

präparativen Chemie, Anspruch auf annähernde Vollständigkeit erheben. Sehr aufschlußreiche Veröffentlichungen sind über die Handhabung von Schmelzen [227], Korrosionsfragen, Isotopentrennung, Elektrophorese, Polarographie, Raman- und IR-Aufnahmetechnik, Chromatographie, Gaschromatographie (Schmelze als stationäre Phase), Kryoskopie und Analytik in Salzschnmelzen als Lösungsmittel erschienen [228, 229]. Die ionische Flüssigkeit – jetzt noch weites wissen-

[227] J. D. Corbett u. F. R. Duke in H. B. Jonassen u. A. Weissberger: *Technique of Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1964.

[228] M. Blander (Herausgeber): *Molten Salt Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1964.

schaftliches Neuland – wird ihren Platz neben den unpolaren und wasserähnlichen Lösungsmitteln einnehmen, für präparative Ziele oftmals als das Mittel der Wahl.

*Dem Direktor des anorganisch-chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, und den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen danke ich herzlich für die großzügige Förderung meiner Arbeiten. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. F. Freund, Göttingen, für seine wertvollen und kritischen Diskussionen.*

Eingegangen am 27. April 1964 [A 418]

[229] B. R. Sundheim (Herausgeber): *Fused Salts*; Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill.

## ZUSCHRIFTEN

### 1.2-Benzo-5.6-dimethylcalicen

Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. D. Seip und Dipl.-Chem. Ulf Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe mit cyclischem, gekreuzt-konjugiertem  $\pi$ -Bindungssystem konnte das Cyclopropenyliden-cyclopentadien („Calicen“) bisher nicht synthetisiert werden.

Wir haben das einfach anellierte Derivat (5) auf folgendem Weg synthetisiert [1]: Indenylmagnesiumbromid (30 mMol) liefert mit Dimethylcyclopropenylmagnesiumfluoroborat (20 mMol) in Tetrahydrofuran bei  $-20^{\circ}\text{C}$  die Verbindungen (1) und (2) im Verhältnis 5:1. Das Gemisch siedet bei  $68-70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr, die Ausbeute beträgt 35%. Die Struktur (1) ist u. a. durch das IR-Spektrum ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  bei  $1850\text{ cm}^{-1}$ ) und NMR-Spektrum [2,81  $\tau$  (4 H, M); 3,33; 3,63 (AB-Quartett,  $J = 5,5\text{ Hz}$ ); 6,84 (1 H, M); 8,61 (1 H, D,  $J = 5,5\text{ Hz}$ ); 8,02 (6 H, S)], durch die Isomerisierung zu (3) [NMR: 2,80  $\tau$  (4 H, M); 4,10 (1 H, D,  $J = 2,1\text{ Hz}$ ); 6,83 (2 H, D,  $J = 2,1\text{ Hz}$ ); 7,58 (1 H, S); 7,93 (6 H, S)] sowie durch die Bildung der kristallinen Derivate (6) gesichert.

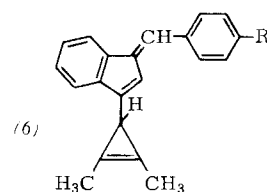
Die Hydridablösung aus (1) zu (4) gelingt mit Triphenylmethylfluoroborat (Chloroform,  $0^{\circ}\text{C}$ , 30 min; 50–55% Ausbeute). Die Verbindung (4) bildet farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 98-99^{\circ}\text{C}$ .  $\lambda_{\text{max}}$  in 70-proz.  $\text{HClO}_4 = 309\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 2450$ ), 230 (17800); NMR in  $\text{CF}_3\text{COOD}$ : 1,68 (T,  $J = 1,8\text{ Hz}$ ); 2,10–2,70 (M); 6,02 (breites Singulett); 6,86 (S); Verhältnis 1:4:2:6; in Übereinstimmung mit den für (4) erwarteten Kopplungsverhältnissen fällt bei Einstrahlung der  $\text{CH}_2$ - oder H(2)-Resonanzfre-

quenz das H(2)-Triplett zu einem scharfen Singulett zusammen, bzw. die Halbwertsbreite des  $\text{CH}_2$ -Signals verringert sich auf die Hälfte [2].

