

Zwischenstufen wie z. B. Germaniumphosphide^[2]. Im Massenspektrometer treten erstmals bei 440°C Bruchstücke J^+ , P_2^+ und P_4^+ auf^[3].

Die Verbindungen (1) und (2) kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $P\bar{4}3n - T_d^4$ mit $a = 10.507$ bzw. 10.611 \AA . Die Atome von $Ge_{38}P_8J_8$ besetzen folgende Positionen: 24 Ge (1) in 24 (i) mit $x = -0.0027$, $y = 0.1190$, $z = 0.3069$; 6 Ge (2) in 6 (c); 8 Ge (3) in 8 (e) mit $x = 0.1841$; 8 P in 8 (e) mit $x = 0.8148$; 6 J (1) in 6 (d) und 2 J (2) in 2 (a) [225 Reflexe hkl, Diffraktometerdaten, $MoK\alpha$ -Strahlung, $R = 0.068$]. Die 38 Ge-Atome bilden zusammen mit den 8 P-Atomen ein geschlossenes Tetraedergerüst mit (6+2) großen Hohlräumen, die durch die J-Atome besetzt sind. Die Struktur entspricht somit vollständig derjenigen der Gashydrate vom Typ $Xe \cdot 5.75 H_2O [Xe_8(H_2O)_{46}]$ bzw. der analog aufgebauten Phasen K_8Ge_{46} etc.^[4], bei denen die Hohlräume durch Xe bzw. K besetzt sind. Das E_{46} -Gerüst enthält die Ge- und P-Atome in regelmäßiger Anordnung: Jedes P und jedes Ge (2) ist an vier Ge-Nachbarn, jedes Ge (1) sowie Ge (3) an drei Ge- und einen P-Nachbarn gebunden ($Ge-Ge = 2.45 - 2.50 \text{ \AA}$; $Ge-P = 2.38 - 2.40 \text{ \AA}$). Die Abstände zu den J-Atomen betragen $3.57 - 3.90 \text{ \AA}$ für J(1) und $3.35 - 3.46 \text{ \AA}$ für J(2). Aufgrund der tetraedrischen Koordination und der Elektronenbilanz lassen sich die P-Atome als Phosphonium-Ionen P^+ auffassen und die beiden Verbindungen (1) und (2) durch die Formeln $Ge_{38}P_8^+J_8^-$ bzw. $Ge_{38}As_8^+J_8^-$ charakterisieren (vgl. auch die großen Abstände der Jodatome). Nach dieser Vorstellung sollten die Verbindungen Halbleiter sein! Messungen der elektrischen Leitfähigkeit^[5] und Versuche zur Variation dieser neuartigen Stoffklasse mit Hauptgruppenelementen sind im Gang.

Eingegangen am 30. August 1971 [Z 518]

[1] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962; Academic Press, New York 1964.

[2] Untersuchung von C. Brendel, Münster.

[3] Untersuchung von K. Rinke, M. Binnewies u. H. Rabenack, Münster.

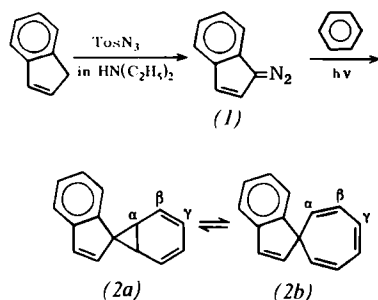
[4] J. Gallmeier, H. Schäfer u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 24b, 665 (1969).

[5] Gemeinsam mit A. Rabenau, Stuttgart.

1-Diazoinden und Spiro[inden-1,7'-norcaradien]

Von Dieter Rewicki und Christian Tuchscherer^[*]

Im Gegensatz zu 5-Diazocyclopentadien^[1] und 9-Diazo-fluoren^[2] ist 1-Diazoinden (1) bisher noch nicht isoliert worden. Wir erhielten (1) durch Umsetzung von Tosylazid mit Inden in Diäthylamin^[3]. Diazoinden ist unterhalb 0°C unbegrenzt haltbar und kann unzersetzt chromatographiert und destilliert werden.



