

mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die anschließende Destillation ergab 41 g (79 %) Benzaldehyd.

Das Verfahren kann auf andere aromatische Nitrile angewendet werden. Wie weit dabei der Einfluß des Lösungsmittels oder der Substituenten berücksichtigt werden muß, ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

Über das Zustandekommen des Passivierungseffekts sind vorerst keine Aussagen möglich. Die Menge des zur Passivierung benötigten Nitrils hängt von der Menge Raney-Nickel und von der Art des Nitrils ab. α, β -Ungesättigte und aromatische Nitrile hemmen die Auflösung des Raney-Nickels am stärksten. Möglicherweise kommt die Passivierung also durch π -Komplex-Bildung an der CN-Gruppe zu stande. Komplexe dieser Art sind bereits beschrieben worden^[1].

Eingegangen am 9. November und 11. Dezember 1967 [Z 679]

[*] Dr. P. Tinapp
Pharmazeutisches Institut der Universität
53 Bonn, Kreuzbergweg 26

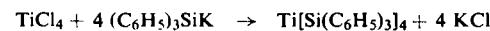
[1] W. Z. Heldt, J. organometallic Chem. 6, 292 (1966).

Verbindungen mit Si—Ti-Bindungen

Von E. Hengge und H. Zimmermann^[*]

Verbindungen mit bisher nicht bekannten Si—Ti-Bindungen erhielten wir durch Reaktion von Triphenylsilylkalium mit Titanhalogeniden. Die Stabilität der Si—Ti-Bindung wird durch Neopentanstrukturen, die bei Verbindungen der 4. Hauptgruppe besonders stabil sind oder durch π -gebundene Substituenten am Titan wesentlich unterstützt.

Ein charakteristisches Beispiel ist die Bildung von Tetrakis(triphenylsilyl)titan aus $TiCl_4$ und $(C_6H_5)_3SiK$:



Man tropft ätherische Lösungen von $(C_6H_5)_3SiK$ und $TiCl_4$ gleichzeitig unter Rühren bei $0^\circ C$ in Äther. Nach Rühren über Nacht wird auf ein Gemisch aus Eis und 2 N HCl gegossen, Äther und Wasser werden abgetrennt, und der Niederschlag wird nach Waschen mit Methanol/Wasser und Äther aus Xylol umkristallisiert (Ausbeute 44 %).

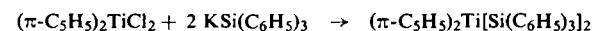
Tetrakis(triphenylsilyl)titan ist eine weißgelbe Substanz, die bei $395\text{--}400^\circ C$ unter Zersetzung schmilzt. Sie ist sehr schwer löslich in Xylol, Toluol und Benzol, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Ihre besondere Stabilität dürfte vor allem in der starken Abschirmung durch die Phenylgruppen in der Neopentanstruktur und in der hohen Symmetrie begründet sein. Wäßriges Alkali zersetzt die Verbindung langsam unter H_2 -Entwicklung:



Die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht der berechneten ($Si:H_2 = 1:1$).

Das IR-Spektrum zeigt neben den üblichen CH-, Phenyl- und Si-Phenyl-Banden eine neue Bande bei $900\text{--}940\text{ cm}^{-1}$. Diese Schwingung hängt möglicherweise mit dem Neopentangerüst zusammen, da bei ähnlichen Verbindungen wie $[(CH_3)_3Si]_4Si$ ähnliche Banden auftreten.

Mit $Cl_2Ti(\pi-C_5H_5)_2$ reagiert $(C_6H_5)_3SiK$ ebenfalls unter Bildung einer Si—Ti-Bindung:



Die Reaktion führt man in Diglym (Diäthylenglykol-dimethyläther) unter Eiskühlung aus. Die entstehende rotbraune Lösung wird eingedampft und mit Chloroform extrahiert.

Mit Pentan fällt man das gelbe Bis(triphenylsilyl)di(π)cyclopentadienyltitan aus. Reinigung durch Sublimation bei $280^\circ C$, Ausbeute 35 %.

