

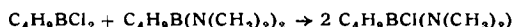
Neue Dibor-Verbindungen

Von Dr. H. NÖTH¹⁾ und cand. chem. P. FRITZ

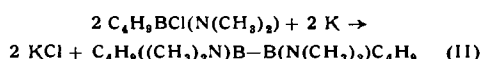
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Tetra(dimethylamino)-dibor, $B_2(N(CH_3)_2)_4$ (I), ist, im Gegensatz zu Tetraalkyl-dibor-Verbindungen, sehr stabil. Diese Beständigkeit der B-B-Bindung in I gegenüber Disproportionierung und Oxydation läßt sich auf die Betätigung von π -Bindungen durch Rückkoordinierung der freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome zum Bor-Atom zurückführen. Deshalb sollte ein 1.2-Di-alkyl-1.2-bis(dimethylamino)-dibor, $R(R'_2N)B-B(NR'_2)R$ ($R'=CH_3$), beständiger als ein Tetraalkyl-dibor, jedoch unbeständiger als I sein.

Die Synthese der Verbindungen $R(R'_2N)B-B(NR'_2)R$ gelang uns wie folgt: Butyl-bis(dimethylamino)-boran, (Kp_{720} 181 °C) wurde mit Butyl-dichlorboran



zu Butyl-dimethylamino-chloro-boran (Kp_{720} 164 °C) kompropor-tioniert und dann mit Na-K-Legierung in Gegenwart von Petrol-äther bei Raumtemperatur zur Dibor-Verbindung reduziert:



Hierbei entsteht II (Kp_1 69 °C) in 60 % Ausbeute. Es ist ein farb-loses, oxydationsempfindliches Öl, das bei Normaldruck unter völliger Zersetzung, im Vakuum jedoch unverändert destilliert werden kann. In Benzol löst es sich monomer (Mol.-Gew. ber. 224,0; gef. 222,3). Im IR-Spektrum liegt die B-N-Valenzfrequenz bei 1390 cm^{-1} .

Die analog darzustellende Äthyl-Verbindung ($B(N(CH_3)_2)_2C_2H_5$)₂, haben wir noch nicht analysenrein gefaßt, da sie instabiler als II ist. Hingegen gelang es das kristalline 1.2-Diphenyl-1.2-bis(dimethyl-amino)-dibor, ($B(N(CH_3)_2)_2C_6H_5$)₂ (Fp 86–92 °C) bei der Reduk-tion von Phenyl-dimethylamino-chloro-boran, $C_6H_5BCl(N(CH_3)_2)$ (Kp_2 62 °C) zu isolieren. Es ist thermisch weniger beständig als II und zersetzt sich beim Kochen in Benzol.

Eingegangen am 23. Februar 1961 [Z 58]

¹⁾ IX. Mitteilung der „Beiträge zur Chemie des Bors“.

Verbindungen mit Si-O-Se und Ge-O-Se-Gruppierungen

Über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren, V¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT,

Dr. H. SCHMIDBAUR,

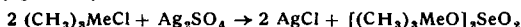
Dipl.-Chem. INGEBORG RUIDISCH und

Dipl.-Chem. P. BORN MANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Es ist uns gelungen, überraschend stabile Ester der Selensäure sowohl mit Alkylsilanolen als auch mit Alkylgermanolen zu syn-thetisieren.

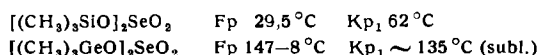
Trimethyl-chlorsilan und Trimethyl-chlorgerman reagieren in protonen-inaktiven Lösungsmitteln rasch mit Silber-selenat und liefern in guten Ausbeuten Trimethylsilyl- oder Tri-methylgermanyl-selenat.



(Me = Si, Ge). Die gleichen Produkte entstehen quantitativ in hoher Reinheit durch die Umlagerung von Hexamethyldisiloxan oder Hexamethyl-digermoxan mit reinstem und vollständig trok-enem Selentrioxyd.



(Me = Si, Ge). Werden die letztgenannten Reaktionen nicht unter schonendsten Bedingungen und bei tiefen Temperaturen vor-genommen, dann treten heftige Explosionen auf, die zur totalen Autoxydation unter Abscheidung von rotem Selen führen (SeO₃ reagiert mit den meisten organischen Substanzen explosionsartig). SeO₃ erweist sich bei den Umsetzungen reaktiver als CrO₃, jedoch weniger reaktiv als SO₃²⁾. Die Reaktionsprodukte sind prächtige, farblose Kristalle, die ohne Zersetzung schmelz- und destillierbar sind.