[*] Prof. Dr. D. Rewicki und Ch. Tuchscherer
Institut für organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

Die Photolyse des Diazoindens (1) in Benzol liefert in 45% Ausbeute [bez. auf umgesetztes (1)] Spiro[inden-1,7'-norcaradien] (2a), welches sich in einem schnellen, reversiblen Gleichgewicht mit Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-inden] (2b) befindet. Die Valenztautomer (2a) \rightleftharpoons (2b) sind thermisch ähnlich stabil wie die analogen Fluoren-Derivate^[4]. In Lösung gehen sie erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°C in isomere Kohlenwasserstoffe über.

Das NMR-Spektrum in CS₂ bei 38°C zeigt Signale bei $\tau = 2.90$ (4H/m); 3.49 (1H/d), $J = 5.4 \text{ Hz}$; 3.72 (4H/m); 3.90 (1H/d), $J = 5.4 \text{ Hz}$; 5.88 (2H/m). Die Signale bei $\tau = 2.90$, 3.49 und 3.90 sind den Aromaten-Protonen bzw. den Protonen an C-3 und C-2 im Indenteil zuzuordnen. Die Signale bei $\tau = 3.72$ bzw. 5.88 sind die gemittelten Signale der β, γ -Protonen bzw. der α -Protonen.

Schon die Lage der α -Protonen-Signale weist auf ein fluktuierendes Norcaradien-Cycloheptatrien-System hin^[5]. Durch Temperaturerhöhung wird das Multiplett bei $\tau = 5.88$ nach niedrigerem, durch Temperaturniedrigung nach höherem Feld verschoben, wie es im Falle einer energieärmeren Norcaradien-Komponente zu erwarten ist. Ab -80°C tritt eine starke Verbreiterung vor allem der Signale bei $\tau = 5.88$ und 3.72 ein, bei -105°C ist das Signal bei höchstem Feld gerade noch erkennbar. Die individuellen Isomeren-Spektren, die auch Aufschluß über die Stereochemie von (2a) geben könnten, konnten noch nicht beobachtet werden.

Aus der Lage des gemittelten α -Protonen-Signals ($\tau = 5.88$) bei Raumtemperatur und der zu erwartenden Lage der α -Protonen-Signale in (2a) und (2b) ($\tau = 4.8$ bzw. 7.0)^[4] schließen wir, daß die Valenztautomer in einem Verhältnis von ca. 1:1 vorliegen. Dagegen liegt das Gleichgewicht beim entsprechenden Cyclopentadien-System bei Raumtemperatur überwiegend auf der Seite des Norcaradiens^[6], beim Fluoren-System überwiegend auf der Seite des Cycloheptatriens^[4]. Die Bevorzugung der Cycloheptatrien-Form mit steigender Anellierung läßt sich durch die ebenfalls zunehmende sterische Hinderung der Norcaradien-Form erklären.

1-Diazoinden (1)

