

jedem Satz die Karten der gerade benötigten Merkmale heraus, legt sie übereinander und hält sie gegen das Licht: Die Lochstellen der gesuchten Dokumente scheinen dann durch. Wenn 5000 Dokumente bearbeitet, also zehn Sätze solcher Hollerithkarten beisammen sind, werden sie zur bequemen Handhabung bei späteren Anfragen auf einen einzigen Satz normaler Sichtlochkarten kumuliert, was mechanisch mit Spezialmaschinen in Lohnarbeit durchgeführt werden kann.

Auf diese Weise könnte man die hohen Kosten für die selbständige Bearbeitung und Verschlüsselung der Fachliteratur bei zahllosen kleineren Karteien entscheidend reduzieren. Bedingung dafür ist neben dem Vorliegen entsprechender Maschinenprogramme ein großer mechanisierter Informationsspeicher mit der Möglichkeit zu äußerst vielseitiger Fragestellung.

Eingegangen am 19. November 1964 [A 432]

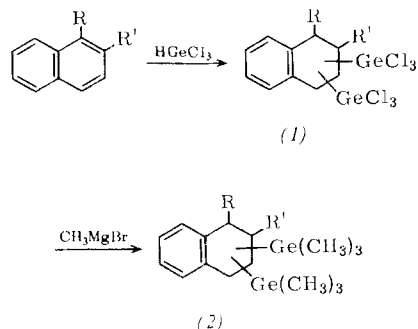
ZUSCHRIFTEN

Hydrogermylierung aromatischer Verbindungen

Von S. P. Kolesnikow und Dr. O. M. Nefedow

N.D.Zelinskij-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

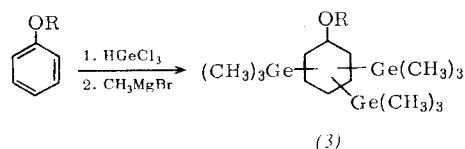
Erhitzt man 0,05 Mol Naphthalin mit 0,05 Mol HGeCl_3 10 bis 15 min auf 110–130°C und methyliert das Gemisch anschließend mit überschüssigem CH_3MgBr in Äther, so entsteht mit 52,5-proz. Ausbeute 1.3-Bis-(trimethylgermyl)-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (2), $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $\text{Kp} = 100$ bis 102°C/0,2 Torr.



Die Struktur dieses Produktes wird durch sein IR-Spektrum bewiesen. Das NMR-Spektrum (60 MHz, Tetramethylsilan als Bezugssubstanz) enthält Signale bei 0,06 und 0,12 ppm (CH_3 -Gruppen am Ge), bei 2,75 und 2,49–2,60 ppm (nicht-aromatische CH-Gruppen), bei 6,86 und 6,94 ppm (aromatische Protonen) sowie zwei Multipletts bei 1,90 und 2,58 ppm (CH_2 -Gruppen). Bei der Selen-Dehydrierung (290–300°C, 3 Std.) oder beim Kochen mit Chloranil in Xylol (10 Std.) bildet sich aus (2), $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, mit 65–80-proz. Ausbeute Naphthalin zurück.

Außer (1), $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, entsteht bei der Reaktion von Naphthalin mit HGeCl_3 auch ein Pentakis-(trichlorgermyl)-decahydronaphthalin mit 10–20-proz. Ausbeute.

Die Hydrogermylierung von 1-Methylnaphthalin unter gleichen Bedingungen ergibt bereits nach 5 min ein Bis-(trichlorgermyl)-Derivat, das sich zur Bis-(trimethylgermyl)-Verbindung ($\text{Kp} = 101$ –104°C/0,2 Torr) methylieren läßt. Gesamtausbeute: 62%. Ähnlich leicht verläuft die Anlagerung von HGeCl_3 an Dimethylnaphthaline sowie an Anthracen, Phenanthren und ihre Derivate.



Mit Benzol, Toluol und Xylenen reagiert HGeCl_3 unter diesen Bedingungen nicht; dagegen entstehen aus Alkoxybenzolen Addukte. So liefert 8,5-stündiges Erhitzen von Methoxybenzol mit äquimolaren Mengen HGeCl_3 auf etwa 110°C und anschließende Methylierung ein Gemisch isomerer Methoxy-tris-(trimethylgermyl)-cyclohexane (3), $\text{R} = \text{CH}_3$. Mit 32-proz. Ausbeute isoliert man aus diesem Gemisch durch Destillation und Ausfrieren das 1-Methoxy-1.3.5-tris-(trimethylgermyl)-cyclohexan, $\text{Fp} = 66^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 105$ –107°C/0,6 Torr. Das IR-Spektrum dieser Verbindung enthält die für (CH_3) Ge- und CH_3O -Gruppen charakteristischen Banden. Im NMR-Spektrum findet man zwei Singulets bei 0,07 und 0,13 ppm (2:1, CH_3 -Gruppen an Ge), ein Multiplett bei 1,0–2,0 ppm (CH_2 - und CH-Gruppen) und ein Singulett bei 3,14 ppm (CH_3O -Gruppen).

Durch Erhitzen von Äthoxybenzol mit HGeCl_3 (30 min, 110–130°C) und anschließende Methylierung entstehen die (3) entsprechenden Äthoxyderivate.

Es ist bemerkenswert, daß aus Alkoxybenzol und HGeCl_3 kein Trichlorgermylbenzol entsteht, obwohl man beim Kochen von Dialkyläthern mit HGeCl_3 Alkyltrichlorgermane mit Ausbeuten von 35–40% erhält [1].

Eingegangen am 11. Dezember 1964, ergänzt am 26. Januar 1965

[Z 905]

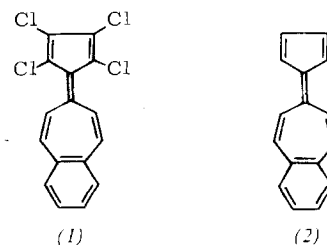
[1] O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow u. W. J. Schejtschenko, *Angew. Chem.* 76, 498 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 508 (1964); *Ber. Akad. Wiss. UdSSR*, im Druck.

1.2.3.4-Tetrachlor-7.8-benzosquisfulvalen [1]

Von Prof. Dr. Y. Kitahara, Dr. I. Murata und Dr. S. Katagiri

Chemisches Institut der Tohoku Universität, Sendai (Japan)

Wir fanden, daß die Umsetzung von Tropon mit 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien in Methanol 1.2.3-Trichlor-6-(o-methoxyphenyl)-fulven und das p-Isomer liefert [2]. Die Bildung von Fulvenderivaten kann vermieden werden, wenn man 4.5-Benzotropen verwendet: Die Reaktion von 3,12 g (0,02 Mol) 4.5-Benzotropen und 4,08 g (0,02 Mol) 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien in 150 ml Methanol bei Raumtemperatur führt in ca. 44 Std. zu 1.2.3.4-Tetrachlor-7.8-benzosquisfulvalen (1) mit einer Maximalausbeute von 15% (0,51 g).



Die Struktur (1) wurde durch Röntgenanalyse bestätigt [3]. Die Verbindung kristallisiert in violetten Nadeln, $F_p = 234^\circ\text{C}$ (Zers.), λ_{max} (in Methanol) = 241 m μ ($\log \epsilon = 4,38$), 320 m μ (3,95), 480 m μ (4,44). Das Dipolmoment in Benzol bei 25°C beträgt 5,20 D. Es spricht für eine beträchtliche π -Elektronenverschiebung aus dem siebengliedrigen in den fünfgliedrigen Ring und damit für eine stark polare Struktur. Substrahiert man die Dipolmomente der vier Chloratome ($-1,1\text{D}$) [4], so erhält man für 7,8-Benzosesquifulvalen (2) ein Dipolmoment von 4,1 D. Dieses theoretische Dipolmoment ist das größte bisher für Kohlenwasserstoffe ermittelte.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 903]

[1] Tohoku Local Meeting of the Chemical Society of Japan (Morioka), am 24. September 1964.

[2] Y. Kitahara, I. Murata, M. Funamizu u. T. Asano, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1399 (1964).

[3] Y. Ogawa, T. Ashida, Y. Sasada u. M. Kakudo, unveröffentlichte Versuche.

[4] Dieser Wert ergibt sich aus dem Dipolmoment von Cyclopentadien ($\mu_{\text{gef}} = 0,45\text{ D}$) und dessen Tetrachlorderivat ($\mu_{\text{gef}} = 1,55\text{ D}$).

Synthese von Dicyanmethylen- und Äthoxycarbonylcyanmethylen-phenalen

Von Doz. Dr. H. Prinzbach und
Dipl.-Chem. V. Freudenberger

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/BrsG.

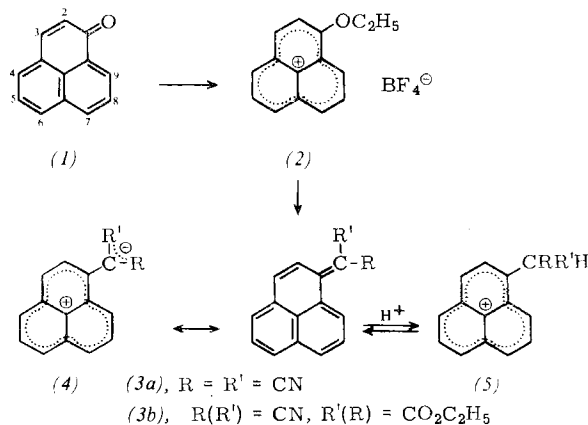
Methylen-phenalen (3), $R = R' = \text{H}$ („Phenafulven“), ist gleich seinen Vinylogen Heptafulven und Triäfulven dadurch ausgezeichnet, daß der dipolaren Grenzstruktur (4) bei der quantenmechanischen Beschreibung des Grundzustandes Gewicht zugemessen wird. Erste stabile Derivate von (3) haben wir auf zwei Wegen synthetisiert:

1. Phenalen-1-on (1) [1] wird in CH_2Cl_2 bei 40°C mit der äquimolaren Menge Triäthylxoniumfluoroborat (2) alkyliert, $F_p = 170\text{--}171^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{max} in $\text{CH}_3\text{CN} = 408\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14400$); NMR in CH_3NO_2 : 8,18 τ [T; CH_3]; 5,0 [Q; CH_2]; 2,30 [H(2); D; J 23 = 9,3 Hz]; 2,1–1,0 [H(3)–H(8); M]; 0,96 [H(9); Q; J 98 = 7,5 Hz]; die UV- und NMR-Spektren entsprechen weitgehend denen des in CF_3COOH protonierten (1). Unter Eliminierung von Äthanol setzt sich (2) mit dem Natriumsalz des Malonsäuredinitrils oder des Cyanessigesters in Tetrahydrofuran bei 20°C zu (3a) bzw. (3b) um.

(3a): violettrote Nadeln, $F_p = 236^\circ\text{C}$, IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1577, 1626 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ bei 2208 cm^{-1} ; NMR in $[\text{D}_6]\text{-Dime-thylsulfoxid}$: 2,64 τ [H(2); D; J 23 = 9,0 Hz]; 2,3–1,5 [H(3)–H(8); M]; 0,78 [H(9); Q; J 98 = 7,5 Hz]; λ_{max} in Isooctan = 451 m μ , in Acetonitril = 472 ($\epsilon = 18800$), in Äthanol

= 476 (19000). Wie die NMR- und UV-Spektren zeigen, wird (3a) in Analogie zum 8,8-Dicyanheptafulven [2] und zu den 4,4-Dicyantriafulvenen [3] in CF_3COOH nicht nachweisbar protoniert.

