

kurven übereinander gezeichnet. Man erkennt die bemerkenswerten Übereinstimmung der Absorptionsbande bei der Wellenlänge von 9,3 bis 10 μ , die sich von γ -AlOOH über γ -CrOOH nach γ -FeOOH gesetzmäßig verschiebt.

Herrn Dr. VIEL vom hiesigen Physikalischen Laboratorium sei gedankt für die Ultrarotabsorptionsmessung.

Forschungslaboratorium Anorg. Pigmente, Farbenfabriken Bayer, Werk Krefeld-Uerdingen

F. HUND

Eingegangen am 16. Februar 1959

¹⁾ a) IPATIEW, W., u. A. KISSELEW: Chem. Ber. B 59, 1418 (1926). — b) IPATIEW, W., u. B. MUROMZEW: Chem. Ber. B 60, 1980, (1927). — ²⁾ SIMON, A., O. FISCHER u. T. SCHMIDT: Z. anorg. allg. Chem. 185, 107 (1930). — ³⁾ LAUBENGAYER, A.W., u. H.W. McCUNE: J. Amer. Chem. Soc. 74, 2362 (1952). — ⁴⁾ SHAFER, M.W., u. RUSTUM ROY: Z. anorg. allg. Chem. 276, 275 (1954). — ⁵⁾ THAMER, B.J., R.M. DOUGLASS u. E. STARITZKY: J. Amer. Chem. Soc. 79, 547 (1957). — ⁶⁾ DOUGLASS, R.M.: Acta crystallogr. 10, 423 (1957). — ⁷⁾ MEYER, K.H., u. H. KRZIKALLA: I. G. Farbenindustrie AG., DRP Nr. 492684. — ⁸⁾ REICHERTZ, P.P., u. W. J. YOST: J. Chem. Physics 14, 495 (1946). — ⁹⁾ a) GOLDSZTAUB, S.: Bull. Soc. Min. 58, 6 (1935). — b) EWING, F.J.: J. Chem. Physics 3, 420 (1935).

Über eine neue Klasse von Phenyläthynyl-Verbindungen der Elemente Sn, P, As und Sb

Bei der Umsetzung von SnCl_4 , PCl_3 , AsCl_3 und SbCl_3 mit Phenylacetylenmagnesiumbromid oder Phenylacetylen-natrium in einem Lösungsmittelgemisch von Tetrahydrofuran und Benzol (2:1) wurden die Phenyläthynyl-Verbindungen der entsprechenden Elemente erhalten.

- I $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$ Fp = 174° C (Zers.) uncorr.
II $\text{P}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Fp = 92° C uncorr.
III $\text{As}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Fp = 127° C uncorr.
IV $\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Fp = 159° C (Zers.) uncorr.

Es sind gut kristallisierende Substanzen. Die Verbindung I ist feuchtigkeitsempfindlich. Durch schwaches Alkali werden auch II, III und IV unter Abspaltung von Phenylacetylen zersetzt.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

H. HARTMANN, W. REISS und B. KARBSTEIN

Eingegangen am 14. März 1959

Über Blei-Acetylen-Verbindungen

Durch Umsetzung von Tricyclohexylbleijodid, Tri- β -phenyläthylbleibromid, Tri-o-tolylbleibromid und Tri-p-tolylbleijodid mit Mononatrium-acetylid in flüssigem NH_3 wurden die entsprechenden Acetylen-Disubstitutionsprodukte erhalten.

- I $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ Fp = 136° C uncorr.
II $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ Fp = 130° C uncorr.
III $(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ Fp = 121° C uncorr.
IV $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3$ Fp = 62° C uncorr.

Die Substanzen sind feuchtigkeits- und I und IV außerdem lichtempfindlich. Durch Alkali werden sie unter Acetylenabgabe gespalten; es bilden sich die entsprechenden Hydroxyde, R_3PbOH .

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

H. HARTMANN und W. ESCHENBACH

Eingegangen am 14. März 1959

Über neue Organo-Metall-Acetylenverbindungen der Elemente Zinn, Arsen und Antimon

Durch Umsetzung von Di-p-tolylstibinchlorid bzw. Di-p-chlorphenylstibinchlorid mit Mononatriumacetylid in flüssigem Ammoniak wurden erhalten:

- I $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sb}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ Fp = 121° C uncorr.
II $(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sb}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_2$ Fp = 149° C uncorr.

