

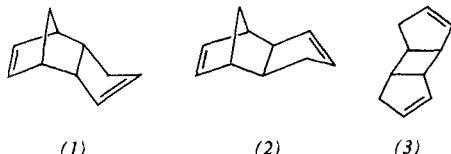
Photolyse von Cyclopentadien bei niedriger Temperatur [1]

Von Dr. E. H. Gold und Prof. Dr. D. Ginsburg

Department of Chemistry, Israel Institute of Technology,
Haifa (Israel)

Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Bei ca. -10°C soll die Photolyse des Cyclopentadiens in Gegenwart ketonischer Sensibilisatoren zu einem Gemisch aus gleichen Teilen der Verbindungen (1) bis (3) führen [2]. Wir fanden, daß bei -78°C mit Aceton oder Benzophenon als Sensibilisator [3] außerdem die Verbindungen (4) und (6) sowie Polymere des Cyclopentadiens entstehen.

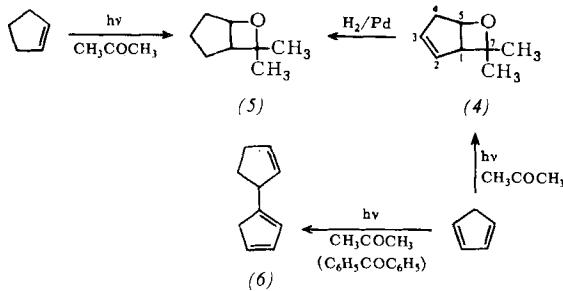


(1)

(2)

(3)

Wir haben daraufhin 30 g eines Gemisches aus Cyclopentadien und ca. 10 Gew.-% Aceton bei ca. -10°C unter den von Hammond [2a] angewendeten Bedingungen 2 Std. bestrahlt [3b] und die Verbindungen (1)–(4) und (6) im Mengenverhältnis [(1) + (2) + (3)]:(4):(6) = 11:11:1 erhalten. Dagegen beträgt das Mengenverhältnis bei ca. -78°C [3] 3:14:1. Bestrahlte man ein Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Cyclopentadien und Aceton bei ca. -78°C , so erhält man die genannten Produkte im Verhältnis 2,4:8,5:1.



Einen Temperatureffekt beobachtet man auch bei der Photolyse [3a] von Cyclopenten/Aceton (1:1 w/w). Bei -78°C entsteht die Verbindung (5) mit 28 % Ausbeute [4], während die Ausbeute bei Raumtemperatur [3a, 5] nur 16 % beträgt.

Die Bestrahlung [3b] von 35 g Cyclopentadien und 5 g Benzophenon bei ca. -78°C (2,5 Std.) liefert kein Oxetan (4), sondern nur die Verbindungen (1)–(3) und (6) im Verhältnis [(1) + (2) + (3)]:(6) = 2:1 (Gesamtumsatz ca. 13 %). Bei längerer Bestrahlung steigt dieses Verhältnis bei gleichzeitiger Polymerenbildung an. Daß die Polymeren aus (6) entstehen, geht auch aus dem Verhältnis der olefinischen zu den aliphatischen Wasserstoffatomen hervor, das bei beiden Verbindungen 1:2 beträgt (NMR-spektroskopisch bestimmt). Bei ca. -10°C findet man für [(1) + (2) + (3)]:(6) das Verhältnis 11,5:1, was mit den Befunden von Hammond übereinstimmt, der aus 140 g Cyclopentadien 130 g des aus (1) bis (3) bestehenden Gemisches erhielt.

Weder Aceton noch Benzophenon bildet unter den angewandten Bedingungen ein Pinakol.