Eingegangen am 30. November 1967 [Z 682]

[*] Prof. Dr. E. Hengge und Dipl.-Ing. H. Zimmermann
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-8010 Graz (Österreich), Rechbauerstraße 12

Bildung von 3,4-Diaza-1,3,5-hexatrienen aus Alkenylaminen und Diazoalkanen

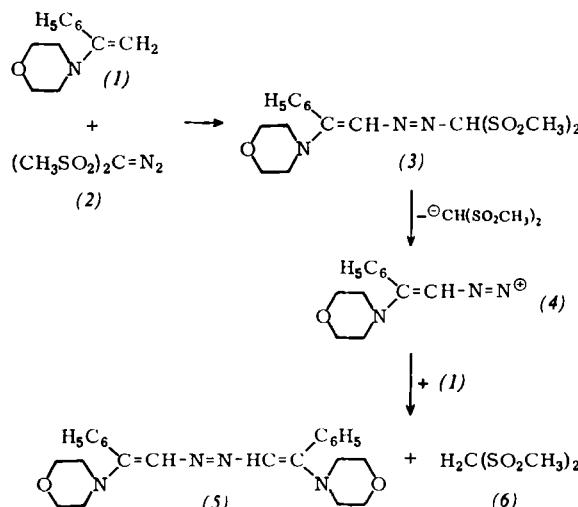
Von U. Schöllkopf, E. Wiskott und K. Riedel^[*]

Alkenylamine scheinen mit gewöhnlichen Diazoalkanen nicht oder nur äußerst träge zu reagieren^[1]. Wir haben gefunden, daß sie sich dagegen bereitwillig mit solchen Diazoalkanen umsetzen, die ausgesprochenen Diazoniumcharakter besitzen. Unter Übertragung der Diazogruppe und anschließender Kupplung entstehen dabei 3,4-Diaza-1,3,5-hexatriene.

Läßt man beispielsweise Dimesyldiazomethan (2) in Chloroform bei Raumtemperatur 24 Std. mit zwei Äquivalenten α -Morpholinostyrol (1) reagieren, so bildet sich neben Dimesyldiazomethan (6) (84 % Ausbeute) mit ca. 65 % Ausbeute 1,6-Dimorpholino-1,6-diphenyl-3,4-diaza-1,3,5-hexatrien (5), $F_p = 210\text{--}212^\circ C$ (Zers.) aus Chloroform oder Tetrahydrofuran mit Methanol gefällt; NMR ($DCCl_3, \tau$): 2,6 (m, 10 H); 3,16 (s, 2 H); 6,3 (q, 8 H); 7,0 (q, 8 H); UV ($\lambda_{max}, \mu\text{m}$, CH_3OH bzw. C_6H_{12}): 261 bzw. 254 (8800), 431 bzw. 401 (28000)^[2].

Zur Isolierung engt man weitgehend ein, filtriert und fällt (5) aus der Mutterlauge mit Methanol. Wie (2) reagieren auch Bis(benzolsulfonyl)diazomethan und Nitrodiazoessigsäure-äthylester^[3], nicht aber Diazoessigsäure-äthylester selbst oder Diphenyldiazomethan.

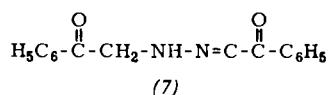
Vermutlich bildet sich aus (1) und (2) zunächst die Azoverbindung (3), die dann — möglicherweise S_N1 -artig über das Vinyldiazoniumion (4)^[4] — mit einem zweiten Molekül α -Morpholinostyrol (1) zu (5) und (6) weiterreagiert.



Wie die verhältnismäßig einfachen NMR- und Elektronenspektren nahelegen, wird von den sechs für (5) denkbaren Stereoisomeren nur eines gebildet; eine Zuordnung konnte noch nicht getroffen werden.