Diese Stabilität übertrifft die der Alkylselenate beträchtlich. Die Verbindungen sind in fast allen organischen Lösungsmitteln gut

löslich. Von Wasser werden sie rasch solvolysiert unter Bildung von Silanolen bzw. Germanolen und wäßriger Selensäure.

Eingegangen am 27. Februar 1961 [Z 62]

¹⁾ IV. Mitt. : M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck. —
²⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 93, 878 [1960]; Angew. Chem. 70, 704 [1958].

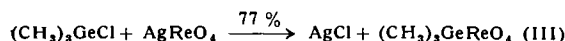
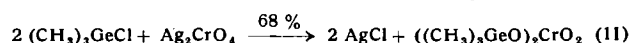
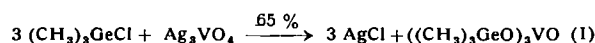
Trimethylgermanolester der Sauerstoffsäuren von Nebengruppenelementen

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹⁾

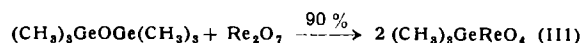
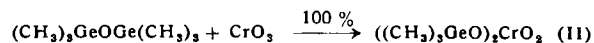
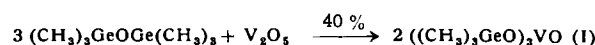
und Dipl.-Chem. INGEBORG RUIDISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von tris-Trimethylgermanyl-orthovanadat (I), bis-Trimethylgermanyl-chromat (II) und Trimethylgermany-perhenat (III) setzt man Trimethylchlorgerman²⁾ mit Silber-orthovanadat, Silberchromat bzw. Silberperhenat in trockenem



Benzol um. Die gleichen Ester werden auch durch Einwirkung von Vanadinpentoxyd, Chromtrioxyd und Rheniumheptoxyd auf Hexamethyldigermoxan²⁾ erhalten.



I ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, Fp –18 °C. Die Vakuumdestillation ist mit großem Verlust verbunden, da im Siedepunktsintervall von 106–112 °C/1,5 Torr weitgehend Zerfall unter Abspaltung von Hexamethyl-digermoxan und Bildung von polymerem, nicht mehr destillierbarem Trimethylgermanyl-metavanadat eintritt:



II bildet goldgelbe Kristalle, Fp 61 °C, Kp₁ 97–98,5 °C. Die De-stillation hat mit großer Vorsicht zu erfolgen, weil die dabei ein-tretende oxydative Zersetzung unter Umständen explosionsartig ablaufen kann.

III fällt in Form weißer Kristalle vom Fp 108 °C an und läßt sich unzersetzt bei einer Badtemperatur von 115 bis 125 °C/1,5 Torr sublimieren.

Die Ester sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit lange Zeit un-verändert haltbar und in protoneninaktiven Lösungsmitteln un-zersetzt löslich. Von Wasser werden sie rasch unter Bildung von Trimethylgermanol bzw. Hexamethyldigermoxan und der den Estern zugrunde liegenden Säure hydrolysiert.

Präparative Verfahren zur Darstellung des benötigten Tri-methylchlorgermans und Hexamethyldigermoxans werden an an-derer Stelle beschrieben²⁾.

Eingegangen am 27. März 1961 [Z 73]

¹⁾ VII. Mitt. über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren. VI. Mitt.: M. Schmidt, I. Ruidisch u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Heterolytische Spaltung der Ge-O-Ge- und Si-O-Ge-Bindung durch Phosphoroxychloride

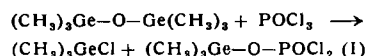
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹⁾,

Dr. H. SCHMIDBAUR

und Dipl.-Chem. INGEBORG RUIDISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

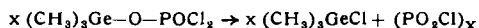
Hexamethyl-digermoxan reagiert mit äquimolaren Mengen POCl₃ bereits bei –20 °C exotherm und quantitativ zu Trimethyl-chlorgerman und dem Trimethylgermanyl-dichlorphosphat (I)-



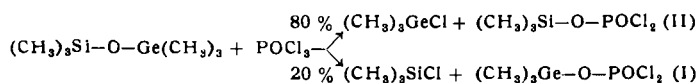
Wird $P_2O_3Cl_4$ mit Hexamethyl-digermoxan umgesetzt, so entsteht I in hohen Ausbeuten.