Die Strukturen der beschriebenen Produkte wurden UV-, IR- und NMR-spektroskopisch gesichert:

(4): $K_p = 38^{\circ}\text{C}/17 \text{ Torr}$; IR: 955 cm^{-1} ; NMR: $\tau = 4,06$ (m, H-2), 4,30 (m, H-3), 4,99 (m, H-5), 6,81 (m, H-1), 7,63 (m, H-4), 8,53 (s, CH_3), 8,94 (s, CH_3), Flächenverhältnis: 1,0:1,0:1,0:1,0:2,1:3,0:2,9. Daß die Doppelbindung in (4) zwischen C-2 und C-3 steht, folgt aus der Beobachtung,

dass die chemische Verschiebung des Signals von H-5 in den NMR-Spektren von (4) und (5) die gleiche ist, während das Signal von H-1 im Spektrum von (5) bei höherem Feld liegt als im Spektrum von (4). Die Struktur von (4) entspricht damit derjenigen, die man nach dem Büchi-Mechanismus [6] zu erwarten hat.

(5): IR: 961 cm^{-1} ; NMR: $\tau = 5,05$ (q, H-5, H-1, H-2), 7,42 (q, H-3), ca. 8,2 (m, H-4), 8,61 (s, CH_3), 8,93 (s, CH_3), Flächenverhältnis: 9,6 : 9,6 : 121.

(6): UV: $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2730$) in Äthanol; NMR: $\tau = 3,63$ –4,37 (m, olefinische H-Atome), 6,3 (m, allylständiges tert. H-Atom), 7,18 (m, Cyclopentadienyl-H-Atome), 7,5–8,6 (m, aliphatische H-Atome), Flächenverhältnis: 4,8:0,95:2,2:4,0. Bei der Hydrierung von (6) über Platin entsteht unter Aufnahme von 3 Mol H_2 nur Bicyclopentyl. (6) liefert mit Tetracyanäthylen nur ein Addukt (in 70-bis 80-proz. Ausb.), dessen NMR-Spektrum lediglich vier olefinische und zwei tertiäre Allyl-H-Atome aufweist.

Eingegangen am 7. Oktober 1965 [Z 103]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Diese Arbeiten wurden von den National Institutes of Mental Health, Department of Health, Education and Welfare of the U.S.A. (Grant F2-MH-10,498) unterstützt.

[2] a) G. S. Hammond, N. J. Turro u. S. H. Liu, J. org. Chemistry 28, 3297 (1963). – b) N. J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 84, 2841 (1962).

[3] a) Hanau-Q-81-Hochdrucklampe mit Pyrex-Filter. – b) Hanovia-450-W-Hochdrucklampe mit Corex-Filter.

[4] Gaschromatographisch bestimmt.

[5] H. D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 2425 (1964).

[6] G. Büchi, C. G. Inman u. E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. 76, 4327 (1954).

Bis-(2,5-di-tert.butylphenyl)-methyl, ein nicht assoziierendes Diarylmethyl

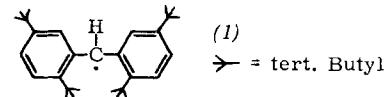
Von Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. F. Koch

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag
in Verehrung gewidmet

Während das symm. Tetraphenyläthan im Gegensatz zum Hexaphenyläthan in Lösung nicht in freie Radikale dissoziiert, ist dies bei symm. Tetraphenyläthanen, die in allen ortho-Stellungen Methylgruppen tragen, bei erhöhter Temperatur der Fall [1]. Symm. Tetrakis-(2-tert.butylphenyl)-äthan ist schon bei Raumtemperatur in demselben Umfang wie das Hexaphenyläthan in Radikale dissoziiert [2]. Stärkere Dissoziation zeigt auch symm. Tetrakis-(2,6-diäthylphenyl)-äthan [3], und das symm. Tetrakis-(2,6-diisopropylphenyl)-äthan scheint vollkommen in Radikale zerfallen zu sein [3], die jedoch nur bei tiefer Temperatur haltbar sind.

