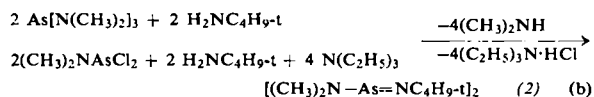
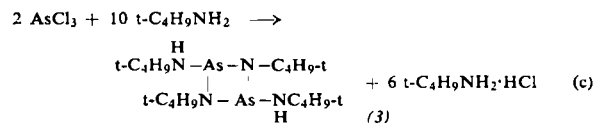


hauptsächlich sterische Effekte verantwortlich. So führt die Einwirkung von sperrigem tert.-Butylamin auf (1), im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{-n}$  [3], über ein  $(\text{CH}_3)_2\text{NAs}(\text{HNC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$ ,  $K_p = 67^\circ\text{C}/\text{HV}$ ,  $n_D^{20} = 1,4717$ , zu stabilem, dimerem Dimethylamino-tert.-butylimino-arsan (2),  $K_p = 111\text{--}113^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,5148$ .

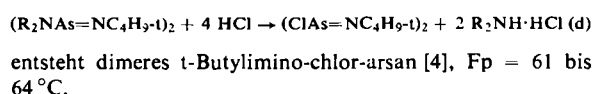


Dimeres tert.-Butylamino-tert.-butylimino-arsan,  $K_p = 125^\circ\text{C}/\text{HV}$ ,  $F_p = 80\text{--}85^\circ\text{C}$ , ist durch Umaminierung nicht, jedoch nach (c)



leicht darstellbar.

HCl spaltet die As–N-Bindungen in (2) und (3) selektiv. Bei stöchiometrischem Einsatz werden zunächst die exocyclischen As–N-Bindungen gelöst. Nach (d)



Eingegangen am 11. März 1963 [Z 464]

[1] G. Kamai u. Z. L. Khisamova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) 105, 489 (1955).

[2] L. Bourgeoise u. J. Bolle, Mém. Serv. chim. Etat 34, 411 (1948).

[3] H.-J. Vetter u. H. Nöth, Angew. Chem. 74, 943 (1962).

[4] G. Ohlah u. A. Oswald, Canad. J. Chem. 38, 1428 (1960).

## Trennung und Bestimmung anorganischer Ionen in Eisessig [1]

Von Dr. B. Sansoni und Dipl.-Chem. R. Stolz

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel erlaubt zahlreiche neuartige Trennungen anorganischer Ionen durch Fällungsreaktionen [2]. Wir haben erstmals einen qualitativen Kationentrennungsgang in nichtwässriger Lösung entwickelt [2a, 3]. Die kristallwasserhaltigen Metallacetate werden 15 h im Vakuumexsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Technisch reiner Eisessig wird einmal ausgefroren.

### Trennungsschema in Eisessiglösung [2a, 3]

Gegeben: Ag, Ti, Bi, Pb, Cu, Cd, Cr, Al, Ni, Zn, Ba, Sr, Mg, NH<sub>4</sub>

Löserückstand: Cr, Al

KSCN-Fällung: Ag, Ti, Pb, Cu, Cd, Ni

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fällung: Bi Zn, Ba, Sr, Mg, NH<sub>4</sub>

SCN<sup>−</sup>-Fällung in Wasser gelöst: Ag, Cu, Ti, Pb/Cd, Ni

SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>-Fällung in verd. HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O gelöst: Ba, Sr/Bi, Zn, Mg, NH<sub>4</sub>

Metallionen, die im wässrigen System in einer analytischen Gruppe stehen, gelangen häufig im nichtwässrigen System in verschiedene Gruppenfällungen. Die Fällungen lösen sich oft in Wasser, sind aber allgemein nicht so quantitativ wie dort. Nach dem Ergebnis konduktometrischer Titrations fallen in Eisessig:

AgSCN, TlSCN, Pb(SCN)<sub>2</sub>, Cu(SCN)<sub>2</sub>, [CuSCN/Cu(SCN)<sub>2</sub>], Cd(SCN)<sub>2</sub>, Ni(SCN)<sub>2</sub>; BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

HgAc<sub>2</sub> ergibt mit SCN<sup>−</sup> zuerst Hg(SCN)<sub>2</sub>, dann Hg(SCN)<sub>3</sub><sup>−</sup> und schließlich Hg(SCN)<sub>4</sub><sup>2−</sup>.

