

Tabelle 2. Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger der *syn-anti*-Isomerisierung von (3) und der Rotation um C=N-Bindung in (4).

| | R | Reaktion | ΔG_c^\ddagger (kcal/mol) |
|------|-----------------|-----------|-------------------------------------|
| (3a) | H | Inversion | 12,1 |
| (3b) | CH ₃ | Inversion | 11,9 |
| (4a) | H | Rotation | 12,6 |
| (4b) | CH ₃ | Rotation | 14,4 |

[Vortrag in der naturwissenschaftlich-technischen Akademie in Isny/Allgäu, am 24. Juli 1968] [VB 168]

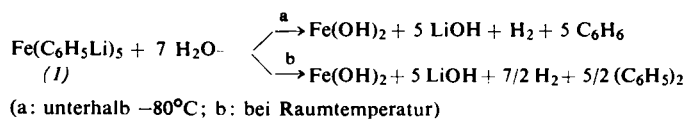
Phenyllithium-Komplexe von Übergangsmetallen

Von Brigitte Sarry^[*]

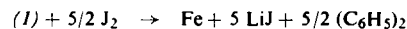
Durch Umsetzung von wasserfreien Übergangsmetallhalogeniden mit einer ätherischen Lösung von Phenyllithium können zwei Arten von metallorganischen Verbindungen entstehen.

Im Falle des Eisen(III)-chlorids erfolgt Reduktion zu Fe⁰, das fünf Moleküle Phenyllithium komplex bindet zu einer dem Pentacarbonyleisen allerdings nur formal analogen Verbindung Fe(C₆H₅Li)₅. Diese in Benzol gut lösliche, schwarze, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Substanz wird durch Wasser quantitativ zersetzt, wobei der Verlauf der Hydrolyse von den Umsetzungsbedingungen abhängt:

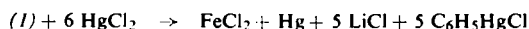
[*] Prof. Dr. Brigitte Sarry
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135



Oxidation von (1) mit Jod greift nur an den Liganden an und verläuft unter Abscheidung elementaren Eisens nach



Bei Umsetzung von (1) mit Quecksilber(II)-chlorid zur Bestimmung der Phenylgruppen wird dagegen auch das Eisen oxidiert



Im Falle der Pentabromide von Niob, Tantal und Wolfram verläuft die Reduktion durch Phenyllithium dagegen nur bis zur Oxidationsstufe + 2 des Übergangsmetall. Die entstehenden Diphenylmetalle binden zusätzliches Phenyllithium zu Neutralkomplexen der allgemeinen Formel



Die IR-Spektren zeigen, daß die Phenylgruppen mit dem Zentralatom über σ -Bindungen verknüpft sind.

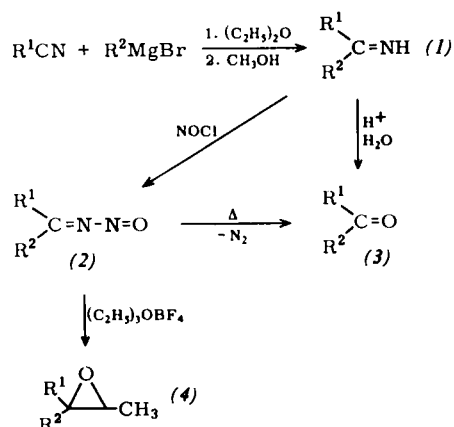
Aus vergleichenden Untersuchungen verschiedener Reaktionen, die unter denselben Bedingungen einerseits mit den Phenyllithium-Komplexen, andererseits mit reinem, in fester Form solvatrei isoliertem Phenyllithium durchgeführt wurden, lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Bindung des Phenyllithiums an das Übergangsmetallatom ziehen. Die Oxidation von Phenyllithium mit trockenem Sauerstoff führt in ätherischer Lösung zu Phenol und Biphenyl; im festen Zustand entstehen daneben noch *o*-, *p*- und in geringen Mengen *m*-Terphenyl. Nach Umsetzung von Phenyllithium mit Benzophenon und anschließender Hydrolyse ist als einziges Reaktionsprodukt Triphenylmethanol nachzuweisen.

Im Gegensatz dazu wird bei den entsprechenden Umsetzungen der Phenyllithium-Komplexe in allen Fällen Triphenyl als wesentliches Reaktionsprodukt neben Biphenyl und in einigen Fällen etwas *o*-Terphenyl gebildet. Daraus ist zu schließen, daß in den Komplexen das Phenyllithium in *ortho*-Stellung zum Lithium an das Übergangsmetall gebunden wird.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 20. Juni 1968] [VB 172]

RUNDSCHAU

N-Nitrosoketimine (*N*-Nitroso-alkylidenamine) (2) synthetisierten C. J. Thoman und I. M. Hunsberger aus Nitrilen und Grignardverbindungen; die erhaltenen Alkylidenamine (1) wurden anschließend mit NOCl zu (2) umgesetzt. Beispiele: R¹ = R² = C₆H₅, blau, Fp = 50–53 °C (25 % Ausbeute); R¹ = *p*-Tolyl, R² = *o*-Tolyl, purpurrot, Fp = 43 °C (68 %);



R¹ = *p*-Cl-C₆H₄, R² = *o*-Cl-C₆H₄, purpurrot, Fp = 69 bis 71 °C (76 %). Einige Nitrosoketimine konnten nur in Lösung erhalten werden. Die Verbindungen mit sperrigen Substituenten oder – bei den Derivaten des Benzophenons – mit elektronenanziehenden Substituenten sind stabiler als die anderen. Die Zersetzung zum Keton (3) verläuft nach der ersten Ordnung. Einige Nitrosoketimine lassen sich von Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat unter Acetaldehyd-Entwicklung in Oxirane (4) überführen. / J. org. Chemistry 33, 2852 (1968) –Kr. [Rd 915]

Einige Reaktionen der Spezies C₄ beschreiben R. F. Harris und P. S. Skell. Kleine Mengen C₄ sind im Kohlenstoffdampf enthalten, der mit einem Hochvakuum-Lichtbogen erzeugt werden kann. Bei der gemeinsamen Kondensation des Dampfes und eines der wasserstoffhaltigen Substrate Hexan, *cis*-2-Pentan, *tert*-Butylchlorid, Methanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol sowie *tert*-Butanol auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche erhält man aus jedem Substrat eine Mischung von 1-Butin, 1,2- und 1,3-Butadien sowie 1-Buten-3-in (Vinylacetylen). Nur bei den Versuchen mit Penten und *tert*-Butanol konnte kein Vinylacetylen nachge-