

Verätherung von Alkoholen mit Diazomethan unter Borfluorid-Katalyse

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER und Dr. W. RUNDEL
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bislang konnten nur solche Alkohole mit Diazomethan veräthert werden, die durch geeignete Substituenten entspr. acidifiziert waren. Vielfach reichte aber schon der bei der Reaktion entstehende Methyläther aus, um durch Aciditätsverminderung der noch nicht umgesetzten Hydroxy-Gruppen die Verätherung abzustoppen. Eine Kompensation dieser Inhibitorwirkung und zugleich eine ausreichende Acidifizierung unsubstituierter Alkohole erreichte H. Meerwein¹⁾ durch Verwendung von Komplexen der Alkohole mit gewissen Ansolvosäuren, von denen sich Aluminiumalkoholate am besten bewährt haben (bei mehrwertigen Alkoholen auch Borsäure).

Nach unseren Versuchen eignet sich Borfluorid in Form seines Ätherats ganz hervorragend zur Katalysierung der Verätherung fast sämtlicher Alkohol-Typen mit Diazomethan. Dabei unterbleibt bis auf wenige Ausnahmen die Polymethylen-Bildung völlig. Die Arbeitsweise, nach der wir u. a. n-Octanol, tert. Butanol, Cyclohexanol, β -Phenyläthylalkohol, Benzhydrol, Furfurylalkohol, Äthylenglykol, Crotylalkohol und Cholesterin veräthert haben, ist: Man gibt zur absol. ätherischen Lösung bzw. zum reinen Alkohol nach Zusatz einer kleinen Menge (ca. 10 Mol %, gelegentlich mehr) Borfluorid-Ätherat unter Rühren und Eiskühlung so lange ätherische Diazomethan-Lösung bzw. leitet gasförmiges Diazomethan ein, bis die Gelbfärbung bestehen bleibt oder in größerem Umfang Polymethylen-Bildung eintritt und gewinnt nach Ausschütteln mit Soda-Lösung die sehr reinen Äther durch Destillation oder Chromatographie leicht in Ausbeuten von 70 bis 80 %. Geringere Ausbeuten lieferten tert. Butanol (ca. 40 %; Polymethylen-Bildung) und Furfurylalkohol (teilweise Verharzung). Nicht veräthern läßt sich Triphenylcarbinol (quant. Polymethylen-Bildung). Glykole liefern je nach Diazomethan-Menge verschiedene Gemische der Mono- und Diäther. Hydroxysäuren, z. B. Milchsäure, lassen sich, wenn man will, in einem Arbeitsgang verestern und veräthern.

Eingegangen am 27. Januar 1958 [Z 568]

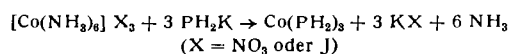
¹⁾ H. Meerwein u. G. Hinz, Liebigs Ann. Chem. 484, 1 [1930].

Über einfache und komplexe Schwermetall-phosphine und Polyphosphine

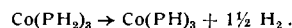
Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DU MONT, Dr. F. NAGEL und W. SCHAAL

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn

Die Hexammin(III)-nitrate von Chrom und Kobalt liefern mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak die Amide $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$ und $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ ¹⁾ als amorphe, hochpolymere und unlösliche Reaktionsprodukte. Wir prüften, ob analog die entspr. Phosphine $\text{M}(\text{PH}_2)_3$ zu erhalten sind. Statt der Cr-Verbindung entstanden stets ammonobasische Verbindungen, die neben PH_2 noch NH_2 enthielten, doch gelang es, die Co-Verbindung zu gewinnen:



Das dunkelbraune, stark pyrophore Phosphin spaltet schon bei 0 °C spontan die Hälfte seines Wasserstoffs ab:



Diese Reaktion ist offenbar der Ausdruck für eine ausgeprägte Neigung, P—P-Bindungen zu bilden, die in dem tief schwarzen Polyphosphin $\text{Co}(\text{PH})_3$ angenommen werden müssen. Es ist röntgenamorph und sicher hochpolymer: Verknüpfung der Co-Atome durch PH-Brücken derart, daß die maximale Koordinationszahl 6 des Co^{3+} erhalten bleibt. Beim thermischen Abbau (bis 560 °C) entsteht ein kristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{CoP}_{2,37}$, möglicherweise ein heterogenes Gemisch verschiedener Co-Phosphide.

Mit überschüssigem KPH_2 entsteht aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$ die braune, unlösliche und röntgenamorphe Kalium-Verbindung $\text{KCo}_2(\text{PH}_2)_7$ mit komplexem Anion.