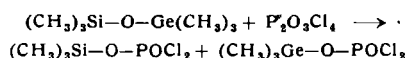
Die Substitution eines weiteren Chlor-Atoms der Dichlorphosphorsäure durch Germoxy-Gruppen wurde bis 80 °C nicht beobachtet. Über 100 °C zerfällt I rasch in Trimethylchlorgerman und polymeres Phosphordioxychlorid.



Spaltungsreaktionen am Hexamethylgermanosiloxan²⁾ verlaufen weniger einheitlich und liefern bei prinzipiell gleichem Reaktionsverlauf mehrere Produkte. Die Einwirkung von $POCl_3$ auf $(CH_3)_3SiOGe(CH_3)_3$ führt nicht nur zur heterolytischen Spaltung der Ge-O-Bindung, sondern auch der Si-O-Bindung. Auf diese Weise entstehen neben Trimethylgermanyl- auch Trimethylsilyldichlorphosphat (II)³⁾ und die korrespondierenden Mengen an Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylchlorgerman:



Die exotherme Reaktion von Hexamethylgermanosiloxan mit $P_2O_3Cl_4$ liefert äquimolare Mengen I und II.



I bildet farblose Kristalle vom Fp 61 °C, die bei 50 bis 65 °C/1 Torr sublimieren. Sie sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich, werden von Wasser aber rasch hydrolysiert.

Eingegangen am 27. März 1961 [Z 72]

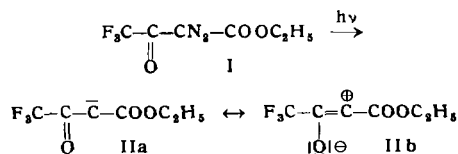
¹⁾ VIII. Mitt. über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren. VII. Mitt.: M. Schmidt u. I. Ruidisch, Angew. Chem., vorstehend. — ²⁾ H. Schmidbauer u. M. Schmidt, Chem. Ber., im Druck. — ³⁾ M. Schmidt, H. Schmidbauer u. A. Binger, Chem. Ber. 93, 872 [1960].

Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens II. Mitteilung¹⁾

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Chem. H. DWORSCHAK, Dipl.-Chem. K. KOCH und Dr. ST. KONSTAS

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

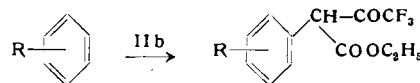
Das bei Belichtung von Trifluoracetyl-diazo-essigester (I) durch Stickstoffabspaltung entstehende Trifluoracetyl-carbäthoxy-carben (IIa \rightarrow IIb) geht keine Wolffsche Umlagerung ein¹⁾. Es greift vielmehr alle untersuchten Lösungsmittel an.



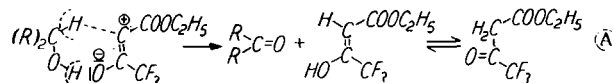
Alkane und Cycloalkane werden zu 2-Alkyl- bzw. 2-Cycloalkyl-4.4.4-trifluoracetessigestern substituiert¹⁾. Mit Cyclohexen reagiert II zu den beiden stereisomeren 1-Carbäthoxy-1-trifluoracetylnorcaranen, die in cis- und trans-Norcarancarbonsäuren verwandelt werden können. Daneben wird Cyclohexen in der Allylstellung substituiert. Das Carben aus Diazoessigester gibt analoge Reaktionen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Chlor- und Brombenzol werden durch IIb elektrophil substituiert im Gegensatz zur Reaktion mit Carbäthoxy-carben, die Norcaradien-Derivate liefert²⁾. In den Rohprodukten (Ausbeute etwa 60 %, beim Brombenzol 35 %) konnte mit Brom keine ungesättigte Verbindung nachgewiesen werden, wodurch das Auftreten von Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Derivaten ausgeschlossen wird. Chlorbenzol oder Toluol werden nur in o- und p-Stellung substituiert; m-Verbindung läßt sich IR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die Konstitution der Produkte wurde durch Überführung in o- und p-Chlorphenyl-essigsäure bzw. o- und p-Tolyl-essigsäure gesichert. Toluol und p-Xylol werden nur im Kern substituiert. Bei der Belichtung von I

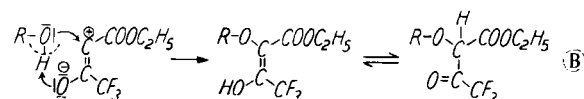
in Chlorbenzol oder Brombenzol entsteht außerdem eine Verbindung, die alkalisch verseifbares Halogen enthält. Ihre Konstitution ist unbekannt.