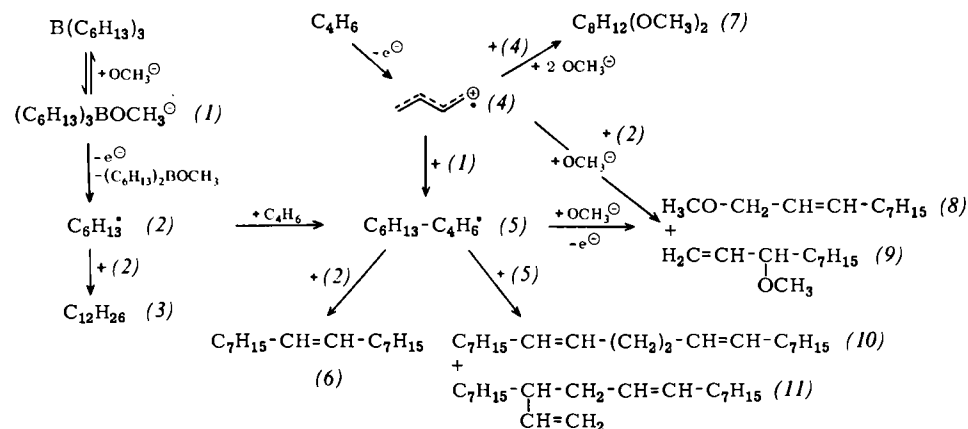
58 g Inden und 100 ml Diäthylamin werden bei 0°C mit 98.5 g Tosylazid versetzt und ca. 70 Std. bei 0°C stehengelassen. Das tiefrote Gemisch wird mit 250 ml Wasser versetzt und anschließend mit Petroläther ($K_p = 40 - 80^\circ\text{C}$) extrahiert, bis der Extrakt nur noch gelb gefärbt ist. Die vereinigten Extrakte werden fünfmal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Die erhaltene tiefrote Flüssigkeit wird in 50-ml-Portionen über eine kurze Vigreux-Kolonne unter N₂ fraktionierend destilliert: Bei 50–70°C Badtemperatur geht im Ölpumpenvakuum nicht umgesetztes Inden, bei 110 bis 120°C an der Hg-Diffusionspumpe Diazoinden (1) ($K_p = 80 - 95^\circ\text{C}$) über. (Vorsicht! Bei Badtemperaturen über 120°C zersetzt sich das Destillationsgut, hauptsächlich Tosylazid, explosionsartig.) Die Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne ergibt 10.3 g (1) als dunkelrotes Öl vom $K_p = 67^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$; gelbrote Kristalle vom $F_p = 23 - 25^\circ\text{C}$ (aus Petroläther) (Ausbeute 15%). NMR (in CCl₄): $\tau = 2.1 - 3.1$ (4H/m); 3.23 (1H/d), $J = 5.5 \text{ Hz}$; 3.78 (1H/d), $J = 5.5 \text{ Hz}$. IR (in CCl₄ bzw. CS₂): 3660, 3075 (sch), 2068 (ss), 1469 (sch), 1420 (s), 1380, 1307, 1212, 1207, 1088 (sch), 761, 750, 702 (m). UV/VIS (in n-Heptan): 490 (1.27), 328 (4.066), 265 (4.261) nm (log ϵ). Molekulargewicht: 142 (massenspektrometrisch bestimmt).

Spiro[inden-1,7'-norcaradien] ⇌ Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-inden] (2a) ⇌ (2b)

6.6 g Diazoinden (1) in 300 ml wasserfreiem Benzol werden bei 18–20°C in einer Umwälzapparatur aus Quarz 20 Std. mit einem 150-Watt-Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. In diesem Zeitraum werden 60% der berechneten Menge N₂ entwickelt. Das Benzol wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Petroläther (K_p=40–60°C)

Olefinen^[5] konnten wir, ausgehend von Trihexylboran, den Hexylrest anodisch an Butadien addieren.

Eine 10⁻² M Lösung von in situ dargestelltem Trihexylboran zeigt voltammetrisch im Elektrolyten 0.3 mol/l NaClO₄/0.5 mol/l NaOCH₃/Methanol an einer Graphitscheibe als Anode^[6] die Stufenpotentiale E_p(1) = -0.04 V und E_p(2) = +0.3 V (gegen Ag/AgCl). Durch Vergleich der entsprechenden Ströme i_p(1) und i_p(2) mit dem einer wäßri-



an Al₂O₃ (Woelm, basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. (1) und (2a) ⇌ (2b) werden nahezu gleichzeitig zuerst eluiert [Gesamtmenge 5.0 g, NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung: 2.6 g (1) und 2.4 g (2a) ⇌ (2b) (45% Ausbeute, bez. auf umgesetztes (1))]. Fraktionen mit mehr als 40% (2a) ⇌ (2b) werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert: 1.2 g farblose Kristalle vom F_p = 76–78°C (nach mehrfachem Umkristallisieren aus n-Pentan). 0.7 g (1) konnten zurückgewonnen werden. IR (in CCl₄ bzw. CS₂): 3080, 3055, 3030 (m), 1615 (sch), 1471, 1460 (m), 1090, 1028, 1008 (sch), 940 (m), 765, 742, 725 (s) cm⁻¹. UV/VIS (in n-Heptan): 303 (3.568), 290 (3.668), 257 (4.118) nm (log ε). Molekulargewicht: 192 (massenspektrometrisch bestimmt).

