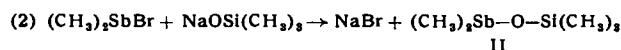
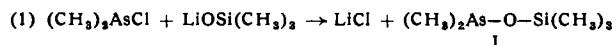


Heterosiloxane mit Arsen und Antimon

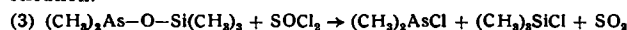
Von Dr. H. SCHMIDBAUR
und Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Dimethyl-chlorarsin oder Dimethyl-bromstibin liefern mit Lithium- bzw. Natrium-trimethylsilanolat in wasser- und sauerstoff-freien organischen Lösungsmitteln neben Alkalihalogenid Penta-methyl-arsinosiloxan (I) bzw. Pentamethyl-stibiosiloxan (II).

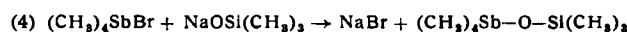


I und II sind farblose Flüssigkeiten von unangenehmem Kakodyl-Geruch und hoher Toxizität. IR-Spektren, chemische Analyse und Spaltungsreaktion mit Thionylchlorid (Gl. 3) beweisen die Konstitution.

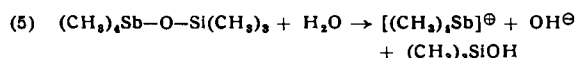


I und II sind in reinem, trockenem Stickstoff gut zu handhaben. Sie lassen sich unter Normaldruck unzersetzt destillieren (I: Kp₉₀ 56,5 °C, Kp₇₆₀ 116 °C; II: Kp₂₄ 48 °C, Kp₇₆₀ 144 °C). Bei Zutritt von Luftsauerstoff tritt bei I schon bei ca. 60 °C, bei II bei 40 °C explosionsartige Oxydation ein. II ist auch bei anderen chemischen Umsetzungen, vor allem bei Additionsreaktionen an das freie Elektronenpaar am Heteroatom, reaktiver als I.

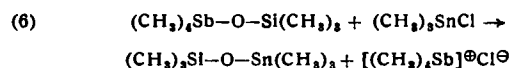
Stibiosiloxane mit fünfwertigem Antimon sind denen mit dreiwertigem Heteroatom an thermischer Stabilität und Unempfindlichkeit gegen Oxydation und Hydrolyse weit überlegen. Sie lassen sich durch Umsetzung von Organohalogeniden des Typs R_nSbX_{5-n} (X = Halogen) mit Alkylsilanolaten leicht darstellen. So entsteht



aus Tetramethyl-antimonbromid mit NaOSiR₃. Heptamethyl-stibiosiloxan (III). Dieses ist eine farblose Flüssigkeit vom Kp_{59,5} bis 61 °C und Fp -32 °C. Chemisch verhält es sich wie ein Pseudo-alkylsilanolat. Die homöopolar gebaute, hygroskopische Substanz löst sich mit stark alkalischer Reaktion in Wasser und kann dort acidimetrisch titriert werden (Gl. 5). III läßt sich wie

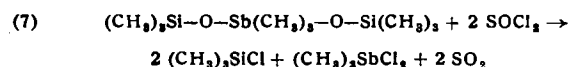


Alkylsilanolate zur Darstellung von anderen Heterosiloxanen verwenden und kann Trimethyl-chlorstannan in Hexamethyl-stannosiloxan überführen¹⁾, wobei gleichzeitig Tetramethyl-stibiniumchlorid gebildet wird:



Stibiosiloxane des Typs R₃Sb(OSiR₃)₂ sind vergleichsweise inert und weisen unter den Stibio(V)-siloxanen die höchste thermische Stabilität auf. Nonamethyl-stibiodisiloxan (IV), eine farblose Flüssigkeit vom Fp +21 °C und den Kp₁ 46 °C, Kp_{10,5} 89 °C und Kp₃₀ 112 °C, ist unter trockenem Stickstoff bei Normaldruck bei 210 °C unzersetzt destillierbar. (Die analoge Kohlenstoff-Verbindung (CH₃)₃C-O-Sb(CH₃)₃-O-C(CH₃)₃ vom Fp +22 °C und Kp₁ 52,5 °C zersetzt sich bei der Normaldruckdestillation.) Die Phenyl-Verbindung (CH₃)₃Si-O-Sb(C₆H₅)₃-O-Si(CH₃)₃ (V), Fp 89 °C, Kp₁ 161 °C, zersetzt sich erst bei 280 °C unter langsamer Abspaltung von Hexamethyl-disiloxan. Die Stabilität hat ihren Grund in der symmetrischen Anordnung der Liganden um das Antimon, wobei Siloxy-Gruppen an den Spitzen der trigonalen Bipyramide des dsp³-Hybrids einander gegenüber stehen, während die drei Methyl- bzw. Phenyl-Gruppen die Ecken der Grundfläche besetzen.

Stibiodisiloxane lassen sich mit kochendem Wasser, Säuren und Laugen unter Bildung von Silanolen und Organoantimon-Derivaten spalten. Am eindeutigsten verläuft auch in diesen Fällen die Abbaureaktion mit SOCl₂, welche gleichzeitig als Konstitutionsbeweis dient (Gl. 7).



Eingegangen am 30. Juli 1961 [Z 130]

¹⁾ V. Mittig. über Heterosiloxane; IV. Mittig. H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2963 [1961].

Einfaches Verfahren zur Spaltung von Pikraten

Von Dr. B. J. R. NICOLAUS und Prof. Dr. E. TESTA¹⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Lepetit S.p.A.,
Milano (Italien)

Die Spaltung von Pikraten wasserlöslicher Basen und Wiedergewinnung der Base ist auf einfache Weise in wasserfreiem Medium möglich. Das Pikrat wird vorsichtig in die zehnfache Menge flüssiges Ammoniak eingetragen und die entstandene dunkelrote Lösung langsam eingedampft. Nachdem etwa die Hälfte des Ammoniaks verdampft ist, fügt man das gleiche Volumen eines wasserfreien Lösungsmittels hinzu, in welchem die Base löslich und Ammoniumpikrat unlöslich ist. Wir haben zu diesem Zweck Äther, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Methylchlorid verwendet. Restliches Ammoniak wird durch Erwärmen auf ca. 30 °C entfernt. Es hinterbleibt eine leicht gelb gefärbte Lösung der Base und das ausgefallene Ammoniumpikrat. Man filtriert ab, entfärbt die Lösung mit wenig Tierkohle, filtriert und dampft ein. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel bleibt die Base in bereits ziemlich reinem Zustand zurück; eine einmalige Destillation oder Kristallisation genügen, um ein analysenreines Produkt in guter Ausbeute zu erhalten.

Wir haben dieses Verfahren an den Pikraten von Äthanolamin, Benzylamin, Pyrrolidin, Morpholin, Pyridin und Triäthylamin geprüft. Seine Anwendbarkeit wird von der eventuellen Flüchtigkeit des Amins begrenzt; beim Verdampfen des Ammoniaks können nämlich bei leicht flüchtigen Basen Verluste eintreten.

Eingegangen am 14. August 1961 [Z 131]

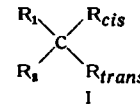
¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

cis-trans-Asymmetrie

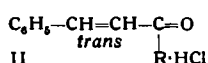
Von Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER
und Dipl.-Chem. K. BRENDEL

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

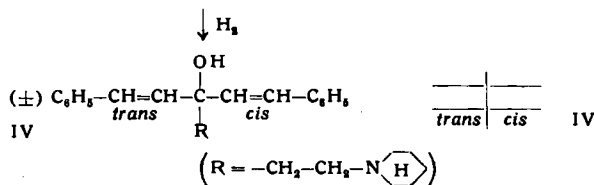
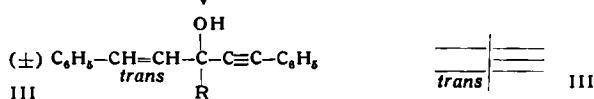
Zum Nachweis der optischen Aktivität eines Methan-Derivates vom Typ I¹⁾, das zwei voneinander verschiedene und zwei weitere zueinander im Verhältnis geometrischer Isomere stehende Liganden am Zentralatom trägt, synthetisierten wir das (-)-1.1-cis-trans-Bis-(β-styryl)-3-piperidino-propanol-(1) [(–)-IV].



