonischer Lösung bei -5 bis 0 °C, anschließendem Ausäthern und Einengen des Ätherextraktes bei 0 °C wurde 5-Phenoxy-1,2,3,4-thiatriazol (2) ($F_p = 33$ bis 34 °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 $K_p = 74-75$ °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 °C entsteht Cyanursäuretriphenoxyester.

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 cm^{-1} [2] und die Phenolätherschwingung bei 1190 cm^{-1} , die im Spektrum des Phenylisocyanats fehlt.

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 670]

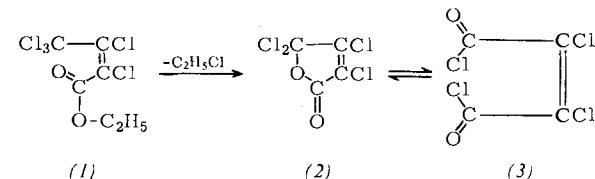
- [1] R. Stroh u. H. Gerber, Angew. Chem. 72, 1000 (1960).
- [2] H. Hoyer, Chem. Ber. 94, 1042 (1961).

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), $K_p = 192-194$ °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 γ -Bromcarbonsäureestern [4] bildet sich intermedial 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 NH_4 (H_2PO_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 Weißenbergaufnahmen) 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 PO_4 -Tetraedern. Die kristallographischen Daten von Titan- und Aluminium-tetrametaphosphat sind:

	a [Å]	Z	$\rho_{\text{r}\theta}$ [g/cm³]	Brechungsindex
$\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,82	4	2,84	1,584 ₅
$\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,71	4	2,64	1,545 [2]

Titan(III)-polyphosphat wurde in unregelmäßigen, länglichen Kristallen von purpurblauer 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 $(\text{PO}_3)_n^{3-n}$ -Anionen. Die aus Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ermittelten Abmessungen der Elementarzelle und die optischen Daten sind, verglichen mit denen des Molybdänpolyphosphats: