

Zur Erfüllung der Stöchiometrie  $\text{Co}(\text{CN})_2$  ist in jedem zweiten Teilwürfel ein  $\text{Co}^{2+}$ -Ion gebunden. Die Struktur von  $\text{Co}(\text{CN})_2$  ist demnach als  $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_3]_2$  zu formulieren. Ob die im dreidimensionalen Skelett gebundenen Co-Atome abwechselnd von je 6 C- oder 6 N-Atomen umgeben sind (also  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen auftreten) oder jeweils von 3 C- und 3 N-Atomen, läßt sich röntgenographisch nicht entscheiden. Moleküle, deren kleinster *van der Waals*-Durchmesser 3,6 Å wesentlich überschreitet, können in das Gerüst nicht eingelagert werden.  $\text{Co}(\text{CN})_2$  hat daher auch Molekülsieb-Eigenschaften.

Die Struktur hat große Ähnlichkeit mit der von  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  und  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  [1, 2].

$\text{Co}(\text{CN})_2$  kann auch HCN-Moleküle ins Kristallinnere aufnehmen und so auf Grund des analytisch ermittelten Co:CN-Verhältnisses  $> 1:2$  eine partielle Oxydation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  vortäuschen.

Eingegangen am 6. Mai 1963 [Z 499]

[1] J. F. Keggin u. F. D. Miles, *Nature* (London) 137, 577 (1936).

[2] A. Vacicgo u. A. Mugnoli, *Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur* 8, 25, 531 (1958).

## Über eine neue Fulven-Synthese [1]

Von Dr. W. Freiesleben, München

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

Bisher kann man Fulvene bestenfalls in 80% Ausbeute und stark mit harzreichen Produkten verunreinigt durch Kondensation von Cyclopentadien oder analogen Verbindungen mit Carbonyl-Verbindungen in Gegenwart starker Alkalien herstellen. Wir verwenden nun als Kondensationsmittel prim. und sek. Amine, deren katalytische Wirksamkeit von ihrer Fähigkeit abhängt, mit der Carbonyl-Verbindung Imine bzw. in Gegenwart von monomerem Cyclopentadien Mannich-Basen zu bilden.

Die Kondensation von primären aliphatischen Aminen mit aliphatischen Aldehyden oder Ketonen führt bereits bei Zimmertemperatur rasch zu Schiff'schen Basen, die in einer Gleichgewichtskonzentration im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Ferner ist bekannt, daß sich H-acide Verbindungen an die C=N-Doppelbindung unter Bildung von Mannich-Basen addieren, und daß sich Mannich-Basen unter gewissen Voraussetzungen unter Amin-Eliminierung zersetzen. Die neue Fulven-Synthese scheint eine Kombination dieser bekannten Umsetzungen zu sein.

Es eignen sich als Katalysatoren grundsätzlich alle Amine, die eine Mannich-Reaktion eingehen. Die katalytische Wirksamkeit ist jedoch auf diese Stickstoff-Verbindungen nicht beschränkt, z. B. verläuft bei Verwendung von Methylhydrazin oder Phenylhydrazin die Reaktion glatt. Auch Phenylhydrazone reagieren mit Cyclopentadien bereits bei Zimmertemperatur unter Fulven-Bildung. Als Carbonyl-Verbindungen sind Ketone und Aldehyde gleichermaßen geeignet. Auch ungesättigte Aldehyde wie z. B. Crotonaldehyd reagieren in Gegenwart von wenig Amin mit Cyclopentadien zu den entspr. ungesättigten Fulvenen.

Als Dien-Komponente können alle Verbindungen dienen, die eine von zwei Doppelbindungen benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe enthalten. Die Kondensation läuft bei Zimmertemperatur auch im wäßrigen Medium mit befriedigender Geschwindigkeit ab und führt quantitativ zu Fulvenen. Man mischt z. B. 1 Mol monomeres Cyclopentadien mit 1 Mol Aceton und versetzt die Mischung mit einer ca. 30-proz. wäßrigen Methylamin-Lösung, die 0,15 Mol  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  enthält. Nach ca. 30 min hat sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten getrennt. Davon ist die obere Schicht fast reines 6,6-Dimethylfulven mit einem geringen Anteil gelösten Amins.

