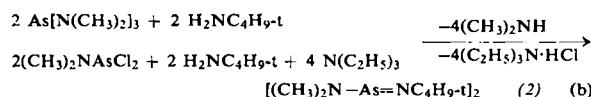
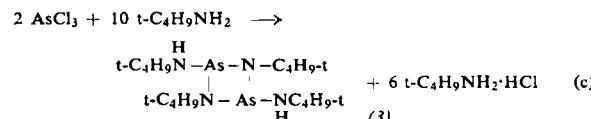


hauptsächlich sterische Effekte verantwortlich. So führt die Einwirkung von sperrigem tert.-Butylamin auf (1), im Gegensatz zur Reaktion von $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{-n}$ [3], über ein $(\text{CH}_3)_2\text{NAs}(\text{HNC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$, $K_p = 67^\circ\text{C}/\text{HV}$, $n_D^{20} = 1,4717$, zu stabilem, dimerem Dimethylamino-tert.-butylimino-arsan (2), $K_p = 111\text{--}113^\circ\text{C}/0.5 \text{ Torr}$, $n_D^{25} = 1.5148$.

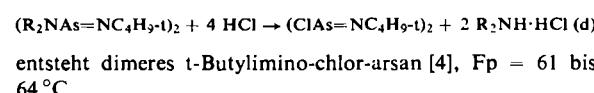


Dimeres tert.-Butylamino-tert.-butylimino-arsan, $K_p = 125\text{ }^\circ\text{C}/\text{HV}$, $F_p = 80-85\text{ }^\circ\text{C}$, ist durch Umaminierung nicht, jedoch nach (c)



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. Ohlhab 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 P_2O_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 ₄
Löserrückstand:	Cr, Al
KSCN-Fällung:	Ag, Ti, Pb, Cu, Cd, Ni
H ₂ SO ₄ -Fällung:	Bi Zn, Ba, Sr, Mg, NH ₄
SCN ⁻ -Fällung in Wasser gelöst:	Ag, Cu, Ti, Pb/Cd, Ni
SO ₄ ²⁻ -Fällung in verd. HNO ₃ /H ₂ O gelöst:	Ba, Sr/Bi, Zn, Mg, NH ₄

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 Titrationen fallen in Eisessig:

AgSCN, TISCN, Pb(SCN)₂, Cu(SCN)_{1.4}[CuSCN/Cu(SCN)₂], Cd(SCN)₂, Ni(SCN)₂; BaSO₄, SrSO₄, Bi₂(SO₄)₃, MgSO₄, (NH₄)₂SO₄.

HgAc₂ ergibt mit SCN⁻ zuerst Hg(SCN)₂, dann Hg(SCN)₃⁻ und schließlich Hg(SCN)₄²⁻. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der reinen Acetalösungen in Eisessig unter analytischen Bedingungen gemessen (Eisessig p.a. mit 0,1 bis 0,3% H₂O, Acetanhydrid 1:1). Über dem gesamten Konz. von 0,2 bis 0,8%

H_2O ; $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; Messungen in Glovebox über P_2O_5). Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Eisessigs ist $1,0 \text{ bis } 1,1 \cdot 10^{-7}$, diejenige der $0,1\text{n}$ -Acetatlösungen $2 \text{ bis } 1 \cdot 10^{-5}$ (NH_4 , Ba), $8,7 \text{ bis } 7,7 \cdot 10^{-6}$ (Sr , Mg , Tl), $2 \text{ bis } 1,3 \cdot 10^{-6}$ (Ni , Cd , Pb) und $1,1 \text{ bis } 0,9 \cdot 10^{-7}$ (Bi , Cu) [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Das Minimum der Äquivalentelektrolytik liegt zwischen $0,1$, und $0,01\text{n}$ und sinkt in der Reihe NH_4 , 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 $0,1\text{n}$ -Lösungen betragen $7,2$ bis $8,5$ und der $0,01\text{n}$ -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 Titrationen erlauben in Eisessig quantitative Bestimmungen von etwa 5 bis 120 mg Nitrat durch Fällung mit 0,2n $\text{BaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sowie von etwa 20 bis 200 mg Natrium durch Fällung mit 0,5 n H_2SO_4 oder $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ni^{2+} wird von Co^{2+} durch Fällung mit SCN^- als $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \downarrow$ abgetrennt, während tiefblaues $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 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. Stark* 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.

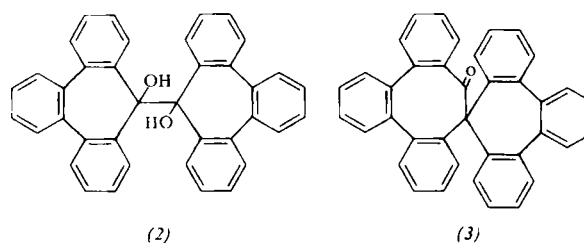
[4] Mit *Berrang*, *Arold*, *Murawski* u. *v. Elsner*, unveröffentl. 1962/3.