Ebenfalls aus der mesomeren Form IIb heraus ist die Dehydrierung von Alkoholen¹⁾ zu verstehen, die vermutlich über einen cyclischen, synchronen Mechanismus (1.3-dipolare Dehydrierung) abläuft:

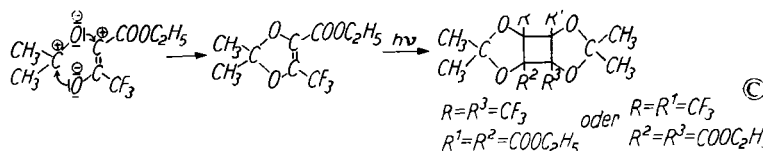


Daneben bildet sich 2-Alkoxy-4.4.4-trifluoracetessigester, der im Falle der Reaktion mit Methanol isoliert wurde:



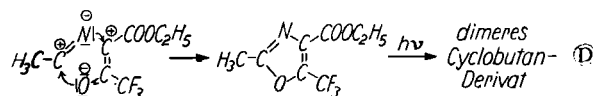
Die Bildung von 1.3-Dioxolen und von Oxazolen stellen dipolare 1.3:1'-Additionen von IIb dar³⁾, denen im Licht eine Dimerisierung durch 1.2:1.2-Addition zu Cyclobutanen folgt.

Während bei der Zersetzung von Diazoessigester in siedendem Aceton mit Kupferpulver mehrere Produkte gebildet werden⁴⁾, entsteht aus I in Aceton unter gleichen Bedingungen (Ausbeute 60–70 %) oder bei Belichtung vorzugsweise (Ausbeute 50 %) das Dioxol-Derivat ($K_{p,1} = 38$ °C), das im Licht zum Cyclobutan-Derivat (Fp = 112 °C) dimerisiert werden kann.



Das Dioxol nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol H_2 auf und liefert mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in saurer Lösung neben dem Dinitrophenylhydrazon des Acetons das des Trifluormethylglyoxals (Osazon, Fp und Misch-Fp: 254 °C). Ferner wird es leicht durch Permanganat oxydiert; das Dimere ist gegen Permanganat beständig. Für das Dimere sind vier Cyclobutan-Formeln in Betracht zu ziehen, von denen zwei wegen räumlicher Behinderung bei der Zusammenlagerung der Dioxole ausscheiden dürften.

Bei der Belichtung von I in Acetonitril entstehen das flüssige 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-trifluormethyl-oxazol (Ausbeute 50 %, $K_{p,1} = 81$ °C) und sein Dimeres (Ausbeute 10 %, Fp = 123 °C).



Der Abbau des Oxazols mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin⁵⁾ ergibt das Trifluormethylglyoxal-2.4-dinitrophenylosazon, bei der sauren Hydrolyse erhält man Glycin. Die Doppelbindung kann hydriert werden, worauf bei der Hydrolyse Trifluor-threonin entsteht. Außerdem kann das Oxazol aus 2-Brom-4.4.4-trifluoracetessigester durch Schmelzen mit Acetamid dargestellt werden⁶⁾. Das Dimere ist im Gegensatz zum Monomeren gegen Permanganat beständig.

Eine noch interessantere Reaktion beobachtet man bei der Belichtung von Trichloracetyl-diazo-essigester. Über diese wird demnächst berichtet.

Eingegangen am 8. Mai 1961 [Z 86]

¹⁾ I. Mitteilung: F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 [1958]. — ²⁾ G. O. Schenck u. H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 [1953]. — ³⁾ R. Huisgen in: 10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 97. — ⁴⁾ M. S. Kharasch, T. Rudy, W. Nudenberg u. G. Büchi, J. org. Chemistry 18, 1030 [1953]. — ⁵⁾ H. Brederick, R. Gompper, F. Reich u. U. Gotsmann, Chem. Ber. 93, 2010 [1960]. — ⁶⁾ G. Theilig, Chem. Ber. 86, 96 [1953].