

geniden in Tetrahydrofuran u. a. folgende Perfluorvinyl-zinn-Verbindungen darstellen:

$(C_2H_5)_3Sn-CF=CF_2$	Kp ₁₂ 66 bis 67 °C	$n_D^{25} = 1,4392$
$(n-C_4H_9)_3Sn-CF=CF_2$	Kp _{0,2} 74 °C	$n_D^{25} = 1,4512$
$(n-C_4H_9)_2Sn(CF=CF_2)_2$	Kp _{0,2} 53 °C	$n_D^{25} = 1,4283$
$(C_6H_5)_3Sn-CF=CF_2$	Fp 68 °C	

Die IR-Spektren zeigen eine charakteristische starke Bande bei 1700 bis 1720 cm^{-1} , die der Schwingungsfrequenz der C=C-Doppelbindung der an Metall gebundenen Perfluorvinyl-Gruppe zuzuordnen ist.

Beim Stehen an feuchter Luft trüben sich die Verbindungen; in einigen Fällen bildet sich ein Niederschlag. Durch wäßrigen Alkohol wird die $CF_2=CF$ -Gruppe abgespalten, im Gegensatz zur Hydrolyse-Stabilität normaler Vinylzinn-Verbindungen. Eine Reihe von elektrophilen Reagenzien, z. B. Brom, Jod oder Halogenwasserstoff, spalten die $(CF_2:CF)-Sn$ -Bindung. Diese Spaltungsreaktion eignet sich zur Darstellung von Perfluorvinyl-Derivaten anderer Metalle, z. B. des Perfluorvinyl-quecksilberchlorids, $CF_2=CF-HgCl$, und Perfluorvinyl-quecksilberbromids aus Tri-n-butyl-perfluorvinyl-zinn und den entspr. Quecksilberhalogeniden.

Die Grignard-Methode läßt sich ferner zur Darstellung von Perfluorvinyl-Derivaten des Siliciums und Germaniums anwenden. So wurden z. B. Triäthyl-perfluorvinyl-silan (Kp_{0,2} 34 °C) und Triphenyl-perfluorvinyl-german (Fp 84 °C) hergestellt.

Verfährt man nach der zur Herstellung von Vinylzinn-Verbindungen üblichen Grignard-Methode¹⁾, so betragen die Ausbeuten an Perfluorvinyl-zinn-Verbindungen 50 bis 60 %, bezogen auf das Organo-zinnhalogenid. Bessere Ausbeuten (70 bis 80 %) erhält man nach einer der Wurtz-Reaktion ähnlichen Synthese, bei der $CF_2=CFBr$ und Zinnhalogenid in Gegenwart von Magnesium-Spänen reagieren.

Eingegangen am 18. Dezember 1959 [Z 869]

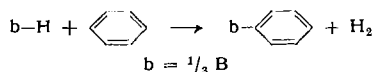
¹⁾ R. N. Sterlin, I. L. Knunyants, L. N. Pinkina u. R. D. Yatsenko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1492. — ²⁾ R. N. Sterlin, Li-Vei-Gan u. I. L. Knunyants, ebenda 1959, 1506. — ³⁾ I. L. Knunyants, R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko u. L. N. Pinkina, ebenda 1958, 1345. — ⁴⁾ D. Seyferth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 [1957].

Bortriphenyl aus Alkyldiboran und Benzol

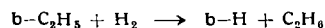
Von Dr. R. KÖSTER, Dr. K. REINERT
und Dr. KARL HEINZ MÜLLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Wird ein alkyliertes Diboran wie z. B. Tetraäthyldiboran, $B_2H_2(C_2H_5)_4$, zusammen mit überschüssigem Benzol im Autoklaven auf etwa 180 bis 200 °C erhitzt, so bilden sich in guten Ausbeuten Phenylbor-Verbindungen:



Der entstehende Wasserstoff hydriert dabei die Bor-Kohlenstoff-Bindungen¹⁾. Insbes. werden die gegenüber den entstandenen Phenyl-Gruppen in größerer Konzentration vorhandenen Äthyl-Gruppen am Bor als Äthan abgespalten, so daß Borwasserstoff-Verbindungen zurückgebildet werden, die dann erneut in den Phenylierungsprozeß eingreifen.



Da auch die entstandenen Phenyl-Gruppen am Bor mit den Bor-Wasserstoff-Bindungen reagieren (Bildung höherborierter Aromaten), muß man zur Darstellung von Bortriphenyl, das D. T. Hurd²⁾ bei der Umsetzung von Diboran mit Benzol nicht isolieren konnte, mit einem großen Überschuß an Benzol (Bor-Äquivalente/Benzol $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{60}$) arbeiten. Dann gelingt es, die b-H-Äquivalente zu etwa 30 % in Bortriphenyl umzusetzen, ohne daß Nebenprodukte in großer Menge anfallen. Das unmittelbar zu isolierende feste Reaktionsprodukt enthält bis 80 % Bortriphenyl (Fp 151 °C).