Eingegangen am 6. Mai 1963 [Z 503]

[1] Entsprechende Patente sind angemeldet.

## Isolierung von Trimethyltitanjodid

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dipl.-Chem. G. Groh

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Bei der Umsetzung von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  mit  $\text{CF}_3\text{J}$  bei tiefen Temperaturen bildete sich  $(\text{CH}_3)_3\text{TiJ}$ ; Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{CF}_3)_n\text{Ti}(\text{CH}_3)_{4-n}$  entstanden nicht.

Mehrfach umkondensiertes, gasförmiges  $\text{CF}_3\text{J}$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  in hellgelbe Lösungen von reinem  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  in Äther/n-Hexan (2:1) eingeleitet. Beim Erwärmen auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  färbten sich die Lösungen bräunlich und gaben nun im Gegensatz zur Ausgangslösung keinen positiven Gilman-Test mehr. Während des Einengens im Vakuum bei etwa  $-65^\circ\text{C}$  schieden sich an den Kolbenwandungen gelbe Kristallnadeln von  $(\text{CH}_3)_3\text{TiJ}$  ab, die nur bei tiefer Temperatur und Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit beständig sind. Zur Analyse wurde bis zur Trockne eingedampft und der Gesamtückstand mit Wasser zersetzt. Hierbei entstand als gasförmiges Zersetzungsprodukt nur Methan, das durch das IR-Spektrum nachgewiesen wurde. Die  $\text{CH}_4$ -Menge wurde durch Druckmessung ermittelt. Die wäßrige Lösung des Rückstands war klar, die saure Reaktion (pH ca. 2) beruhte auf der Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure. Für das Verhältnis  $\text{HJ}:\text{CH}_4$  fanden wir im Mittel 1:2,95. Die gravimetrisch ermittelten Titan-Werte waren wegen thermischer Zersetzung etwas zu hoch.

Über den Reaktionsablauf kann noch keine eindeutige Aussage gemacht werden. Das Auftreten von  $\text{CH}_3\text{J}$  als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung läßt jedoch erkennen, daß nicht einfach eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe des  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  gegen das J-Atom des  $\text{CF}_3\text{J}$  ausgetauscht wird.

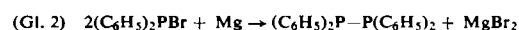
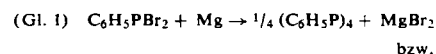
Eingegangen am 8. Mai 1963 [Z 500]

## Neues Verfahren zur Errichtung von P—P-Bindungen

Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. W. Grünwald

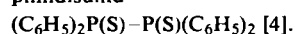
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der TH Aachen

$\text{PBr}_3$  und  $\text{PSBr}_3$  reagieren in Diäthyläther mit Magnesium zu  $\text{MgBr}_2$ -Ätherat und rotem Phosphor [1] bzw. einem Produkt der Bruttozusammensetzung  $(\text{PS})_x$  [2]. Analog entsteht aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$  in guter Ausbeute nach



Tetraphenyl-cyclotetraphosphin [3] und Tetraphenyl-diphosphin [4]. Diese Umsetzungen gehen bereits bei Zimmertemperatur glatt vonstatten. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, ein Äther-Benzolgemisch als Lösungsmittel zu verwenden und aus der Reaktionslösung das als Ätherat gelöste  $\text{MgBr}_2$  durch Zugabe von Dioxan auszufällen.