Wir haben gefunden, daß im Gegensatz zum symm. Tetrakis-(2-tert.butylphenyl)-äthan das symm. Tetrakis-(2,5-di-tert.butylphenyl)-äthan in 6-proz. Benzollösung bei Raumtemperatur vollkommen in das tiefgelbe Bis-(2,5-di-tert.butylphenyl)-methyl (1) dissoziiert ist. Zwar findet man 27 Std.



nach der Darstellung aus dem Diarylmethylchlorid und Thalliumamalgam mit der magnetischen Waage nur rund 70 % Radikal (nach 150 Std. 35 %), doch ist das auf eine Disproportionierung zurückzuführen. Extrapoliert man auf

die halbe Darstellungszeit, so erhält man 100 % Radikal. Daß vollkommene Dissoziation vorliegt, wird auch dadurch bestätigt, daß Temperaturerhöhung keine Zunahme, sondern nur eine beschleunigte Abnahme des Radikalgehalts bewirkt. Es ist überraschend, daß eine tert. Butylgruppe in 5-Stellung die Wirkung der 2-ständigen tert. Butylgruppe so verstärkt, daß keine Radikalassoziation mehr stattfindet. Auch bei der Dissoziation der Tetraaryläthane spielt demnach der sterische Effekt wie bei den Hexaaryläthanen eine bedeutende Rolle. Das ESR-Spektrum von (1) zeigt die durch das Proton am zentralen Kohlenstoffatom bewirkte Aufspaltung in zwei Liniengruppen mit einem Abstand von 15,2 Gauss.

Eingegangen am 11. November 1965 [Z 105]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J. Coops, W. Th. Nauta et al., Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 1109 (1940); 60, 245 (1941).
- [2] W. Theilacker u. F. Thater, Angew. Chem. 69, 328 (1957).
- [3] K. H. Fleurke, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1963.

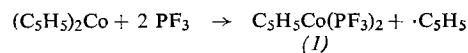
Bis-(trifluorophosphin)-cyclopentadienyl-kobalt^[1]

Von Doz. Dr. Th. Kruck, Prof. Dr. W. Hieber und
Dipl.-Chem. W. Lang

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Bis-(trifluorophosphin)-cyclopentadienyl-kobalt (1) entsteht mit 20–30 % Ausbeute bei der Umsetzung von Dicyclopentadienyl-kobalt mit 300 atm PF₃ bei 170 °C:



Die Ähnlichkeit von Trifluorophosphin und Kohlenoxid im komplexchemischen Verhalten^[2] führt dazu, daß dieser erste Vertreter der Trifluorophosphin-cyclopentadienylmetall-Komplexe in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend dem CO-Analogen C₅H₅Co(CO)₂^[3] gleicht. Die tiefrote, in organischen Mitteln gut lösliche Verbindung (1) ist eine ölige Flüssigkeit, Fp = –8 °C, Kp = 51 °C/13 Torr. Ihre Beständigkeit gegen Luftsauerstoff ist gering, wie dies für einen Trifluorophosphinkomplex mit einem Zentralmetall der (formalen) Oxidationsstufe +1 zu erwarten ist. Dagegen ist sie im zugeschmolzenen Röhrchen bis 195 °C stabil.

Kernresonanz- und IR-Daten bestätigen eine Struktur mit π-gebundenem, pentagonal symmetrischem Cyclopentadienyl-Liganden. Das ¹H-NMR-Signal des Aromaten liegt mit –5,02·10⁻⁶ (gemessen an der flüssigen Reinsubstanz gegen Tetramethylsilan) in dem für eine solche Struktur zu erwartenden Bereich; eine Aufspaltung durch Koppelung des Kernspins der H-Atome mit denen der P- und F-Kerne wurde nicht beobachtet. Im IR-Spektrum treten die für den π-gebundenen Cyclopentadienyl-Ring charakteristischen Frequenzen bei 1112 cm⁻¹ (C–H-Deformationsschwingung) und 327 cm⁻¹ (Metall-Ring-Schwingung) mit mittlerer Intensität auf. Die P–F-Valenzfrequenzen liegen bei 905 (sst), 856 (sst) und 842 (sst) cm⁻¹^[4]. Sie sind damit nur geringfügig gegenüber denen des freien Trifluorophosphins verschoben. Daraus kann auf einen beträchtlichen π-Bindungsanteil der Metall-P-Bindung geschlossen werden.