Die Verbindung (4) ist eine sehr schwache Säure: bei mehrtägigem Stehen in  $\text{CF}_3\text{COOD}$  werden die Methylen-Protonen nicht nachweisbar ausgetauscht. Im Einklang damit ist (4) noch in 2-proz.  $\text{HClO}_4$  einige Stunden beständig.

In 95-proz. Ausbeute setzt Trimethylamin oder Pyridin (5- bis 10-facher Überschuß,  $10^{\circ}\text{C}$ ) aus (4) das nur in verdünnter Lösung existenzfähige, durch die Rückprotonierung zu (4) jedoch eindeutig charakterisierte Benzocalicen (5) frei;  $\lambda_{\text{max}}$  in Äther =  $336\text{ m}\mu$  ( $\epsilon \approx 4400$ ), 267 ( $\epsilon \approx 8300$ ); in Chloroform =  $343\text{ m}\mu$  ( $\epsilon \approx 5000$ ); in n-Hexan =  $335\text{ m}\mu$  ( $\epsilon \approx 4100\text{ m}\mu$ ). Entsprechend der geringen Acidität von (4) ist (5) eine recht starke Base: Schon mit 15-proz.  $\text{HClO}_4$  wird (5) einer Chloroformlösung als (4) entzogen.

Die aus (1) mit 4-substituierten Benzaldehyden ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_3$ ) gewonnenen Cyclopropenyl-benzofulvene (6) werden unter Bedingungen, welche die prototrope Umwandlung der Cycloheptatrienyl-benzofulvene in die Benzosesquifulvalene ermöglichten [3], nicht zu den Benzocalicenen isomerisiert.



Da in  $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$  kein H/D-Austausch am Dreiring von (6) beobachtet wurde, sind hierfür nicht unbedingt thermodynamische Gründe verantwortlich.

Eingegangen am 14. Januar 1965 [Z 910]

[1] D. Seip, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1965.

[2] A. Melera u. U. Scheidegger, Varian-Laboratorium, Zürich (Schweiz).

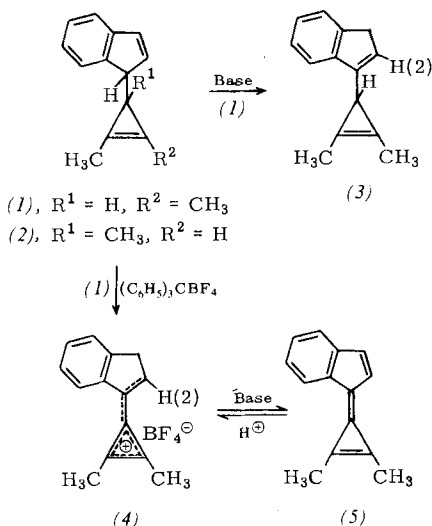
[3] H. Prinzbach u. D. Seip, *Angew. Chem.* 73, 169 (1961).

### Kristallstruktur von Strontiumdisilicid $\text{SrSi}_2$

Von Dipl.-Chem. K. Janzon, Dr. H. Schäfer und Prof. Dr. Armin Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Calciumdisilicid  $\text{CaSi}_2$  sind die Siliciumatome zu einem zweidimensional unendlichen gewellten Sechseck-Verband verknüpft [1]. Dagegen treten beim Bariumdisilicid  $\text{BaSi}_2$  [2] ebenso wie in den Alkalidisiliciden  $\text{NaSi}$  [3] und  $\text{KSi}$  [4] isolierte  $\text{Si}_4$ -Tetraeder auf.