Umsetzung des gemäß Gl. 2 erhaltenen Reaktionsgemischs mit Schwefel gibt praktisch quantitativ Tetraphenyl-diphosphindisulfid



Die für die Umsetzungen benötigten Phenylphosphorbromide werden sehr einfach erhalten, indem man die leicht zugänglichen Chloride bei  $100-200^\circ\text{C}$  mit  $\text{PBr}_3$  aequilibriert und aus dem Gleichgewicht  $\text{PCl}_3$  und ebenfalls entstandene Phosphorchlorobromide  $\text{PBr}_3-n\text{Cl}_n$  ( $n = 1, 2$ ) kontinuierlich abdestilliert. Die Ausbeuten an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ ,  $K_{p11} = 124-126^\circ\text{C}$ , und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$ ,  $K_{p0,35} = 140-141^\circ\text{C}$ , liegen bei ca. 90%.

In der Umsetzung von Phosphorbromiden mit Magnesium steht demnach ein weiteres Verfahren zur Knüpfung von

P-P-Bindungen zur Verfügung, das die wenigen bisher bekannten Darstellungsmethoden ergänzt [5].

Eingegangen am 9. Mai 1963 [Z 501]

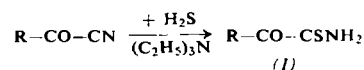
- [1] W. Kuchen u. H. G. Beckers, unveröffentlicht.  
 [2] W. Kuchen u. H. G. Beckers, *Angew. Chem.* 71, 163 (1959).  
 [3] W. Kuchen u. H. Buchwald, *Chem. Ber.* 91, 2296 (1958).  
 [4] W. Kuchen u. H. Buchwald, *Chem. Ber.* 91, 2871 (1958).  
 [5] Übersicht: J. E. Huheey, *J. chem. Educat.* 40, 153 (1963).

## Synthese von $\alpha$ -Oxo-thiocarbonsäureamiden

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. Asinger und  
 Dipl.-Chem. F. Gentz

Institut für Technische Chemie der TH Aachen  
 und Institut für Organische Chemie der TU Dresden

N-unsubstituierte  $\alpha$ -Oxothiocarbonsäureamide (1), in denen R = Alkyl oder Aryl darstellt, sind nach unserer Kenntnis bisher nicht beschrieben worden. Nach *Thesing* [1] soll die Addition von Schwefelwasserstoff an Acylcyanide, R-CO-CN, nur dann gelingen, wenn der Substituent R Elektronendonatoreigenschaften besitzt, z. B. bei R = R'NH- oder CH<sub>3</sub>O-. Wir fanden, daß sich die basenkatalysierte H<sub>2</sub>S-Addition an derartige Acyl- oder Aroylcyanide nach der Gleichung



bei geeigneter, nötigenfalls dem Einzelfall angepaßter Arbeitsweise mit guten Ausbeuten verwirklichen läßt.

Nachstehende  $\alpha$ -Oxo-thiocarbonsäureamide wurden wie folgt hergestellt: Man sättigt eine etwa 20-proz. absol. ätherische Lösung des Acylcyanids, der einige Tropfen Triäthylamin zugesetzt werden, bei 0°C mit H<sub>2</sub>S, läßt das Gemisch Raumtemperatur annehmen, entfernt nach 30 min. Stehen überschüssigen Schwefelwasserstoff und Äther im Vakuum und kristallisiert den Rückstand um.

4.4-Dimethyl-2-oxo-thiovaleriansäureamid [(1) R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-], tieforangerote Kristalle vom Fp = 76°C (n-Heptan); Ausbeute 94%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Fp = 152°C (Äthanol) [2]; 4-Methyl-2-oxo-thiovaleriansäureamid [(1) R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-], orangerote Kristalle, Fp = 35°C (Petroläther); Ausbeute 84%; Phenylglyoxyssäurethioamid [(1) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], gelbe Kristalle, Fp = 97,5 bis 98°C (Wasser), Ausbeute 66%.

Eingegangen am 8. Mai 1963 [Z 502]

[1] J. Thesing, *Angew. Chem.* 68, 338 (1956).

