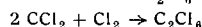
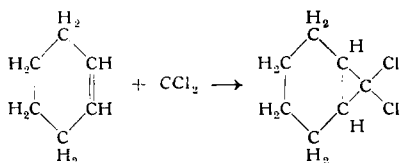


Mit Chlor entstand nicht CCl_4 , sondern — analog zur Reaktion des $[\text{SiBr}_2]_x$ — das Hexachloräthan C_2Cl_6 :

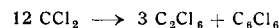


Bei der Reaktion mit Cyclohexen wurde Dichlor-norecan erhalten.



CCl_2 konnte auch bei Normaldruck destilliert werden; hierbei begann die Substanz sich nach einiger Zeit unter Bildung weißer Kristalle selbst zu erwärmen.

Die Produkte dieser Reaktion waren C_2Cl_6 und C_6Cl_6 . Es hatte also eine „Disproportionierungsreaktion“ stattgefunden, wie sie analog bei $[\text{SiBr}_2]_x$ auch beobachtet worden war:



Eingegangen am 6. April 1960 [Z 916]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Versammlungsberichte

10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie

Aus Anlaß des zehnjährigen Bestehens des Fonds der Chemischen Industrie¹⁾ fand am 8. April 1960 in München eine wissenschaftliche Tagung statt, auf der vom Fonds geförderte Hochschul-Lehrer über ihre Arbeiten sprachen.

Aus den Vorträgen:

E. O. FISCHER, München: *Metallorganische π -Komplexe mit Aromaten und Olefinen.*

Das aus dem System $\text{TaCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isolierte rotviolette, in organischen Medien lösliche $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ weist ein ungepaartes Elektron auf, aus $\text{MoCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dargestelltes gleichfarbiges $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ist diamagnetisch. In beiden Verbindungen liegen sowohl σ - als auch π -gebundene Ringe vor.

Die aus Ansätzen von MoCl_5 bzw. WCl_6 mit sehr starken Überschußen an NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran durch Sublimation erhaltenen Di-hydride $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$, die entsprechend ihrem basischen Charakter durch Lösen in wässriger HCl unter Bildung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3]^+$ - und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3]^+$ -Kationen und Wiederausfällen mit NaOH gereinigt werden können, bewiesen Dipolmomente von 1,76 bzw. 1,96 Debye sowie bei IR-Untersuchungen einen unsymmetrischen Molekelbau mit Schrägstellung der π -gebundenen Ringe.

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 wurde blauviolett, dipolloses, benzollösliches, antiferromagnetisches, tetrameres Cyclopentadienyl-chrom-oxid $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO})_4$ dargestellt. IR-Untersuchungen sprechen für das Vorliegen eines Achtringes mit alternierenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ - und O-Gliedern.

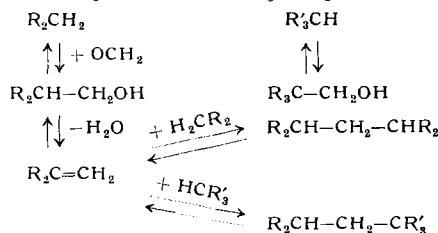
Weitere Anwendungen der AlCl_3 -Methode, wie sie zuerst bei der Synthese des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ Verwendung fand, führten im System $\text{WCl}_6/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ durch alkalisch-hydrolytische Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen zu gelbgrünem, diamagnetischem Dibenzol-wolfram(0) $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Die bei 60 °C im Hochvakuum teilweise noch sublimierbare, teilweise bereits in Metall und Benzol zerfallende dipollose Molekel weist Doppelkegelstruktur auf und läßt sich mit J_2 zu gelbem paramagnetischem, wasserlöslichem $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ umsetzen.

Dipolmessungen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Benzol und Cyclohexan sprechen für einen positivierten Fünfring in beiden Komplexen.

Eine aromatische Substitution gelang nunmehr auch an $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, das sich mit CH_3COCl bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und AlCl_3 nach Friedel-Crafts zu rotem, sublimierbarem Acetylcyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl umsetzen ließ.

