

Die von den obengenannten Autoren beschriebenen Eigenschaften des  $\text{MnF}_4$  können wir bestätigen [3].

Cand. chem. K. H. Hellberg danken wir für seine Mitarbeit.

Eingegangen am 26. August 1963 [Z 571]

[1] R. Hoppe, W. Dähne u. W. Klemm, *Naturwissenschaften* 48, 429 (1961); *Liebigs Ann. Chem.* 658, 1 (1962).

[2] Durch Vorversuche ermittelt.

[3] Die Bildung violetter Nebel ( $\text{HMnO}_4$ ?) bei der Reaktion mit Wasser haben wir nicht beobachtet.

## Reduktive Zerlegung der $\pi$ -Allyl-palladiumchlorid-Komplexe [1]

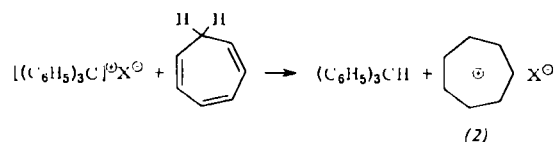
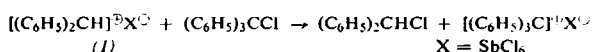
Von Dipl.-Chem. H. Christ und Prof. Dr. R. Hüttel

Institut für Organische Chemie der Universität München

Wir fanden, daß sich die gelben Bis- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid-Komplexverbindungen  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{PdCl})_2$  [2] sehr bequem mit methanolischer Kalilauge zerlegen lassen. Man löst die Substanzen in Methanol und fügt 1 N methanolische Lauge zu. Die bereits bei Raumtemperatur einsetzende Reaktion wird durch 5 min langes Erwärmen vollendet und führt zu Palladiummetall und Olefin, das sich durch Verdünnen mit Wasser leicht abscheidet. Das Methanolat-Ion wirkt als Reduktionsmittel. Die Umsetzung ist für die Strukturaufklärung

das gelbe Diphenylmethyl-hexachloroantimonat (1) isoliert. (1) ist sehr hygroskopisch, hält sich jedoch bei Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur kurze Zeit.

Mit Tropiliden bildet (1) Diphenylmethan und Tropylium-hexachloroantimonat (2). Triphenylchlormethan überträgt auf (1) ein Chlorid-Ion unter Bildung von Diphenylchlormethan und Triphenylmethyl-hexachloroantimonat. Letzteres konnte anschließend mit Tropiliden zu Triphenylmethan und (2) umgesetzt werden [2].



Umsatz des Diphenylmethylcarbonium-Ions mit Diphenyldiazomethan liefert als Hauptprodukt Tetraphenyläthylen.

Eingegangen am 5. August 1963 [Z 556]

[1] K. Hafner u. H. Pelster, *Angew. Chem.* 73, 342 (1961), erhielten aus Benzhydrol und ätherischem  $\text{HBF}_4$  ein oranges Öl.

[2] H. J. Dauben jr., L. R. Honnen u. K. U. Harmon, *J. org. Chemistry* 25, 1442 (1960).

Tabelle 1. Ausgangsolefine,  $\pi$ -Allylkomplexe und Spaltolefine.

Nr.	Ausgangsolefin	$\pi$ -Allylkomplex	Fp [°C]	Ausbeuten an Spaltolefinen
		Struktur des organ. Anteils		
1a	2-Methylpent-1-en (1)	1-Äthyl-2-methyl- $\pi$ -allyl	104	19 % (1) und 55 % (2)
1b	2-Methylpent-2-en (2)			
2	3-Äthylpent-2-en (3)	1.3-Dimethyl-2-äthyl- $\pi$ -allyl	130	75 % (3)
3a	2.3-Dimethylbut-1-en (4)	1.1.2-Trimethyl- $\pi$ -allyl	125	23 % (4) und 55 % (5)
3b	2.3-Dimethylbut-2-en (5)			
4	2.4-Dimethylpent-2-en (6)	1-Isopropyl-2-methyl- $\pi$ -allyl	162	82 % 2.4-Dimethylpent-1-en und/oder (6) [a]
5	2.4.4-Trimethylpent-2-en (7)	1-tert. Butyl-2-methyl- $\pi$ -allyl	132	88 % 2.4.4-Trimethylpent-1-en und/oder (7) [a]
6	1-Methylcyclohept-1-en (8)	1.2-Pentamethylen- $\pi$ -allyl	180	76 % (8)

[a] Nicht getrennt.

rung von  $\pi$ -Allylkomplexen des Palladiums von Bedeutung. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

In den Versuchen 1 und 3 konnte das entstandene Olefingemisch gaschromatographisch in je zwei Isomere getrennt und damit bewiesen werden, daß die Doppelbindung sich – unter Bevorzugung des stabileren 2-Isomeren – nach beiden endständigen Allylkohlenstoffatomen ausbilden kann; das ist zugleich ein Beweis für die Struktur der  $\pi$ -Allylkomplexe. Durch einen Kontrollversuch wurde ausgeschlossen, daß sich die isomeren Olefine nach ihrer Bildung unter den Reaktionsbedingungen umwandeln.

Eingegangen am 27. August 1963 [Z 574]

[1] Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, V. Mitt.; IV. Mitt.: R. Hüttel u. H. Christ, *Chem. Ber.* 96 (1963), im Druck.

[2] R. Hüttel, J. Kratzer u. M. Bechter, *Chem. Ber.* 94, 766 (1961).

## Das Diphenylmethylcarbonium-Ion

Von Dr. H. Volz

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

Während mehrere feste Salze des Triphenylmethylcarbonium-Ions bekannt sind, war es bisher nicht gelungen, ein festes Salz des Diphenylmethylcarbonium-Ions darzustellen [1]. Durch Umsetzung von Diphenylchlormethan mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit wurde

## Photochemische 1.2-Wasserstoff-Verschiebung im Cyclohepta-1.3.5-trien

Von Dr. W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Während die thermische Anregung des Cyclohepta-1.3.5-triens primär zu einer 1.5-Wasserstoff-Verschiebung führt [1], wurden als Produkte der photochemischen Anregung Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien [2] und Toluol [3] beschrieben. Durch Bestrahlen von 7-Deutero-cyclohepta-1.3.5-trien (95 %  $\text{C}_7\text{H}_7\text{D}$ ) in Methanol (Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Apparatur) konnten wir zeigen, daß der Valenzisomerisierung eine 1.2-Wasserstoff-Verschiebung vorausgeht.

Im NMR-Spektrum des 7-Deutero-cyclohepta-1.3.5-triens beobachtet man bei der Bestrahlung nach 30 min als erste Veränderung, daß sich dem 1:2:1-Triplett des aliphatischen Wasserstoffs (durch  $\text{D}_7\text{-H}_7$ -Kopplung jeweils zu 1:1:1-Triplets aufgespalten) ein Dublett überlagert, dessen Linien Feinstruktur besitzen. Die Intensität dieses neuen Signals erreicht nach ca. 4 Std. Belichtungszeit ein Maximum und fällt dann auf einen konstanten Wert, der der statistischen Verteilung des Deuteriums entspricht, ab.

Das primäre Auftreten eines Dubletts ist charakteristisch für die nur durch einen  $\alpha$ -Wasserstoff flankierte Methylen-Gruppe und zeigt eine 1.2-Wasserstoff-Verschiebung an,