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der reinen Acetatlösungen in Eisessig unter analytischen Bedingungen gemessen (Eisessig p.a. mit 0,1 bis 0,3% H<sub>2</sub>O; Acetate wie oben; Lösungen enthalten 0,2 bis 0,9%

H<sub>2</sub>O;  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ; Messungen in Glovebox über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Eisessigs ist 1,0 bis  $1,1 \cdot 10^{-7}$ , diejenige der 0,1n-Acetatlösungen 2 bis  $1 \cdot 10^{-5}$  (NH<sub>4</sub>, Ba), 8,7 bis  $7,7 \cdot 10^{-6}$  (Sr, Mg, Tl), 2 bis  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (Ni, Cd, Pb) und 1,1 bis  $0,9 \cdot 10^{-7}$  (Bi, Cu) [ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]. Das Minimum der Äquivalentleitfähigkeiten liegt zwischen 0,1 und 0,01n und sinkt in der Reihe NH<sub>4</sub>, Tl; Ba, Sr, Mg; Cd, Ni, Pb von 0,14 auf 0,005, für Cu und Bi auf  $< 0,005$  [ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Val}^{-1}$ ]. Die Dielektrizitätskonstanten der 0,1n-Lösungen betragen 7,2 bis 8,5 und der 0,01n-Lösungen 6,5 bis 6,7. Das ist bemerkenswert nahe der DK des verwendeten Lösungsmittels von 6,4 bis 6,5 (wasserfrei 6,14).

Demnach dissoziieren die untersuchten Metallacetate in Eisessig überraschend wenig. Das ist zusammen mit andersartiger Solvation [1b] eine wesentliche Ursache für die im Vergleich zum wässrigen System unterschiedlichen und leider häufig nicht so quantitativen Fällungen. Sie erklärt auch die oft starke Abhängigkeit der Kationenfällung in Eisessig von der Art des Anions.

Konduktometrische Titrations erlauben in Eisessig quantitative Bestimmungen von etwa 5 bis 120 mg Nitrat durch Fällung mit 0,2n BaAc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O als Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sowie von etwa 20 bis 200 mg Natrium durch Fällung mit 0,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ni<sup>2+</sup> wird von Co<sup>2+</sup> durch Fällung mit SCN<sup>−</sup> als Ni(SCN)<sub>2</sub> ↓ abgetrennt, während tiefblaues [Co(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> in Lösung bleibt [4].

Eingegangen am 18. März 1963 [Z 476]

[1] Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln III. a) I. Mittlg. B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 595 (1954); b) II. Mittlg. Z. Naturforsch. 11b, 117 (1956).

[2] a) B. Sansoni u. W. Hass, Abschlußarbeit Regensburg, März 1953; b) B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 330 (1954); c) K. Starke u. A. T. Casey, Master's Thesis, Vancouver B.C., April 1953; H. Hardt, Vortrag Bonn 1962 (Angew. Chem. 74, 500 (1962)).

[3] R. Stolz, demnächst erscheinende Dissertation, Marburg/L. 1963.

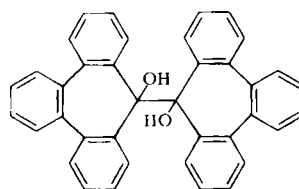
[4] Mit Berrang, Arold, Murawski u. v. Elsner, unveröffentl. 1962/3.

## Hexabenzooctalen aus Tribenzotropen

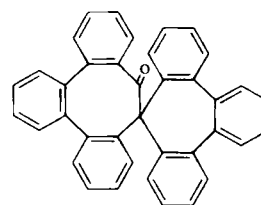
Von Dr. W. Tochtermann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Tribenzotropen (1) erhält man leicht aus dem Diels-Alder-Addukt von Furan an 4,5-Dehydro-2,3; 6,7-dibenzotropen [1] durch katalytische Hydrierung und anschließende Wasser-

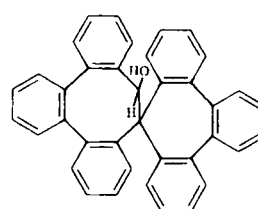


(2)