Eingegangen am 19. November 1965 [Z 112]

- [1] XIII. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. — XII. Mitteilung: Th. Kruck u. W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. (1966), im Druck.
- [2] Vgl. Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98, 3070 (1965).
- [3] E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 10b, 355 (1955); T. S. Piper, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 1, 165 (1955).
- [4] sst = sehr stark.

Ammonothermalsynthese von Magnesium- und Berylliumamid

Von Prof. Dr. R. Juza und Dipl.-Chem. H. Jacobs

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Herrn Professor Karl Freudenberg
anlässlich des 80. Geburtstages gewidmet

Die Herstellung von Metallamiden aus Metall und flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur oder gasförmigem Ammoniak von 1 atm bei höherer Temperatur hat ihre Grenzen. Mit Barium, Strontium und Calcium beispielsweise ist die Umsetzung möglich, mit Magnesium erhält man bei höherer Temperatur kein Amid und mit flüssigem Ammoniak erhielten wir nach 1,5 Jahren bei Raumtemperatur nur geringe Mengen von röntgenamorphem Magnesiumamid^[1]. Wir sind dazu übergegangen, präparativ mit flüssigem Ammoniak bis zum kritischen Punkt (132,5 °C, 111,5 atm) und im überkritischen Gebiet mit Ammoniakdrücken bis 4000 atm zu arbeiten. Dafür wurden Autoklaven aus Vakumelt ATS 115 entwickelt, die einschließlich der Dichtungen beheizt werden. Die Präparate befinden sich in Silberröhrchen. Der im Autoklav herrschende Druck wird über das spezifische Volumen des Ammoniaks berechnet.

Mg(NH₂)₂ wurde bei 250 °C und 2500 atm im Verlauf von 40 Stunden quantitativ als feinkristallines Präparat erhalten. Bei Zugabe eines Mineralisators (NaN₃, das sich zu NaNH₂ umsetzt) und Temperaturen von 300 bis 350 °C erhielten wir Präparate, die für röntgenographische Einkristalluntersuchungen verwendet werden können. Be(NH₂)₂, das aus BeJ₂^[2] oder Be(CH₃)₂^[3] und Ammoniak bei Raumtemperatur nicht hergestellt werden konnte, erhielten wir bei 360 °C und 2500 atm aus dem Metall in fünf Tagen in gut kristallisierter Form.

Mit dem Verfahren haben wir auch Imide oder Nitride erhalten. So setzt sich Beryllium mit Ammoniak bei 400 °C und 200 atm in etwa einer Woche zu reinem kubischem Be₃N₂ um, während man im Ammoniakstrom bei 1000 °C nur nach mehrmaligem Erhitzen und Zerkleinern zum Ziel kommt.

Bei der Untersuchung von Metallamiden besteht vielfach die Schwierigkeit, daß die Präparate nur in röntgenamorpher oder schlecht kristallisierter Form entstehen. Mit dem beschriebenen Verfahren, das der Hydrothermalsynthese nachgebildet ist, werden sich solche Schwierigkeiten häufig vermeiden lassen. So kann man das röntgenamorphe, aus Zn(C₂H₅)₂ und Ammoniak erhaltene Zn(NH₂)₂ ohne Schwierigkeiten rekristallisieren.

Eingegangen am 13. November 1965 [Z 109]

[1] Vgl. R. Juza, Angew. Chem. 76, 290 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 471 (1964).

[2] R. W. Bergstrom, J. Amer. chem. Soc. 50, 657 (1928).

[3] R. Masthoff u. Ch. Vieroth, Z. Chem. 5, 142 (1965).

Adsorption von Methylenblau an Tonmineralen

Von Prof. Dr. U. Hoffmann, Dipl.-Chem. H. Kottenhahn und
Dr. S. Morcos

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit hatten wir gefunden^[1], daß die Adsorption von Methylenblau an Kohlenstoff eine gute Möglichkeit zur Bestimmung der Größe der Oberfläche gibt.

Methylenblau ist ein quaternäres Ammoniumchlorid C₁₆H₁₈N₄SCl. Daher wurde vermutet, daß Tonminerale Methylenblau als Kation eintauschen^[2]. Die Tabelle zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Stets liegt die aufgenommene