

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 bequemeren 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]

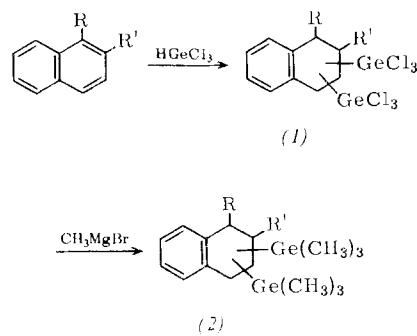
ZUSCHRIFTEN

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)

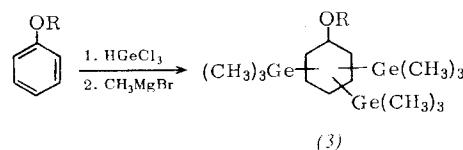
Erhitzt man 0,05 Mol Naphthalin mit 0,05 Mol $HGeCl_3$ 10 bis 15 min auf 110–130 °C und methyliert das Gemisch anschließend mit überschüssigem CH_3MgBr in Äther, so entsteht mit 52,5-proz. Ausbeute 1,3-Bis-(trimethylgermyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (2), $R = R' = H$, $K_p = 100$ bis 102 °C/0,2 Torr.



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), $R = R' = H$, mit 65–80-proz. Ausbeute Naphthalin zurück.

Außer (1), $R = R' = H$, 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 ($K_p = 101$ –104 °C/0,2 Torr) methyliert. Gesamtausbeute: 62 %. Ähnlich leicht verläuft die Anlagerung von $HGeCl_3$ an Dimethylnaphthaline sowie an Anthracen, Phenanthren und ihre Derivate.



Mit Benzol, Toluol und Xylolen 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), $R = CH_3$. Mit 32-proz. Ausbeute isoliert man aus diesem Gemisch durch Destillation und Ausfrieren das 1-Methoxy-1,3,5-tris-(trimethylgermyl)-cyclohexan, $F_p = 66$ °C, $K_p = 105$ –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-benzosesquifulvalen [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-benzosesquifulvalen (1) mit einer Maximalausbeute von 15 % (0,51 g).