Ausgehend vom trans-Benzalacetone gelangt man durch Mannich-Reaktion mit Paraformaldehyd und Piperidin-hydrochlorid zu 1-Phenyl-5-piperidino-penten-(1-trans)-ol(3) (II), das mit



In abgekürzter Schreibweise



Phenyläthynyl-magnesiumbromid zu (±)-1-Phenyläthynyl-1-trans-β-styryl-3-piperidino-propanol(1) (III) vom Fp 96 °C umgesetzt wird. Eine partielle Spaltung des Racemates gelingt mit (-)-Dibenzoylweinsäure und führt zu (+)-III und (-)-III, die reinste Fraktion zeigt nach der Zerlegung eine Drehung von [α]_D²⁰ = -16 ° (Petroläther). Hydrierung der Dreifachbindung am Lindlar-Katalysator überführt III in IV bzw. (-)-III in (-)-IV vor [α]_D²⁰ = -36 ° (Petroläther).

Zur Sicherung der Konfiguration und der Konstitution von IV bzw. (-)-IV wurden die folgenden Stereoisomeren:



ferner Hydro- und Dehydro-Derivate:



synthetisiert. Alle beschriebenen Verbindungen konnten durch Hydrierung auf den gemeinsamen gesättigten Grundkörper — vom Fp 76 °C zurückgeführt werden. Als weitere Beweise wurden UV- und IR-Spektren sowie die Änderung der optischen Drehung mit der H₂-Aufnahme bei der Hydrierung von (–)-III zu (–)-IV und weiter über eine Zwischenstufe zu — herangezogen.

Eingegangen am 1. August 1961 [Z 135]

¹⁾ R. Riemschneider, S. Brenneke, D. Helm, H. Kampfer, O. Matzer, H. D. Otto u. K. D. Schneider, Chem. Ber. 89, 155, 2713 [1956]; Mh. Chemie 88, 1099 [1957]; 90, 518 [1959].

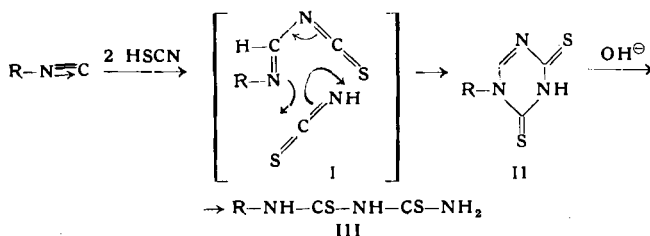
Triazin-Derivate aus Isonitrilen und Rhodanwasserstoffsäure

Von Doz. Dr. I. UGI und cand. chem. K. ROSENDAHL

Institut für Organische Chemie der Universität München

Beim Versuch, die Carbonsäure-Komponente der Passerini-Reaktion¹⁾ durch Rhodanwasserstoffsäure zu ersetzen, wurden direkte Reaktionen zwischen Isonitrilen und Rhodanwasserstoffsäure beobachtet²⁾.

Wir fanden nun, daß Isonitrile sich bei –20 °C in ätherischer Lösung mit Rhodanwasserstoffsäure rasch zu 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-2.4-dithioketo-1.3.5-triazinen (II) umsetzen, die sich aus der Reaktionslösung kristallin abscheiden. Die Konstitution geht aus der alkalischen Hydrolyse zu Dithiobiuret-Derivaten (III) hervor.



- | | |
|---|-----------------------|
| a) R = 1-C ₃ H ₇ – | (82 %; Fp 188–190 °C) |
| b) R = C ₆ H ₁₁ – | (78 %; Fp 202–203 °C) |
| c) R = C ₆ H ₅ –CH ₂ – | (81 %; Fp 170–172 °C) |
| d) R = C ₆ H ₅ – | (74 %; Fp 186–188 °C) |
| e) R = p-CH ₃ –C ₆ H ₄ – | (83 %; Fp 181–184 °C) |

Die Bildung von II vollzieht sich wahrscheinlich durch cyclische 1.4-Addition von Rhodanwasserstoffsäure an das Rhodanwasserstoffsäure-α-Addukt des Isonitrils (I).