15,45 g (0,11 Mol) Tetraäthyldiboran und 305 g (3,91 Mol) absol. Benzol werden in einem 0,5-l-Autoklaven unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 5 h auf 180 °C erhitzt, wobei der Druck bis 20 atm steigt. Nach Abkühlen und Abtrennung entstandener Gase (H_2 , C_2H_6 , etwas C_2H_4 , Spuren CH_4 und C_4H_{10}) werden aus der schwach gelben Reaktionsmischung Benzol, Bortriäthyl und Äthyldiborane abdestilliert. Der Rückstand (etwa 8 g) kristallisiert unmittelbar danach (Fp 120 °C bis 130 °C; zur Analyse vgl. ³⁾). Anschließend Destillation unter vermindertem Druck gibt 6,5 g Bortriphenyl.

Auch Alkyldiborane mit längeren Alkylresten sind für derartige Umsetzungen geeignet. Die Darstellung von Bortriphenyl gelingt

ebenfalls aus Bortriäthylen und Wasserstoff¹⁾ oder zusammen mit N-Triäthylborazan $H_3B \cdot N(C_2H_5)_3$ in Gegenwart von Benzol. Die Ausbeuten sind allerdings meist schlechter.

Eingegangen am 21. Dezember 1959 [Z 865]

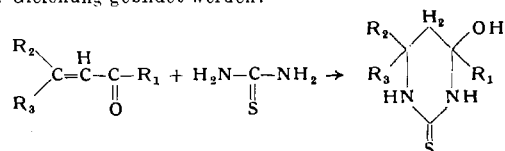
¹⁾ R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956]. — ²⁾ D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 70, 2053 [1948]. — ³⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 120 [1949].

Einfache Darstellung von Pyrimidin-Derivaten









Von Dr. R. ZIMMERMANN, Dr. B. BRÄHLER
und H. HOTZE¹⁾

Allgemeine Organische Laboratorien
der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von α,β -ungesättigten Ketonen oder β -Oxyketonen mit Thioharnstoff in Gegenwart von Alkalialkoholaten in einfacher Weise in 4- und 6-Stellung substituierte 2-Thiono-4-hydroxy-hexahydropyrimidine²⁾ gemäß folgender Gleichung gebildet werden:



Im Falle der β -Oxyketone wird außerdem ein Mol Wasser abgespalten.

R_1	R_2	R_3	umkristallisiert aus	Fp °C	Ausb. %
CH_3-	CH_3-	CH_3-	Isopropanol	247–248	79
CH_3-	H	H	Isopropanol	151–152	34
	H		Isopropanol	179–180	68
CH_3-	H		Isopropanol	193–194	92
CH_3-	H		Aceton/Chloroform	176	37,5
	H		Benzol/Aceton 1:1	273–274	70
	H		Isopropanol	158–159	19

2-Thiono-4-hydroxy-4.6.6-trimethyl-hexahydropyrimidin:

Eine Mischung von 30 g Mesityloxyd, 23 g Thioharnstoff und 75 cm^3 Methanol, in dem 1,5 g Natrium gelöst sind, wird unter Rühren $\frac{1}{4}$ h auf dem Wasserbad erwärmt. Im Anschluß erhitzt man etwa 45 min zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene weiße Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 42 g; Fp 247–248 °C (aus Isopropanol).

Eingegangen am 22. Dezember 1959 [Z 866]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ DAS 1065849 vom 24. 9. 1959, Chemische Werke Albert, Erf.: R. Zimmermann, B. Brähler und H. Hotze. Dort nähere präparative Angaben.

Darstellung und Eigenschaften von Monochlorstannan

Von Dr. E. AMBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch Umsetzung äquimolekularer Mengen Stannan und Chlorwasserstoff konnte nach:



erstmalig ein teilhalogeniertes Stannan, das Monochlorstannan dargestellt werden. Im Gegensatz zur Darstellung teilhalogenerter Silane und Germane gelingt die Umsetzung ohne Katalysator. Zusatz von Aluminiumchlorid beschleunigt die Reaktion, doch werden dabei höher chlorierte Stannane gebildet. Die Bildungstemperatur liegt tiefer als beim Silan und German, sie ordnet sich gut in die Reihe ein: SiH_3Cl (+ 200 °C)¹⁾, GeH_3Cl (+ 20 °C)²⁾ und SnH_3Cl (– 70 °C).

Monochlorstannan ist eine farblose, bei Zimmertemperatur sich zersetzende Flüssigkeit. Für die Tensionen im Bereich zwischen