In 2 N HCl löst sich (5) unter Verschiebung von λ_{max} von 261 auf 248 μm und von 431 auf 346 μm . Die Protonierung erfolgt wahrscheinlich an den Stickstoffatomen der Morphinoreste, wo nach der HMO-Rechnung^[5] die größte π -

Elektronendichte herrscht. Läßt man (5) 24 Std. in 1 N Salzsäure stehen, so wird es zum Phenacylhydrazone (7) des Phenylglyoxals hydrolysiert.



Eingegangen am 15. November 1967 [Z 670]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dr. E. Wiskott und Dipl.-Chem. K. Riedel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] K. Riedel, unveröffentlicht; zur Reaktion von *o*-Chinondiaziden mit Alkenylaminen siehe W. Ried u. U. H. Mengler, Fortschr. chem. Forsch. 5, 1 (1965).

[2] Wie der Solvseineinfluß und die Intensität vermuten lassen, handelt es sich bei beiden Absorptionen um $\pi-\pi^*$ -Übergänge. Vgl. H. H. Jaffe u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York 1965, S. 186.

[3] U. Schöllkopf u. H. Schäfer, Angew. Chem. 77, 379 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 358 (1965).

[4] Vinyldiazoniumionen mit (+M)-Substituenten in β -Stellung scheinen relativ stabil zu sein. Vgl. K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964); H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963). Vgl. aber auch D. J. Curtin, J. A. Kampmeier u. B. R. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 87, 863 (1965).

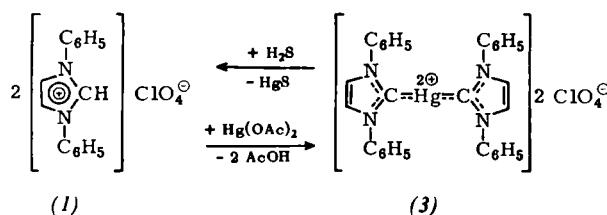
[5] Nullte Näherung mit $h\text{NH}_2 = 1$, $h=\text{N}^- = 0,4$, $k\text{C}-\text{NH}_2 = 0,9$, $k-\text{C}=\text{N}^- = 1$, $k-\text{N}=\text{N}^- = 1$, $k\text{C}-\text{NH}_3 = 0,4$; bei Verwendung dieser Parameter stimmen für (5) und dessen konjugierte Säure beobachtete und berechnete Absorptionsspektren befriedigend überein. Wir danken Herrn Prof. Lüttke und Herrn Dr. Klessinger für das Rechenprogramm.

Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes (1)

Von H.-W. Wanzlick und H.-J. Schönherr [*]

Übergangsmetall-Carben-Komplexe wurden bisher nur auf indirektem Wege erhalten; unter Beibehaltung der schon vorhandenen Bindung an das Zentralatom konnten geeignete Liganden in Carben-Liganden umgewandelt werden [2, 3]. Nucleophile Carbene, den Isonitrilen nahestehend [4], sollten sich zur Direktsynthese solcher Komplexe eignen. Das ist, wie wir an einem ersten Beispiel zeigen konnten, der Fall: Unter Nutzung der von Schöllkopf et al. mit dem Hg^{2+} -Ion als Zentralatom gemachten Erfahrungen [3, 3a] setzten wir 1,3-Diphenylimidazolium-perchlorat (1) mit Quecksilber(II)-acetat in Dimethylsulfoxid (DMSO) um und erhielten den Carben-Komplex (3) [5]. Ein Basenzusatz zur in-situ-Erzeugung des Carbens erübrigte sich.

