

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 Salzschenzen 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 π -Bindungssystem konnte das Cyclopropenyliden-cyclopentadien („Calicen“) bisher nicht synthetisiert werden.

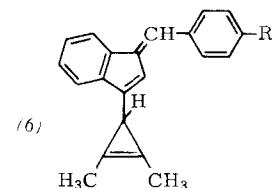
Wir haben das einfache anellierte Derivat (5) auf folgendem Weg synthetisiert [1]: Indenylmagnesiumbromid (30 mMol) liefert mit Dimethylcyclopropenylum-fluoroborat (20 mMol) in Tetrahydrofuran bei -20°C die Verbindungen (1) und (2) im Verhältnis 5:1. Das Gemisch siedet bei $68\text{--}70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr, die Ausbeute beträgt 35 %. Die Struktur (1) ist u. a. durch das IR-Spektrum ($\nu_{\text{C=C}}$ bei 1850 cm^{-1}) und NMR-Spektrum [$2,81\tau$ (4 H, M); $3,33$; $3,63$ (AB-Quartett, $J = 5,5$ Hz); $6,84$ (1 H, M); $8,61$ (1 H, D, $J = 5,5$ Hz); $8,02$ (6 H, S)], durch die Isomerisierung zu (3) [NMR: $2,80\tau$ (4 H, M); $4,10$ (1 H, D, $J = 2,1$ Hz); $6,83$ (2 H, D, $J = 2,1$ 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 Triphenylmethyl-fluoroborat (Chloroform, 0°C , 30 min; 50–55 % Ausbeute). Die Verbindung (4) bildet farblose Kristalle, $F_p = 98\text{--}99^{\circ}\text{C}$. λ_{max} in 70-proz. $\text{HClO}_4 = 309\text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 2450$), 230 (17800); NMR in CF_3COOD : $1,68$ (T, $J = 1,8$ Hz); $2,10\text{--}2,70$ (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 CH_2 - oder $\text{H}(2)$ -Resonanzfrequenzen das $\text{H}(2)$ -Triplet zu einem scharfen Singulett zusammen, bzw. die Halbwertsbreite des CH_2 -Signals verringert sich auf die Hälfte [2].

Die Verbindung (4) ist eine sehr schwache Säure: bei mehrtagigem Stehen in CF_3COOD werden die Methylen-Protonen nicht nachweisbar ausgetauscht. Im Einklang damit ist (4) noch in 2-proz. HClO_4 einige Stunden beständig.

In 95-proz. Ausbeute setzt Trimethylamin oder Pyridin (5- bis 10-facher Überschuß, 10°C) aus (4) das nur in verdünnter Lösung existenzfähige, durch die Rückprotonierung zu (4) jedoch eindeutig charakterisierte Benzocalicen (5) frei; λ_{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. HClO_4 wird (5) einer Chloroformlösung als (4) entzogen.

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



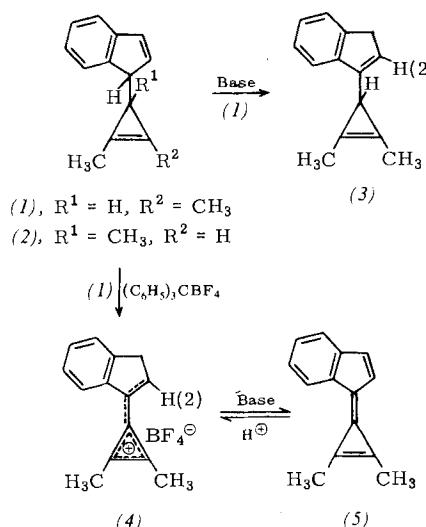
Da in $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$ kein H/D-Austausch am Dreiring von (6) beobachtet wurde, sind hierfür nicht unbedingt thermodynamische Gründe verantwortlich.

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 SrSi_2

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Calciumdisilicid CaSi_2 sind die Siliciumatome zu einem zweidimensional unendlichen gewellten Sechseck-Verband verknüpft [1]. Dagegen treten beim Bariumdisilicid BaSi_2 [2] ebenso wie in den Alkalisisiliciden NaSi [3] und KSi [4] isolierte Si_4 -Tetraeder auf.