

$\text{Li}[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4](1)$, während mit drei Molekülen eine hochviskose Substanz der Zusammensetzung $[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]_n$ (undefinierte Molekellgröße) entsteht, die mit weiterem $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) bildet. Aus AlH_2Cl entsteht mit einem Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, die mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (2) reagiert. (2) ist auch direkt aus AlH_2Cl und zwei Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugänglich, entsprechend $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ aus AlHCl_2 ; AlH_3 (gelöst in Äther) bildet mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindung $\text{Li}[\text{AlH}_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

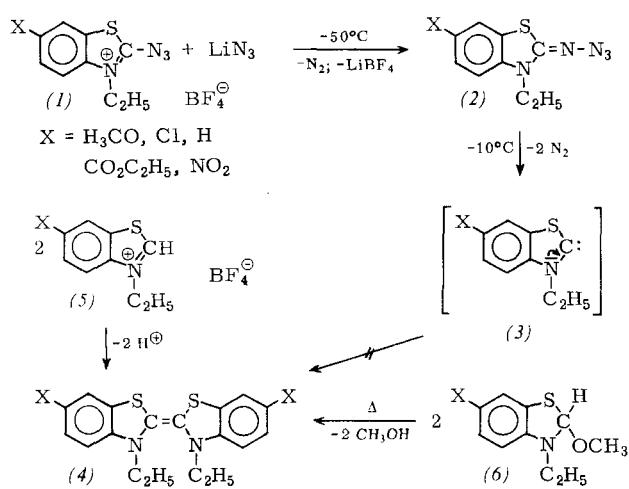
[VB 833]

Diazo-azo-heterocyclen als Quelle nucleophiler Carbene [*]

H. Balli, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Krefeld, am 17. September 1964

Diazo-azo-heterocyclen, Tetrazo-Verbindungen (2), eine neue mesomeriefähige Verbindungsklasse, sind in der Benzothiazolreihe aus den Azidiniumsalzen (1) [1] und Lithiumazid bei ca. -50°C darstellbar.



LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage [*]. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

System-Nr. 34: Quecksilber. Teil A, Lieferung 2 (Elektrochemie. Chemisches Verhalten. Legierungen), 1962, IV, XL, 709 Seiten mit 285 Abb., Ganzleinen DM 534.-. Bearbeitet von Erna Brennecke, Gertrud Glauner-Breitinger, Vera Haase, A. Kunze, K. Rehfeld, Ph. Stiess, K. Swars, Ursula Trobisch-Raussendorf.

Nachdem sich die 1960 erschienene Lieferung A 1 (466 Seiten, 53 Abb.) mit der Geschichte, dem Vorkommen, der Darstellung und den physikalischen Eigenschaften des Quecksilbers befaßt hatte, behandelt die vorliegende Lieferung A 2 (709 Seiten, 285 Abb.) die Elektrochemie (316 S.), das chemische Verhalten (102 S.) und die Legierungen (291 S.).

[*] Zur vorhergehenden Besprechung vgl. Angew. Chem. 76, 992 (1964).

Die bei Zimmertemperatur im trockenen Zustand explosiven „azo-homologen“ Diazo-Verbindungen (2) werden mit HBF_4 bei -50°C unter N_2 -Abspaltung (2 N_2) zu Benzothiazoliumsalzen (5) protoniert und erfahren in Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid bei ca. -10°C eine kontrollierte Zersetzung in nucleophile heterocyclische Carbene (3), die durch Tetracyanäthylen, Azidiniumsalze (1) und Diazoniumsalze zu Cyclopropan-Derivaten, Triaza-trimethincyaninen [2,3] und quartären heterocyclischen Azofarsalzen [3,4] abgefangen werden.

Aus der Reaktionskinetik (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow Triaza-trimethincyanin ($\text{X}=\text{H}$) wird die Existenz des äußerst kurzlebigen, nicht isolierbaren (vgl. dagegen [4]) Carbens (3) gesichert.

Eine echte Dimerisierung der nucleophilen Carbene (3) zu (4) (Konfiguration unbekannt) konnte, wie mit $\text{X}=\text{NO}_2$ gezeigt wurde, nicht beobachtet werden (vgl. dagegen [4]). (4) ist leicht über (5) oder (6) darstellbar.

[VB 860]

[*] Vgl. auch H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964).

[1] H. Balli u. F. Kersling, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).

[2] H. Balli u. F. Kersling, Liebigs Ann. Chem. 663, 96, 103 (1963).

[3] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958).

[4] H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

Berichtigung

Im Bericht „Immunchemie“ in Angew. Chem. 76, 721 (1964) muß es auf S. 721, rechte Spalte, Zeile 16 heißen:

3-O-Methyl-D-galaktose, statt: 3-O-Methylfucose.

Auf S. 721, rechte Spalte, Zeile 25 muß es heißen: mäßige Blutgruppen-A-Aktivität, statt: hohe Blutgruppen-A-Aktivität.

Im Absatz 3 der rechten Spalte auf S. 721 ist nachzutragen, daß nur auf Hühnerembryonen gezüchtete Viren untersucht wurden, und daß die Viren die Blutgruppen-A-Spezifität möglicherweise vom Wirt übernommen haben.

Das Kapitel über die Elektrochemie des Quecksilbers ist naturgemäß besonders umfangreich und beansprucht rund 45 % der vorliegenden Lieferung. Zuerst werden die Normalpotentiale der Redox-Systeme $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$, Hg/Hg^{2+} und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen behandelt, woran sich dann Abschnitte über die Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe, über seinen elektrolytischen Lösungsdruck und seine Ionenbeweglichkeit, über die Potentiale des Quecksilbers gegenüber 65 Elektroden und über 214 in der Literatur beschriebene galvanische Ketten anschließen. Eingehend berücksichtigt sind die Quecksilberelektroden (wie $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$, Hg/HgO , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{X}_2$ [1], $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$, Hg/HgS , Hg/HgSO_4 , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{CO}_3$), wobei die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektroden („Kalomelelektroden“) als wichtigste Bezugselektroden im Vordergrund stehen. Der Abschnitt über die Elektrokapillarkurven des Quecksilbers behandelt sowohl die experimentellen Ergebnisse in wässrigen und nichtwässrigen Medien wie ihre theoretische Deutung.

Im Abschnitt über die Kapazität und Struktur der Phasengrenzschicht $\text{Hg}/\text{Lösung}$ werden im Hinblick auf die grund-

[1] $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.