Im Strontiumdisilicid  $\text{SrSi}_2$  bilden die Siliciumatome einen dreidimensionalen Raumnetzverband. Die kürzesten Si-Si-Abstände sind mit 2,41 Å von der gleichen Größenordnung wie im elementaren Silicium (2,34 Å). Die Bindungswinkel Si-Si-Si kommen mit  $113^\circ 2'$  dem Tetraederwinkel recht nahe. Mit sinkender Elektronegativität des Erdalkalimetalls sinkt der kürzeste Si-Si-Abstand von 2,48 Å im  $\text{CaSi}_2$  über 2,41 Å im  $\text{SrSi}_2$  auf 2,34–2,37 Å im  $\text{BaSi}_2$ . Trotz der unterschiedlichen Kristallstruktur hat bei allen drei Verbindungen ein Siliciumatom jeweils drei direkt gebundene Si-Nachbarn.

Jedes Strontiumatom ist von sechs Si-Nachbarn im Abstand von 3,21 Å und von zwei weiteren Si-Atomen im Abstand von 3,43 Å umgeben.

Kristallographische Daten für  $\text{SrSi}_2$ :

Kubisch-pentagonikositetraedrisch  $\text{O}^6\text{-P}_{432}$ ,  $a = 6,540 \pm 0,002$  Å;  $d_{\text{exp}} = 3,40 \pm 0,05$  g·cm $^{-3}$ ;  $d_x = 3,42$  g·cm $^{-3}$ .

Die Elementarzelle enthält vier Sr-Atome, welche die Punktlage 4a besetzen, und acht Si-Atome auf der Punktlage 8c mit  $x = 0,428$ . Das Minimum für den Richtigkeitsquotienten  $Q_r$  ist sehr flach:

$x_{\text{Si}}$	0,420	0,422	0,424	0,426	0,428	0,430	0,434
$Q_r$	0,14 <sub>3</sub>	0,12 <sub>8</sub>	0,11 <sub>4</sub>	0,10 <sub>9</sub>	0,10 <sub>8</sub>	0,11 <sub>4</sub>	0,16 <sub>5</sub>

Der Parameter  $x$  läßt sich daher nicht mit großer Genauigkeit angeben. Mit  $x = 0,428$  wird für die Ebenenserie (hk0)  $Q_r = 0,10_8$ , für die Serie (hk1)  $Q_r = 0,09_2$  und für die Ebenenserie (hk2)  $Q_r = 0,11_4$ . Beim Arbeiten mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung macht sich eine Umweganregung bemerkbar.

Eingegangen am 21. Januar 1965 [Z 900]

[1] I. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).

[2] H. Schäfer, K. Janzon u. A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 393 (1963).

[3] J. Witte u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 327, 260 (1964).

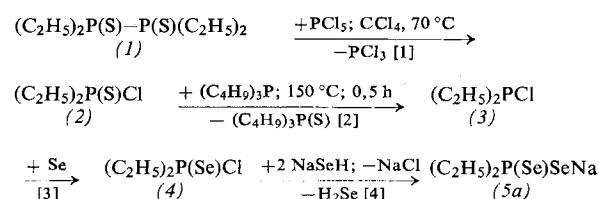
[4] E. Busmann, Naturwissenschaften 47, 82 (1960); Z. anorg. allg. Chem. 313, 90 (1961).

## Synthese von Diäthyl-diselenophosphinsäure, ihren Salzen und Estern

Von Prof. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. B. Knop

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Natrium-diäthyl-diselenophosphinat (5a) wurde mit 80-proz. Ausbeute [bezogen auf (4)] auf folgendem Weg erhalten:



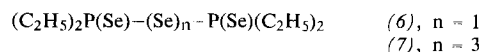
Zur Bildung von (5a) aus (4) wurde Selenwasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis in eine alkoholische Lösung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  eingeleitet und die Lösung anschließend unter Eiskühlung tropfenweise mit (4) versetzt.

Lösen von (5a) in Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (95 : 5 v/v) und Ausfällen mit Ligroin ergab das Dihydrat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P(S)SeNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5b) in Form farbloser, gut haltbarer Nadeln vom Fp = 129–130 °C.