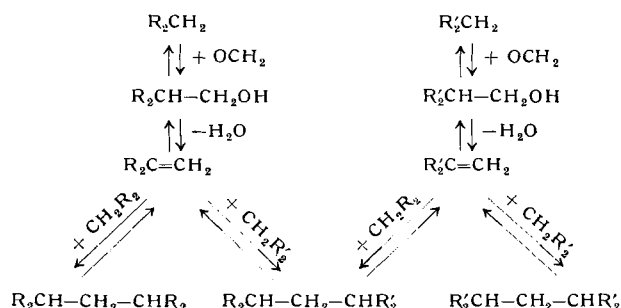
H. HELLMANN, Tübingen: *Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen.*

Die Verknüpfung zweier verschiedener CH-acider Verbindungen über eine Methylengruppe zu einem unsymmetrischen Produkt durch Kondensation mit Formaldehyd ist entgegen bisherigen Erfahrungen durchaus mit guten Ausbeuten in einem Arbeitsgang zu erreichen, wenn die optimalen konstitutionellen Voraussetzungen bei den Reaktionspartnern und die günstigsten Reaktionsbedin-

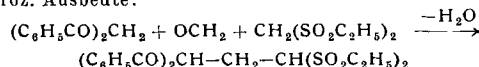


¹⁾ Vgl. Nachr. Chem. Technik 8, 132 [1960].

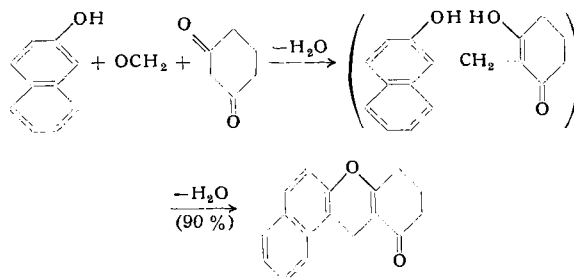
gungen für die aufeinander folgenden Prozesse (1. Aldolreaktion, 2. H_2O -Eliminierung, 3. Michael-Addition) beachtet werden. Unter basischer Katalyse sind in siedendem Toluol mit OCH_2 nicht nur zwei CH-acide Partner kondensierbar, von denen der eine 2 reaktive Wasserstoffatome und der andere nur 1 besitzt²⁾, sondern auch solche, die beide 2 reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen, sofern die jeweiligen CH-Aciditäten, Carbanionen-Nucleophilien und Mesomeriemöglichkeiten (letztere bei den ungesättigten Zwischenprodukten) Berücksichtigung finden:



Beispielsweise liefern Dibenzoylmethan und Bis-(äthylsulfonyl)-methan mit Formaldehyd in siedendem Toluol in Gegenwart von Triäthylamin das unsymmetrische Produkt bereits nach 20 min in 88-proz. Ausbeute:



Auch in saurem Medium sind ergiebige, unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen möglich. Offenbar ist die intermediäre Bildung eines mesomeriestabilisierten Carbeniumions aus dem Aldol-Addukt des einen Partners, das den anderen Partner elektrophil substituieren kann, Voraussetzung für das Gelingen. β -Naphthol läßt sich mit Formaldehyd und Dihydroresorcin innerhalb 30 min zum unsymmetrischen Produkt mit 90-proz. Ausbeute kondensieren:



In gleicher Weise werden Antipyrin, 4-Hydroxycumarin, β -Naphthol, Dihydroresorcin und 5-mono- bzw. di-substituierte Dihydroresorcine in beliebiger Kombination durch Kondensation mit Formaldehyd über eine Methylengruppe miteinander verbunden.

Das Verfahren der unsymmetrischen Dreikohlenstoff-Kondensation im Eintopfverfahren bietet große präparative Vorteile: einerseits ist es ergiebiger und zeitsparender als das bisher übliche Zweistufen-Verfahren (1. Chlor-, Sulfo-, Mercapto-, Amino- bzw. Amidomethylierung des ersten CH-aciden Partners, 2. Konden-

²⁾ H. Hellmann u. D. Dieterich, Angew. Chem. 71, 627 [1959].