Das Bis(1,3-diphenylimidazolio)quecksilber-diperchlorat (3), farblose Platten aus DMSO, Fp ca. 370 °C (Zers., Dunkelfärbung ab ca. 250 °C), bildet sich unter Freisetzung



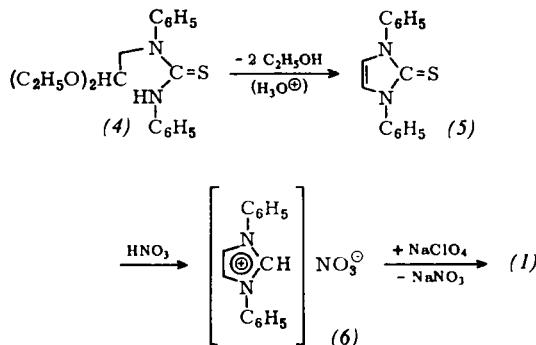
von Essigsäure mit praktisch quantitativer Ausbeute. Es ist gegen Säuren sehr stabil, wird aber durch Schwefelwasserstoff (in DMSO) sofort unter Abscheidung von Quecksilbersulfid

in (1) zurückverwandelt. Im Massenspektrum [6] bildet das Carben-Bruchstück die Basis-Spitze ($m/e = 220$).

Die NMR-Spektren (gemessen in $[\text{D}_6]$ -DMSO als Lösungsmittel) von (1) und (3) beweisen die Struktur von (3). Die beim Salz (1) vorhandene „meta-Kopplung“ [7] entfällt natürgemäß beim Komplex (3). Die Signale der Phenyl-Protonen und besonders die der Protonen an den C-Atomen 4 und 5 verschieben sich beim Übergang von (1) zu (3) nach höherem Feld.

	H(1)	H(4), H(5)	HPhenyl
(1)	$\tau = -0,29$ (t) (J = 1,5)	$\tau = 1,47$ (d) (J = 1,5)	$\tau = 1,95-2,5$ (m)
(3)	—	$\tau = 1,71$ (s)	$\tau = 2,2-2,7$ (m)

Das Salz (1) wurde auf folgendem Wege dargestellt:



Arbeitsvorschrift:

Eine Mischung von *N*-(2,2-Diäthoxyäthyl)anilin und Phenylensölf (Molverhältnis 1:1,1) gab nach viertägigem Stehen bei Raumtemperatur das Thioharnstoff-Derivat (4), $\text{Fp} = 94$ °C, Ausbeute 88 %, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure das Thion (5), $\text{Fp} = 161$ °C, Ausbeute 66 %, lieferte. Erhitzen von (5) mit 36-proz. Salpetersäure ($d = 1,220$) ergab praktisch quantitativ das Nitrat (6) (sehr hygroskopisch), das durch Lösen in verd. Salpetersäure und Zugabe einer alkoholischen Natriumperchlorat-Lösung in (1), $\text{Fp} = 169$ °C, Ausbeute 84 %, umgewandelt wurde.

Komplexsalz (3): 4 g (1) und 2 g Quecksilber(II)-acetat wurden 10 min bei 80 °C in ca. 7,5 ml DMSO geschüttelt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur schieden sich Kristalle ab. Die Kristallisation wurde durch Zugabe von tert.-Butanol vervollständigt. Aus wenig DMSO umkristallisiert erhält man den Komplex in gut ausgebildeten rechteckigen Platten.

Eingegangen am 20. November 1967 [Z 680]

[*] Prof. Dr. H.-W. Wanzlick und Dipl.-Chem. H.-J. Schönherr
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] XIV. Mitteilung zur Chemie nucleophiler Carbene. — XIII. Mitteilung: H.-W. Wanzlick u. H. Steinmaus, Chem. Ber. 101, 244 (1968).

[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967); dort frühere Literatur.

[3] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 819 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 805 (1967); dort frühere Literatur.

[3a] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 990 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 970 (1967).

[4] Vgl. W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York, London 1964.

[5] Formulierung des Komplexes in Anlehnung an die bei anderen Carben-Metall-Komplexen benutzte Schreibweise [2, 3].

[6] Wir danken Herrn Dr. D. Schumann für die Messung. Gerät: AEI MS 9, 70 eV, 350 °C.

[7] Vgl. G. S. Reddy, R. T. Hobgood u. J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 84, 336 (1962).