

B_{2u} (neben B_{1u}) auf, während sie beim Anthracen auf die Rasse B_{1u} beschränkt bleibt. Dies ist offenbar auf schwache zwischenmolekulare N···H-Brücken zurückzuführen.

Mit Hilfe des IR-Dichroismus [15] konnte das IR-Spektrum des Phenazins weitgehend zugeordnet werden (Frequenzen in cm^{-1}):

A_u : 1000 γ , 862/858 γ , 743 Γ , 478 Γ ;

B_{1u} : 958 γ , 752 γ , 394 Γ ;

B_{2u} : 3045 v , 3016 v , 1625 ω , 1478 ω , 1365 ω , 1140 δ , 1115 δ , 904 Δ , 660 Δ , 247 Δ ;

B_{3u} : 3092 v , 3061 v , 1510 ω , 1430 ω , 1360 ω , 1325 ω , 1209 δ , 998 δ , 821 Δ , 597 Δ .

Substitutionsreaktionen am Di-benzol-chrom(0)

E. O. Fischer und H. Brunner (Vortr.), München

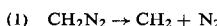
Die von uns gefundene Metallierung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit Amylnatrium [16] versuchen wir seit längerem für die Darstellung bisher nicht zugänglicher $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Derivate auszuarbeiten. In diesem Zusammenhang wurden Abfangreaktionen mit den Carbonyl-Verbindungen CO_2 , HCHO , CH_3CHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ durchgeführt. Aus dem anfallenden Gemisch ließen sich die vorzugsweise interessierenden Monosubstitutionsprodukte vom Typ Aromat-benzol-Cr(0) durch Chromatographie an Al_2O_3 rein erhalten. Die primären und sekundären Alkohole sind außerordentlich leicht dehydrierbar. Mit den dabei entstehenden Carbonyl-Verbindungen und mit dem über das Carboxylat erhaltenen Monomethylester gelangen LiAlH_4 -Reduktionen und Grignard-Additionen.

Die Reaktionen der organischen Seitenketten zeigen teilweise einen bemerkenswerten Substituenteneffekt des Di-benzol-chrom-Restes. Die Substituenten beeinflussen aber auch den komplexen Molekülteil. Komplexe mit gesättigten Substituenten, deren induktiver Effekt nicht wesentlich von dem des Wasserstoffs abweicht, gleichen in Farbe und Oxydationsempfindlichkeit der Cr(0)-Verbindungen und in Säurelabilität und Unbeständigkeit der Cr(I)-Verbindungen dem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Beispiele dafür sind: Benzylalkohol-benzol-chrom(0), α -Phenyläthanol-benzol-chrom(0), Benzhydrol-benzol-chrom(0) und Tritylcarbinol-benzol-chrom(0). Erheblich andere Eigenschaften haben die Verbindungen mit einer C=O-Doppelbindung in Konjugation zum Di-benzol-chrom-Rest, wie Benzoësäuremethylester-benzol-chrom(0), Benzoephonon-benzol-chrom(0), Acetophenon-benzol-chrom(0) und Benzaldehyd-benzol-chrom(0).

Zur Energie des Diazomethan-Zerfalls

G. von Bünau (Vortr.), P. Potzinger und G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr

Zahlreiche Umwandlungen des Diazomethans lassen sich auf Reaktionen eines nach



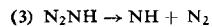
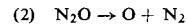
entstehenden freien Methylen (Carbens) zurückführen.

Die Bildungswärme des Methylen läßt sich aus dem von Herzberg spektroskopisch ermittelten C-H-Abstand im CH_2 halbempirisch berechnen. Man kann zeigen, daß die C-H-Dissoziationswärmen der Spezies CH_4 , CH_3 , CH_2 und CH linear von den Überlappungsintegralen der an der C-H-Bindung beteiligten Orbitale abhängen sollten.

Damit erhält man 104 bzw. 109 kcal/Mol für die bisher nur ungenau bekannten Dissoziationswärmen von CH_3 bzw. CH_2 . Aus thermochemischen Daten läßt sich damit die Bildungswärme des Methylen zu 85 kcal/Mol berechnen, was gut mit anderen halbempirischen Berechnungen sowie mit neueren

[16] E. O. Fischer u. H. Brunner, Z. Naturforsch. 16b, 406 (1961); Chem. Ber. 95, 1999 (1962).

