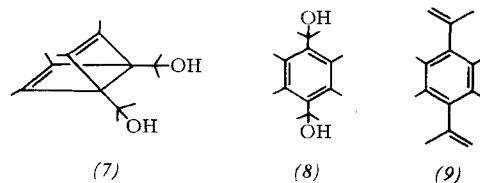


Bei 14-stündiger Belichtung von (2) in 1-proz. Äther-Lösung bei 0 °C (100 Watt Quecksilber-Niederdruckbrenner, Firma Gräntzel, Karlsruhe) entstehen mindestens 3 Isomere:

Die in Äther schwerlösliche aromatische Verbindung (3) (20–25 %), das Prismanderivat, Octamethyl-tetracyclo-[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,4-dimethanol (6) (22 %) und das Octamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,4-dimethanol (7) (6 %).

(6) ließ sich durch Umkristallisieren aus Essigester reinigen ($F_p \approx 130^\circ\text{C}$), ist aber äußerst empfindlich gegen Säuren, die



es schon in der Kälte schnell und exotherm in (2) zurückverwandeln. Beim Erhitzen in Pyridin auf 100 °C isomerisiert sich (6) dagegen überwiegend zu dem zu (2) isomeren Diol (7), das durch Umkristallisieren aus Essigester rein gewonnen wurde und sich bei 170 °C zu (8) isomerisiert. Beim Kochen von (7) mit p-Toluolsulfinsäure in Benzol entsteht 1,4-Diisopropenyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol (9). Belichten von (7), un-

τ -Spektren der in CCl_4 gemessenen Verbindungen (2) bis (9). (Tetramethyl- als innerer Standard; τ -Werte in ppm; Signale ohne besondere Angabe Singulett; d ≡ Dublett; q ≡ Quartett; m ≡ Multiplett).

g	CH ₃ an					
	gesätt. C- Atom	HOC(CH ₃) ₂	Doppel- bindung	aro- mat. C- Atom	H an Doppel- bindung	Intensitäts- Verg.
*1	8,96	8,83 8,77 8,06	8,48			1:1:1:1
				7,91 7,70		2:1:1
		8,53		7,86 7,82		2:1:1
	8,67		7,76 (d)	7,82 7,66 7,60	4,22 (q)	6:3:6:3:3:1
*2	8,85	8,80 8,63 8,10				1:1 1:1 1:1
		8,30	7,54			3:6:1:1
			7,89	5,35 (m)		
				4,82 (m)		

[*] In Pyridin-Lösung.

ter den für (2) angegebenen Bedingungen, führt ebenfalls zu (6). (6) ist nach dem von Wilzbach und Kaplan beschriebenen 1,2,5-Tri-tert.butyl-prisman^[2] der zweite Vertreter dieses hochgespannten Ringsystems.

Von den Substanzen (2) bis (9) wurden zutreffende Elementaranalysen-Werte erhalten. UV- und IR-Spektren stimmen mit den angegebenen Konstitutionen überein. Die für die Konstitutionszuordnung entscheidenden NMR-Daten finden sich in der Tabelle.

Eingegangen am 18. März 1966 [Z 187]

[1] R. Criegee u. F. Zanker, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964); Chem. Ber. 98, 3838 (1965).

[2] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 4004 (1965).

Darstellung von Tetramethylzirkonium $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dipl.-Chem. G. Groh

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

Nachdem vor einiger Zeit kristallisiertes Tetramethyltitan und Trimethyltitanjodid isoliert werden konnten^[1], gelang uns jetzt die Darstellung von Tetramethylzirkonium.

Sublimiertes ZrCl_4 wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Äther/Toluol (2:3 v/v) durch Kochen unter Rückfluß gelöst. Nach Abkühlung auf -78°C wurde unter Stickstoff eine ätherische Lösung von Methylolithium in stöchiometrischem Verhältnis zugegeben. Hierbei trat keine Reaktion ein. Wurde das Gemisch unter Rühren auf etwa -45°C erwärmt, so lösten sich zunächst das bei -78°C zum Teil auskristallisierte ZrCl_4 -Äther-Addukt und eventuell intermediär ausgeschiedenes LiCH_3 auf. Der Beginn der Methylierung ließ sich am Auftreten einer Gelbfärbung und an der Ausscheidung von LiCl erkennen. 4-stündiges Rühren bei -45°C führte schließlich zu einer dunkelrotbraunen Lösung, aus der durch Destillation in evakuiert geschlossener Apparatur bei -30 bis -15°C in geringer Ausbeute ein rotes Destillat gewonnen wurde. Während der Destillation schieden sich am Ende des Kühlers gelegentlich rote Kristalle ab, die durch geringfügige Temperaturerhöhung des Kühlmittels ohne Zersetzung in die Vorlage gebracht werden konnten.

Nach der Hydrolyse des chlorfreien Destillats ergab die Analyse ein Verhältnis $\text{Zr}:\text{CH}_4 = 1:3,998$. Es ist noch nicht geklärt, ob die roten Kristalle reines $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ oder ein Äther-Addukt sind.

Sowohl festes $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ als auch seine Lösung sind instabil und zersetzen sich bereits unterhalb ca. -15°C unter Schwarzfärbung und Methanabspaltung.

Aus Ansätzen mit einem Molverhältnis $\text{ZrCl}_4:\text{LiCH}_3 = 1:6$ wurden durch Fällen mit Hexan und Lösen des Niederschlags in Toluol chlorfreie, gelbe Lösungen erhalten, in denen gemäß Elementaranalyse die Komplexverbindung $\text{Li}_2[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]$ vorlag. Diese Lösungen waren thermisch beständiger als die Lösungen des $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ und zersetzen sich bei ca. 0°C .

Eingegangen am 10. März 1966 [Z 174]

[1] H. J. Berthold u. G. Groh, Z. anorg. allg. Chem. 319, 230 (1963); Angew. Chem. 75, 576 (1963).