Aus (5b) wurden mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I, E. Merck, Darmstadt) wäßrige Lösungen der Diäthyl-diselenophosphinsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P(S)SeH}$  (5) erhalten, die im Dunkeln bei Zimmertemperatur etwa

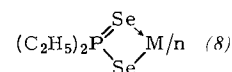
24 Std. haltbar sind und sich im diffusen Tageslicht rasch unter Selenabscheidung zersetzen.

Umsetzung von (5b) mit HCl in Benzol bei 0 °C gab die freie Säure (5) – allerdings infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht völlig rein – als gelbliches Öl. Dieses zersetzte sich schnell zu Bis-(diäthylselenophosphoryl)-selenid (6), farblose Blättchen, Fp = 65 °C, und orangerotem Bis-(diäthylselenophosphoryl)-triselenid (7), Fp = 135–137 °C [5]. Die Verbindung (6) konnte auch durch Erhitzen von (4) mit (5a) in Benzol synthetisiert werden.



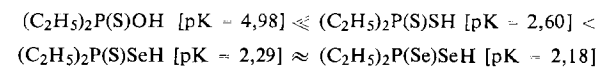
Durch Erwärmen von (5b) mit Alkylbromiden unter Rückfluß wurden der Äthylester (Kp = 105 °C/0,13 Torr;  $n_D^{20} = 1,6193$ ) und der n-Propylester (Kp = 98 °C/0,1 Torr;  $n_D^{20} = 1,6037$ ) der Diäthyl-diselenophosphinsäure hergestellt.

Innerkomplexverbindungen der Formel (8) ließen sich aus wäßrigen Lösungen verschiedener Metallsalze durch Zugabe von (5b) ausfällen. Dargestellt wurden u. a.: das Zink(II)-Salz (Fp = 151 °C), das Cadmium(II)-Salz (Fp = 158 °C), das



Blei(II)-Salz (Fp = 157–158 °C, zitronengelb), das Palladium(II)-Salz (Fp = 197 °C, braunrot), das Wismut(III)-Salz (Fp = 132 °C, zinnoberrot), das Indium(III)-Salz (Fp = 146 °C, leuchtend gelb) sowie das Thallium(I)-Salz (Fp = 129 °C, zartgelb).

Die potentiometrische Bestimmung [6] der scheinbaren Dissoziationskonstanten in 80-proz. wäßrigem Isopropanol bei 20 °C ergab für die Säurestärken verschiedener Phosphinsäuren folgende Abstufung:



Eingegangen am 19. Januar 1965 [Z 899]

[1] In Analogie zur Darstellung des  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P(S)Cl}$ , vgl. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg u. J. Metten, Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962).

[2] Siehe H. Ulmer, L. C. D. Groenweghe u. L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. 20, 82 (1961).

[3] A. Markowska u. J. Michalski, Roczniki Chem. 34, 1675 (1960); Chem. Abstr. 56, 7346 (1962).

[4] Umsetzung in Anlehnung an eine Vorschrift zur Darstellung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P(S)SNa}$ : T. A. Mastjukova, A. E. Shipov u. M. J. Kabachnik, J. allg. Chem. (russ.) 31, 507 (1961); Chem. Abstr. 55, 22101 (1961).

[5] Molekulargewichtsbestimmungen konnten nicht ausgeführt werden, da sich die Lösungen dieser Substanz schnell zersetzen.

[6] H. Hertel, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1965.

## Oxydative Phosphorylierung mit Addukten von Phosphat an Verbindungen mit einer $\text{C}=\text{N}^{\oplus}$ -Doppelbindung

Von Prof. Dr. V. M. Clark [\*], Dr. D. W. Hutchinson und D. E. Wilson

University Chemical Laboratory, Cambridge (England)

Verbindungen der Art (1)–(3), die ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes C-Atom in Bindung an ein positiv geladenes, an einer Doppelbindung stehendes Stickstoffatom enthalten, bilden mit Tris-(tetra-n-butylammonium)- oder Tris-(trimethylsulfoxonium)-phosphat bei Raumtemperatur in wasserfreien Lösungsmitteln Addukte, die sich spektroskopisch nachweisen lassen (siehe Tabelle).