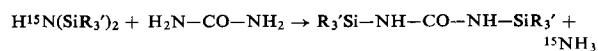
massenspektrometrischen und kinetischen Ergebnissen übereinstimmt. Diese Bildungswärme des Methylen führt zu einer Endothermizität (und damit zu einem unteren Grenzwert der Aktivierungsenergie) für die Reaktion (1) von $\Delta H_{(1)} = +36$ kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie von Reaktion (1) sollte in der gleichen Größenordnung liegen wie die der analogen Reaktionen (2) und (3), die von anderen Autoren zu 59 bzw. 37 kcal/Mol bestimmt worden sind:



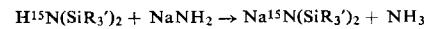
Bildung und Eigenschaften von Alkali-disilylamiden

H. Bürger (Vortr.) und H. Seyffert, Graz (Österreich)

Die farblosen, kristallinen Alkali-disilyamide $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ [$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ($\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$), Rb ($\text{Fp} = 178^\circ\text{C}$), Cs ($\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$)] bilden sich durch Metallierung von $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$ mit MX [$\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{H}, \text{NH}_2$]. Mit ^{15}N -markiertem $\text{HN}(\text{SiR}'_3)_2$ [$\text{R}' = \text{CH}_3$] wurde nachgewiesen, daß im Gegensatz zur Harnstoff-Silylierung nach

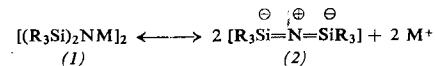


die Reaktion



eine echte Metallierung ist.

$\text{LiN}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{NaN}(\text{SiR}'_3)_2$ lassen sich unzersetzt destillieren. Die Verbindungen $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ lösen sich gut in aromatischen, aber wenig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen; ihre Löslichkeit nimmt mit steigendem elektropositivem Charakter von M ab. Die Verbindungen $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ reagieren mit praktisch allen polaren Lösungsmitteln und addieren als Lewis-Basen NH_3 , Pyridin, Äther, Tetrahydrofuran und $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$. In Benzol liegen die Verbindungen $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ (1) dimer vor; solche Lösungen sind ebenso wie Schmelzen nichtleitend. In flüssigem NH_3 bildet $\text{KN}(\text{SiR}_3)_2$ hingegen eine stark leitende Lösung, in der doppelte Umsetzungen, z.B. mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ zum explosiven $\text{AgN}(\text{SiR}_3)_2$, möglich sind. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß mit abnehmender Elektronegativität des Kations die Beteiligung salzartiger Strukturen (2) wächst.



Zur Darstellung anderer Metall-disilyamide eignet sich $\text{NaN}(\text{SiR}'_3)_2$ in Tetrahydrofuran oder Äther am besten. So konnten mit Übergangsmetall-halogeniden äußerst hydrolyseempfindliche Silylamide der Elemente Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Hg erhalten werden.

Zur Struktur des Trimethylammoniummethyldisilylids

H. Daniel (Vortr.) und J. Paetsch, München

Bei der Reaktion von Tetramethylammoniumbromid mit lithiumorganischen Verbindungen entsteht Trimethyl-lithium-methylammoniumbromid und nicht wie in der Literatur beschrieben ein Komplex des Trimethylammonium-methyldisilylids mit Lithiumbromid. Der Nachweis der metallorganischen Bindung wurde durch Transmetallierungsreaktionen mit Diphenylquecksilber erbracht.

Trimethyl-lithiummethylammoniumbromid reagiert mit Alkylhalogeniden vorwiegend in Eliminierungsreaktionen; die Substitutionsreaktion spielt nur eine untergeordnete Rolle. Mit elektrophilen Partnern entstehen CH-acide Verbindungen, welche durch überschüssiges Reagens in ihr Anion überführt werden, welches Folgereaktionen eingehen. Bei der Reaktion von Trimethyl-lithiummethylammoniumbromid mit Kohlendioxid entsteht so eine substituierte Aminomalonsäure.