Ähnlich wie mit Hexamminkobalt(III)-nitrat verläuft die Reaktion von KPH_2 mit Nickelrhodanid in flüssigem NH_3 . Das primär als brauner Niederschlag ausfallende $\text{Ni}(\text{PH}_2)_3$ ist jedoch bedeutend zersetztlicher als $\text{Co}(\text{PH}_2)_3$ und spaltet schon bei 0 °C unter Schwarzfärbung neben Wasserstoff auch PH_3 ab. In einer Lösung von KPH_2 (2 Mol.) in flüssigem NH_3 löst sich das Nickelphosphin mit gelbbrauner Farbe. Das primär entstehende Komplexsalz, wahrscheinlich $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{PH}_2)_4]$, ließ sich noch nicht isolieren, da es spontan PH_3 und Wasserstoff abspaltet.

Eingegangen am 23. Januar 1958 [Z 569]

¹⁾ O. Schmitz-Du Mont, J. Pitzzecker u. H. F. Piepenbrink, Z. anorg. allg. Chem. 248, 175 [1941].

Synthesen von Thia-dehydropentalan, Hexahydrothialen und Octahydro-thia-azulen¹⁾

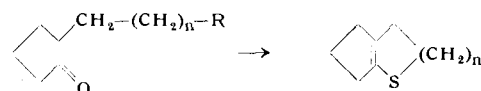
III. Mitteil.²⁾ über Bromalkyl-cyclopentanone

Von Doz. Dr. ROLAND MAYER

und cand. chem. ISOLDE LIEBSTER³⁾

Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

Bromalkyl-cyclopentanone⁴⁾ des Typs I spalten bei Anwesenheit von Alkalihydroxyd Bromwasserstoff ab und gehen dabei in der Regel in gesättigte bicyclische Ketone über⁵⁾. Mit Alkalihydrogensulfid und Schwefelwasserstoff in äthanolischer Lösung bilden sich dagegen — wahrscheinlich aus den Zwischenprodukten II durch Enolisierung der Carbonyl-Gruppen und Wasserabspaltung — Thia-bicyclo-alkene (III)



I: R = Br

II: R = SH

IV: R = Br; n = 1

VI: R = Br; n = 2

VIII: R = Br; n = 3

III

V: n = 1

VII: n = 2

IX: n = 3

So entsteht aus Bromäthyl-cyclopentanone (IV)⁴⁾ in 15–20proz. Ausbeute Thia-dehydropentalan (V) (2,3-Cyclopenteno-[1-thia-cyclopenten (2)]), aus Brompropyl-cyclopentanone (VI)⁴⁾ in 55–60proz. Ausbeute das hydrierte Pseudoazulen⁶⁾ Hexahydrothialen (VII) (2,3-Cyclopenteno-[1-thia-cyclohexen (2)]) und aus Brombutyl-cyclopentanone (VIII)⁴⁾ in 35–40proz. Ausbeute Octahydro-thia-azulen (IX) (2,3-Cyclopenteno-[1-thia-cyclohepten (2)]).

Arbeitsweise: 250 cm³ 96proz. Äthanol und 56 g Kaliumhydroxyd wurden in der Kälte mit H_2S gesättigt und in diese Lösung unter dauerndem Einleiten von H_2S $\frac{1}{2}$ Mol der Bromketone IV, VI oder VIII zugefügt und das Reaktionsgemisch 2 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, der Äther auf dem Wasserbad abgezogen und der Rückstand etwa 4 h bis zur beendeten Wasserabspaltung in Toluol erhitzt. Man reinigte durch fraktionierte Destillation. Die ungesättigten Thia-Verbindungen V, VII und IX sind farblos, sich nach einigen Stunden beim Stehen an der Luft nach blaßgelb bis braungelb verfärbende Flüssigkeiten von intensivem, aber nicht unangenehmem Schwefel-Minz-Geruch.

	Kp _{4mm}	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR		C		H		S	
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
V	63–64 °	1,5557	1,0771	37,67	37,65	66,61	66,80	7,99	7,86	25,40	25,10
VII	71–72 °	1,5526	1,0595	42,29	42,33	68,51	68,66	8,63	8,58	22,86	22,76
IX	85–86 °	1,5473	1,0437	46,89	46,90	70,07	70,08	9,15	8,77	20,78	20,51

Die Mikroanalysen besorgte Herr R. Martin in der analytischen Abteilung des hiesigen Institutes, wofür wir vielmals danken.

Eingegangen am 31. Januar 1958 [Z 570]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ II. Mitteil.: R. Mayer u. H.-J. Schubert, Chem. Ber., im Druck. — ³⁾ Diplomarbeit, Leipzig. Experimentell abgeschlossen Jan. 1958. — ⁴⁾ Dargestellt nach R. Mayer u. E. Alder, Chem. Ber. 88, 1866 [1955]. — ⁵⁾ Wir berichten darüber später. Vgl. ⁷⁾. — ⁶⁾ R. Mayer, diese Ztschr. 69, 481 [1957].