Hexabenzooctalen aus Tribenzotropom

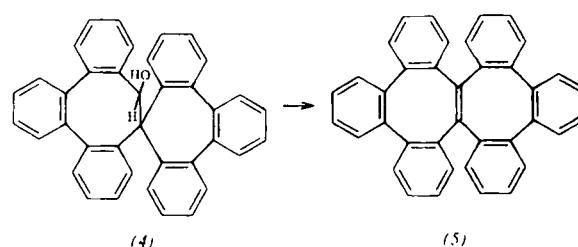
Von Dr. W. Tochtermann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

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



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



zum Spiroketon (3) ($F_p = 252\text{--}254^\circ\text{C}$; 75%) eingeht. Die Einwirkung von Säuren auf das Carbinol (4) ($F_p = 247$ bis 248°C ; aus (3) und LiAlH_4) liefert einen farblosen Kohlenwasserstoff $C_{38}\text{H}_{24}$ (5), ($F_p = 289\text{--}290^\circ\text{C}$; 75%), der nur aromatische Protonen und nur o-disubstituierte Benzolkerne enthält (NMR- bzw. IR-Spektrum) und nicht mit Hexabenzocryptophenon ($F_p = 401\text{--}403^\circ\text{C}$) identisch ist. Letzteres konnte aus Tribenzotropondichlorid und Phenyllithium [2] und auch mit Kupferpulver in Benzol dargestellt werden. Somit ist (5) ein Hexabenzooctalen, womit auch sein UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 233\text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,97$ 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]

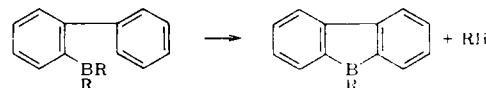
- [1] W. Tochtermann, Angew. Chem. 74, 432 (1962).
- [2] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941), haben so Tetraphenyläthylen aus Benzophenondichlorid hergestellt.
- [3] S. z. B. E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952); P. A. Naro u. J. A. Dixon, J. Amer. chem. Soc. 81, 1681 (1959); J. Suszko u. R. Schilak, Roczniki Chem. 14, 1216 (1934); K. Suzuki, Bull. chem. Soc. Jap. 35, 735 (1962).

9-Borafluorene

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

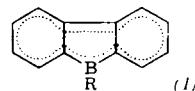
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

2-Biphenyl-dialkylborane, darstellbar aus 2-Lithiumpiphenyl und Dialkylchlorboranen, spalten bei $180\text{--}200^\circ\text{C}$ 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_2 -Abspaltung in 9-Alkyl-borafluorene umwandeln. Die B-Caryl-Bindung wird dabei teilweise unter Abspaltung von Biphenyl hydriert (Ausbeuten: 9-Propyl-borafluoren = 42%; 9-Isobutyl-borafluoren = 40%). 2-Biphenyl-diphenylboran spaltet erst bei $280\text{--}300^\circ\text{C}$ Benzol zum 9-Phenylborafluoren (55%) ab.

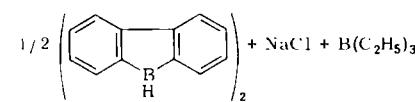
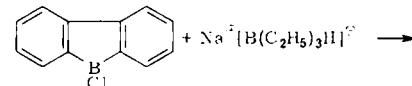
Sämtliche 9-Borafluorene mit R in 9-Stellung sind intensiv gelb. Dies ist offensichtlich auf eine Störung des aromatischen Systems durch das Boratom zurückzuführen, so daß die Verbindungen am besten durch die Sammelstruktur (1)



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 dissoziert beim Schmelzen (82°C).

Aus Natriumtriäthylboronat und 9-Chlorborafluoren (1:1) erhält man in Hexan schwer lösliches, farbloses Bis-(borafluoren) ($\tilde{\nu}_{\text{max.}} (\text{BH}_2\text{B}) = 1545\text{ cm}^{-1}$).

Beim Erhitzen der benzolischen Lösung (80°C) dissoziert die Verbindung in das gelbe 9-Borafluoren ($\tilde{\nu}_{\text{max.}} (\text{BH}) = 2500\text{ cm}^{-1}$).



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'-Dideutero biphenyl).

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

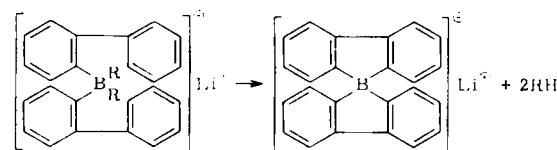


Tabelle 1. 9-Borafluorene

Verbindung	K_p [°C/Torr]	F_p [°C]	Farbe	$\tilde{\nu}_{\text{max.}}$ (cm $^{-1}$)
9-Äthylborafluoren	112/0,3	16	gelb	25 800
9-Propylborafluoren	130/0,2 [+]	5 [+]	gelb
9-Isobutylborafluoren	140/0,2	13,5	gelb
9-Phenylborafluoren	180/0,4	118	gelb	24 700
Bis-(borafluoren)	—	107	farblos	—
9-Chlorborafluoren	110/0,1	52	gelb	25 200

[+] 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_3 vollständig, wenn man beim Siedepunkt des TiCl_4 (137°C) arbeitet. Entsprechend erhält man aus VOCl_3 und Ozon VO_2Cl , aus SnCl_4 SnOCl_2 . 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_4 erhält man TiOBr_2 , aus SnBr_4 SnOBr_2 , und VOBr_3 ergibt $\text{V}_4\text{O}_9\text{Br}_2$. Der Vorteil bei der Anwendung von O_3 statt Cl_2O [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-