Durch Umsetzung von α -Naphthylstibindichlorid mit Phenylacetylenlithium in Äther bzw. p-Tolylstibindichlorid mit Phenylacetylenlithium in Tetrahydrofuran wurden erhalten:

- III $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Fp = 157° C uncorr.
IV $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Fp = 159° C uncorr.

Die Acetylenverbindungen sind licht- und feuchtigkeitsunempfindlich.

Die unsymmetrischen Organo-Arsen-Acetylenverbindungen der Formel $\text{R}_2\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, H) konnten durch Umsetzung von Diphenylarsenchlorid und Di- α -naphthylarsenchlorid mit Phenylacetylen-natrium oder Phenylacetylenmagnesiumbromid bzw. Acetylenmonomagnesiumbromid in Tetrahydrofuran erhalten werden. Es sind gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Substanzen.

- V $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ Fp = 43° C uncorr.; Kp₃ = 168° C
VI $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ Fp = 142° C uncorr.
VII $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ Fp = 123° C uncorr.

Starkes Alkali spaltet die Verbindungen unter Acetylen- bzw. Phenylacetylen-Verlust.

Bei der Umsetzung von Tri-n-butyl-zinnchlorid mit Phenylacetylenlithium in einem absoluten Äther-Benzol-Gemisch wurde das Tri-n-butyl-zinn-phenylacetylen erhalten.

- VIII $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ Kp₄ = 174° C uncorr.

Die Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich und wird durch Alkalien unter Phenylacetylenabspaltung zersetzt.

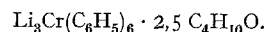
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

H. HARTMANN, H. NIEMÖLLER, W. REISS und B. KARBSTEIN

Eingegangen am 14. März 1959

Über das Verhalten des $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 2,5 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu molekularem Wasserstoff ¹⁾

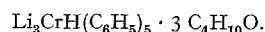
Durch die Einwirkung von Lithiumphenyl auf wasserfreies Chrom-III-chlorid in Diäthyläther entsteht unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss das gelbe



Diese Verbindung reagiert nun in Benzol oder Diäthyläther mit molekularem Wasserstoff schon in der Kälte und bei Normaldruck in bemerkenswert schneller Reaktion. Hierbei bildet sich ein wohlkristallisierter hellroter Komplex, der neben metallorganischem Charakter auch deutlich die Eigenschaften eines echten Hydrides zeigt. So wird mit Wasser oder verdünnter Mineralsäure pro Atom Chrom ein Mol Wasserstoff entsprechend der vorher aufgenommenen Menge in Freiheit gesetzt.

Die Phenylgruppen wurden durch Reaktion mit Sublimat oder Phenylquecksilberchlorid in Tetrahydrofuran bestimmt, wobei Phenylquecksilberchlorid bzw. Diphenylquecksilber entstehen. Durch den Hydridwasserstoff wird dabei ein Teil der eingesetzten Quecksilberverbindung reduziert. Das abgeschiedene Quecksilber wird jodometrisch titriert und kann zur Kontrolle der Hydrolyse dienen.

Bei dem hellroten, in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran gut, in paraffinischen Kohlenwasserstoffen aber schlecht löslichem Komplex handelt es sich um das



Die analytischen Werte stimmen gut mit den für obige Formel berechneten überein. (Chrom berechnet 7,63; gef. 7,57, 7,61. Lithium ber. 3,05; gef. 3,00, 3,10. Phenylgruppen mit Phenylquecksilberchlorid ber. 5; gef. 4,8, 4,73, mit Quecksilberchlorid ber. 4; gef. 4,08. Hydridwasserstoff ber. 1; gef. hydrolytisch 1,04, 1,12; jodometrisch 0,95, 1,01.)

Die weitere Einwirkung von Wasserstoff in Benzol lieferte nicht, wie ursprünglich angenommen, ein $\text{Li}_3\text{CrH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ bzw. $\text{Li}_3\text{CrH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, sondern