[2] Das als Ausgangsmaterial dienende 4.4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäurenitril [Kp<sub>12</sub> Torr = 41–45°C; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4100; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp = 127–128°C (Äthanol)] ist bisher nicht beschrieben. Es wurde in 51% Ausbeute durch Umsetzung von 3.3-Dimethyl-buttersäurebromid mit Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> erhalten.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Symposium über flüchtige Hydride der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems

29. und 30. März 1963 in Berkeley, California (USA)

Das Symposium wurde von Prof. W. L. Jolly (University of California, Berkeley, California) angeregt und organisiert. Die Leitung der Diskussion lag gleichfalls in seinen Händen. Die Mehrzahl der Berichte konzentrierte sich auf die Darstellung und die chemischen Eigenschaften von Silicium- und Germaniumhydriden und ihren Derivaten. Einige Beiträge waren der Gewinnung und Untersuchung von gemischten Hydriden gewidmet.

#### Siliciumhydride und ihre Derivate

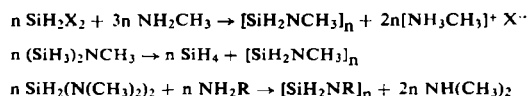
Obwohl sich die meisten Vorträge auf diesem Gebiet mit Reaktionen von Si-Hydrid-Verbindungen befaßten, sind einige präparative Ergebnisse erwähnenswert.

D. M. Ritter (University of Washington, Seattle) berichtete über die Darstellung von Alkalimetallsilyl MSiH<sub>3</sub> durch Umsetzung von Alkalimetall/Naphthalin in 1.2-Dimethoxyäthan mit SiH<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur. Diese Reaktion gibt einen eindeutigen Hinweis auf SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen. Die Annahme von Ionen der Form SiX<sub>3</sub><sup>-</sup> bietet neue Erklärungsmöglichkeiten für bisher ungeklärte Phänomene, z. B. die geringe Ausbeute an Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei der Reaktion von KSiH<sub>3</sub> mit SiH<sub>3</sub>Br: die entstehenden Komponenten Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und Br<sup>-</sup> stellen ein instabiles System dar, das nach Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + Br<sup>-</sup> → SiH<sub>4</sub> + SiH<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> weiterreagiert.

Die Darstellung einiger Disilanyl-Verbindungen behandelte A. G. MacDiarmid (University of Pennsylvania, Philadelphia). Das größte Problem bei ihrer Gewinnung ist es, die gleich-

zeitige Reaktion der Si-Si-Bindung und Disproportionierungsreaktionen zu vermeiden.

B. J. Aylett (University of London, England) berichtete über seine Arbeiten zur Gewinnung von Silicium-Stickstoff-Polymeren, wofür im wesentlichen drei Reaktionen in Frage kommen:



Er ging auf die thermischen Eigenschaften der Polymeren und auf die Einflüsse, die die Bildung von Ring- oder Kettenpolymeren bestimmen, näher ein. Außerdem berichtete er über eine einfache Methode zur Darstellung von Silyljodid aus p-Chlorphenylsilan und Jodwasserstoff.

J. Grobe (z. Zt. University of Cambridge/England) berichtete über Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von G. Fritz (Universität Gießen). Aus den Reaktionsgemischen, die bei der Pyrolyse der Methylchlorsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>4-n</sub> (n = 1–3) anfallen, gelang mit Hilfe präparativer Gaschromatographie die Isolierung aller denkbaren Cl- und CH<sub>3</sub>-haltigen Verbindungen mit dem Grundgerüst >Si-CH<sub>2</sub>-Si<. Sie wurden für chemische und spektroskopische Untersuchungen mit LiAlH<sub>4</sub> in die Hydride mit gleicher Anzahl Si-funktioneller Gruppen übergeführt. Die Hydrierung unter milden Bedingungen verläuft ohne Umlagerung und stellt eine gute Methode zur Untersuchung höherer Fraktionen der Pyrolyseprodukte dar. So konnten das Gemisch der Verbindungen mit drei Si-Atomen nach Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> getrennt und alle Verbindungen mit den Grundgerüsten (1) und (2)