(3b) (als Isomerengemisch, ca. 1:1): dunkelrote Nadeln, $F_p = 135\text{--}137^\circ\text{C}$; IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1570, 1626 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 1695 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ bei 2193 cm^{-1} ; NMR in CDCl_3 : 8,59; 8,53 τ [T; CH_3]; 5,89; 5,65 [Q; CH_2]; 2,9–1,9 [H(2)–H(8); M]; 0,76 [H(9); D; J 98 = 7,5 Hz]; λ_{max} in Isooctan = 463



m μ ; in Acetonitril = 482 ($\epsilon = 11900$); in Äthanol = 492 (11400). Verglichen mit (3a) ist (3b) eine stärkere Base, in CF_3COOH liegt das Gleichgewicht (3) \rightleftharpoons (5) weitgehend auf Seiten der konjugierten Säure (5) [UV-Spektrum].

2. In sehr mäßigen Ausbeuten sind (3a) und (3b) auch durch direkte Kondensation von (1) mit Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigester in Essigsäureanhydrid bei 100°C zugänglich. Die aus den NMR-Daten abgeschätzte Verteilung der π -Elektronendichte in (3a) und (3b) weist auf eine Polarisierung der Molekeln im Sinne von (4) hin.

Eingegangen am 14. Januar [Z 909]

[1] G. Lock u. G. Gergely, Chem. Ber. 77, 461 (1944).

[2] K. Hafner, H. W. Riedel u. H. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 (1963); H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg, 1962.

[3] E. D. Bergmann u. I. Agranat, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964); A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 86, 3587 (1964).

Thermische Spaltung von Cycloalkylestern zu Cycloalkanonen

Von Ing. Hansdieter Hofmann [*]

Forschungslaboratorien der H. J. Zimmer AG.,
Frankfurt/Main

Cycloalkylester werden bei $330\text{--}450^\circ\text{C}$ an dehydrierend wirkenden Katalysatoren in guter Ausbeute zu den entsprechenden Cycloalkanonen gespalten. Als Nebenprodukte entstehen Cycloalkanole und Cycloalkene. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird überwiegend vom Acylrest bestimmt und nimmt in folgender Reihe ab:

Formyl \gg Acetyl $>$ Propionyl $>$ Butyryl, Valeryl

Cycloalkylester	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Umsatz [%]	Cycloalkanon (Ausb. [%])	Cycloalkan (Ausb. [%])
Cyclopentylacetat	400	76,1	Cyclopentanon (65,5)	Cyclopenten (1a)
Cyclohexylformiat	400	99,7	Cyclohexanon (77,4)	Cyclohexen (0,8)
Cyclohexylacetat	400	82,6	Cyclohexanon (50,3)	Cyclohexen (20,8)
Cyclohexylvaleriat	420	76,6	Cyclohexanon (42,9)	Cyclohexen (50,7)
Cycloheptylacetat	410	94,6	Cycloheptanon (49,2)	Cyclohepten (33)
Cyclododecylformiat	420	97,2	Cyclododecanon (71,6)	Cyclododecen (1a)
Cyclohexylformiat [b]	400	100	Cyclohexanon (Spuren)	Cyclohexen (97,3)
Cyclohexylformiat [c]	410	5		Cyclohexen (2,5)

[a] Ausbeute nicht bestimmt.

[b] Katalysator: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[c] Katalysator: Glas-Raschigringe.

Mit Wasserstoff als „Kreisgas“ ist die Ausbeute an Cycloalkanon um 8–20 % höher. Als Katalysator wurde Zinkoxyd mit 6,7 % CaO , 4,5 % Al_2O_3 und 1,6 % Cr_2O_3 verwendet.

[*] Unter Mitarbeit von G. Forberger, St. Janacek u. F. Langohr.