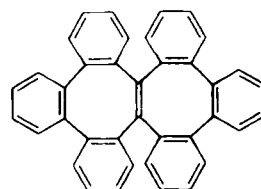


(3)

abspaltung. Reduktion von (1) mit Magnesium/Magnesiumjodid in Äther/Benzol führt zum Pinakol (2) ( $F_p = 220$  bis  $221^\circ\text{C}$ ; 30–35%), das mit Eisessig/Schwefelsäure oder mit Phosphorperoxyd in Xylol glatt Pinakol-Umlagerung



(4)



(5)

zum Spiroketon (3) (Fp = 252–254 °C; 75 %) eingeht. Die Einwirkung von Säuren auf das Carbinol (4) (Fp = 247 bis 248 °C; aus (3) und LiAlH<sub>4</sub>) liefert einen farblosen Kohlenwasserstoff C<sub>38</sub>H<sub>24</sub> (5), (Fp = 289–290 °C; 75 %), der nur aromatische Protonen und nur o-disubstituierte Benzolkerne enthält (NMR- bzw. IR-Spektrum) und nicht mit Hexabenzheptafulvalen (Fp 401–403 °C) identisch ist. Letzteres konnte aus Tribenzotripropyldichlorid und Phenyllithium [2] und auch mit Kupferpulver in Benzol dargestellt werden. Somit ist (5) ein Hexabenzooctalen, womit auch sein UV-Spektrum ( $\lambda_{\max}$  = 233 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  = 4,97 in Dioxan) in Einklang ist. Die Ähnlichkeit der UV-Spektren von (5) und Tetraphenylen bzw. Dibenzocyclooctatetraen zeigt, daß Hexabenzooctalen sicher nicht planar ist und man daher grundsätzlich mit zwei Stereoisomeren zu rechnen hat. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Ringerweiterung über (1) → (5), die entspr. bei kleineren Ringen [3] bereits vorher gelang, auch glatt vom Sieben- zum Achtring führt.

Eingegangen am 20. März 1963 [Z 471]

[1] W. Tochtermann, Angew. Chem. 74, 432 (1962).

[2] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941), haben so Tetraphenyläthylen aus Benzophenondichlorid hergestellt.

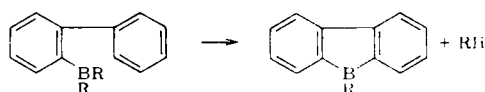
[3] S. z. B. E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952); P. A. Naro u. J. A. Dixon, J. Amer. chem. Soc. 81, 1681 (1959); J. Suszko u. R. Schillak, Roczniki Chem. 14, 1216 (1934); K. Suzuki, Bull. chem. Soc. Jap. 35, 735 (1962).

## 9-Borafluorene

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

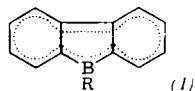
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

2-Biphenyl-dialkylborane, darstellbar aus 2-Lithiumbiphenyl und Dialkylchlorboranen, spalten bei 180–200 °C Alkan ab [1], und geben z. B. 9-Äthyl-borafluoren in etwa 65 % Ausbeute.



Aus Verbindungen mit höheren Alkylresten (z. B. Propyl, Isobutyl) entstehen infolge Dehydroborierung auch Alkene und BH-Verbindungen, die sich dann unter H<sub>2</sub>-Abspaltung in 9-Alkyl-borafluorene umwandeln. Die B-C<sub>aryl</sub>-Bindung wird dabei teilweise unter Abspaltung von Biphenyl hydriert (Ausbeuten: 9-Propyl-borafluoren = 42 %; 9-Isobutyl-borafluoren = 40 %). 2-Biphenyl-diphenylboran spaltet erst bei 280–300 °C Benzol zum 9-Phenylborafluoren (55 %) ab.

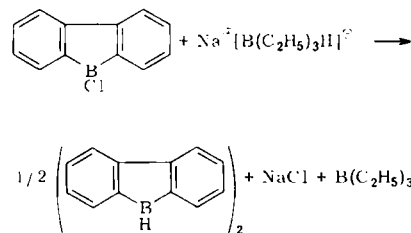
Sämtliche 9-Borafluorene mit R in 9-Stellung sind intensiv gelb. Dies ist offensichtlich auf eine Störung des aromatischen Systems durch das Boratom zurückzuführen, so daß die Verbindungen am besten durch die Sammelstruktur (1)



gekennzeichnet werden. Aus 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-borafluoren erhält man mit Bortrichlorid in Gegenwart von BH-Verbindungen [2] neben Alkyl- bzw. Arylbordichlorid glatt das gleichfalls gelbe 9-Chlor-borafluoren. Es bildet farblose Ätherate. Das Diäthylätherat dissoziiert beim Schmelzen (82 °C).