Eingegangen am 30. August 1971 [Z 520]

[1] W. von E. Doering u. C. H. DePuy, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5955 (1963).

[2] H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2197 (1911).

[3] T. Weil u. M. Cais, J. Org. Chem. 28, 2472 (1963).

[4] H. Dürr u. H. Kober, Angew. Chem. 83, 362 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 342 (1971).

[5] H. Günther u. H. Görlitz, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

[6] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

Anodische Oxidation von Trihexyl-methoxyborat in Gegenwart von Butadien^{[1][**]}

Von Hans Schäfer und Dietrich Koch^[*]

Alkylgruppen in Boraten lassen sich mit Ag(I)^[2] dimerisieren oder mit aktiven Anoden zu Alkylmetall-Verbindungen^[4] umsetzen; Arylgruppen in Boraten können elektrochemisch dimerisiert werden^[3]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur anodischen Bifunktionalisierung von

gen K₄Fe(CN)₆-Lösung läßt sich beiden Oxidationsstufen jeweils ein Einelektronen-Übergang zuordnen.

Die präparative Elektrolyse von 50 mmol hydroboriertem 1-Hexen und 80 mmol NaOCH₃ in Methanol liefert in einer Zelle ohne Diaphragma an einer Graphitanode bei einem Anodenpotential von ≤ +0.5 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 25 mA/cm² bei -5°C in 25% Stromausbeute (48%, bezogen auf umgesetztes Boran) Dodecan (3). Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstehen bei -20°C in Gegenwart von 0.63 mol/l Butadien in 41% Ausbeute (bez. auf umgesetztes Boran) die Produkte: 9%^[7] Dodecan (3), 18% 8-Hexadecen (6), 23% 1-Methoxy-2-decen (8), 20% 3-Methoxy-1-decen (9), 16% 8,12-Eikosadien (10) und 13% 8-Vinyl-10-octadecen (11); gleichzeitig werden in 17% Stromausbeute drei isomere Dimethoxyoctadiene (7), Dimere des Butadiens^[8], gebildet.

Als Arbeitshypothese nehmen wir an, daß Trihexyl-methoxyborat (1) – vermutlich auch Dihexylborat – bzw. Butadien nebeneinander zum Hexylradikal (2) bzw. Butadien-Radikalkation (4) oxidiert werden, deren Dimerisierung (3) bzw. (7) und deren gemischte Kupplung (8) und (9) ergibt. Die Produkte (6), (10) und (11) bzw. (8) und (9) könnten durch Addition von (2) an Butadien und anschließende Kupplung bzw. Oxidation des Primäradduk-

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: H. Schäfer u. E. Steckhan, Tetrahedron Lett. 1970, 3835.

[2] H. C. Brown u. C. H. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1002 (1961).

[3] D. H. Geske, J. Phys. Chem. 66, 1743 (1962); W. R. Turner u. P. J. Elving, Anal. Chem. 37, 207 (1965).

[4] K. Ziegler u. O. Steudel, Liebigs Ann. Chem. 652, 1 (1962).

[5] H. Schäfer, Chem.-Ing.-Techn. 42, 164 (1970).

[6] Platin ist wegen starker Passivierung als Anodenmaterial ungeeignet.

[7] Relative Ausbeute; alle Produkte wurden durch IR-, NMR-, Massenspektrum und C,H-Analyse oder durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert.

[8] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969).

[9] H. Schäfer u. H. Küntzel, Tetrahedron Lett. 1970, 3333.

[*] Doz. Dr. H. Schäfer und Dipl.-Chem. D. Koch
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.