Aus Natriumtriäthylboronat und 9-Chlorborafluoren (1:1) erhält man in Hexan schwer lösliches, farbloses Bis-(borafluoren) ( $\nu_{\max}$  (BH<sub>2</sub>B): 1545 cm<sup>-1</sup>).

Beim Erhitzen der benzolischen Lösung (80 °C) dissoziiert die Verbindung in das gelbe 9-Borafluoren ( $\nu_{\max}$  (BH): 2500 cm<sup>-1</sup>).



9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-borafluorene geben mit Aluminiumtriäthyl infolge Alkyl/Aryl-Austauschs [3] neben Triäthylboran die dimeren und daher farblosen 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-aluminafluorene [4]. (Deuterolyse → Monodeuteroalkan bzw. -benzol und 2,2'-Dideutrobiphenyl).

Setzt man 2-Lithiumbiphenyl und Diaryl- bzw. Dialkylchlorborane im Molverhältnis 2:1 um, erhält man bei der Pyrolyse Lithiumbis-(2,2'-biphenyl)spiroboranat [5].

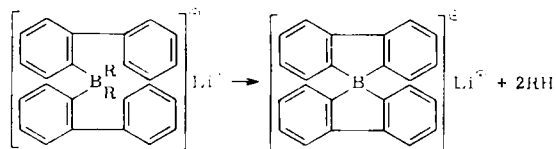


Tabelle 1. 9-Borafluorene

Verbindung	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Farbe	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )
9-Äthylborafluoren	112/0,3	16	gelb	25800
9-Propylborafluoren	130/0,2 [†]	5 [†]	gelb	....
9-Isobutylborafluoren	140/0,2	13,5	gelb	....
9-Phenylborafluoren	180/0,4	118	gelb	24700
Bis-(borafluoren)	—	107	farblos	—
9-Chlorborafluoren	110/0,1	52	gelb	25200

[†] Mischung der n- und iso-Propylverbindung.

Eingegangen am 21. März 1963 [Z 473]

[1] R. Köster u. K. Reinert, Angew. Chem. 71, 520 (1959).

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 (1960).

[4] J. J. Eisch u. V. Kaska, J. Amer. chem. Soc. 84, 1501 (1962).

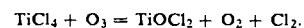
[5] G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 88, 962 (1955).

## Darstellung von Oxydhalogeniden

Von Dr. K. Dehnicke

Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

Einige wasserfreie Chloride reagieren mit gasförmigem Ozon unter Bildung definierter Oxydchloride, z. B.



Die Reaktion verläuft exotherm und in bezug auf O<sub>3</sub> vollständig, wenn man beim Siedepunkt des TiCl<sub>4</sub> (137 °C) arbeitet. Entsprechend erhält man aus VOCl<sub>3</sub> und Ozon VO<sub>2</sub>Cl, aus SnCl<sub>4</sub> SnOCl<sub>2</sub>. Die Oxydchloride sind außergewöhnlich rein.

Die Reaktion mit Ozon läßt sich auch auf die Darstellung von definierten Oxydbromiden übertragen. Die Bromide reagieren bereits bei Zimmertemperatur.

Aus TiBr<sub>4</sub> erhält man TiOBr<sub>2</sub>, aus SnBr<sub>4</sub> SnOBr<sub>2</sub>, und VOBr<sub>3</sub> ergibt V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>. Der Vorteil bei der Anwendung von O<sub>3</sub> statt Cl<sub>2</sub>O [1] ist bei den Oxydbromiden besonders ausgeprägt, da keine störenden Nebenreaktionen ablaufen [2]. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über ein nicht isolierbares Ozonidhalogenid.



Beispiel: In einem mit Rückflußkühler und Einleitungsrohr versehenen Dreihalskolben wird unter Ausschluß von Luft-