Eingegangen am 24. August 1961 [Z 136]

¹⁾ M. Passerini, Gazz. chim. Ital. 61, 964 [1931] u. vorangehende Mitteil. — ²⁾ I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 94, 2229 [1961].

Pyrolytische Redoxreaktionen mit Benzoin

Von Prof. Dr. F. FEIGL

Laboratório da Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro (Brasilien)

Pyrolytische Hydrolysen und Ammonolysen von organischen Verbindungen bei Erhitzung mit wasser- bzw. ammoniakabspaltenden Verbindungen sowie pyrolytische Oxydationen durch MnO₂ oder geschmolzenes Benzoylperoxyd sind neuerdings in der organischen Tüpfelanalyse mehrfach verwendet worden¹⁾. Es wurde gefunden, daß geschmolzenes Benzoin (Fp 137 °C) bei 150 bis 240 °C als Wasserstoff-Donator fungieren und pyrolytische Reduktionen von organischen Verbindungen herbeiführen kann. Dieser Effekt ist leicht erkennbar, wenn flüchtige Spaltprodukte entstehen, die in der Gasphase nachweisbar sind. Als Beispiele seien nachfolgende Verbindungen angeführt, die in mg-Mengen unter Abspaltung der in Klammern angegebenen Verbindungen reagieren:

Cystin (H ₂ S)	Hexachlorcyclohexan, Lindan (HCl)
Hexamethylentetramin (NH ₃)	Diacetyldioxim (NH ₃)
Nitroguanidin (HNO ₂)	p-Amino-bromacetophenon (HBr)
Nitroharnstoff (HNO ₂)	p-Trifluormethyl-benzoesäure (HF)
Hexahydro-1.3.5-trinitrotriazin, Hexogen (HNO ₂)	Phenylsemicarbazid (C ₆ H ₅ NH ₂)
Dibutylsulfon (SO ₂)	Carbanilid (C ₆ H ₅ NH ₂)
Trional (SO ₂)	Dicyandiamid (HCN)
Thio-Michlers Keton (H ₂ S)	1-Rhodan-2.4-dinitrobenzol (H ₂ S)
Thiobarbitursäure (H ₂ S)	Quecksilberphenylacetat (CH ₃ COOH)
Äthylenthioharnstoff (H ₂ S)	Quecksilberphenylnitrat (HNO ₂)
p-Hydroxy-azobenzol (C ₆ H ₅ NH ₂)	Quecksilbercyanid (HCN)

Ferner wurde festgestellt, daß nach Verschmelzen von Anthrachinon mit Benzoin und anschließender Alkalisierung mit Lauge eine rote Lösung entsteht; es ist demnach eine Reduktion von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon²⁾ eingetreten.

Bei Erhitzen von Benzaldehyd mit Quecksilbercyanid auf 150 bis 180 °C entsteht Cyanwasserstoff. Offenbar erfolgt an der Oberfläche des Cyanids die katalytisch beschleunigte Kondensation des Aldehyds zu Benzoin und anschließend dessen Redoxreaktion mit Quecksilbercyanid unter Abspaltung von Blausäure.

Über die Verwendung von pyrolytischen Redoxreaktionen mit geschmolzenem Benzoin in der organischen Tüpfelanalyse wird berichtet werden.

Eingegangen am 28. August 1961 [Z 137]

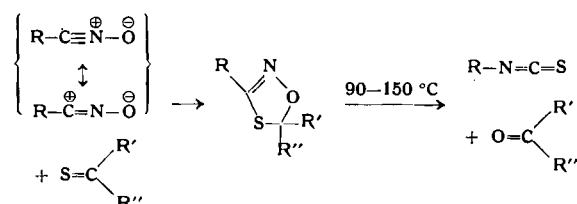
¹⁾ Vgl. F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis, 6. Aufl., Abschn. 4 u. 5; Elsevier Publ. Comp., New York 1961. — ²⁾ E. Grandmougin, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3563 [1906].

1.3-Dipolare Additionen der Nitriloxyle an CS-Doppelbindungen

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. W. MACK und E. ANNESER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Nitriloxyle vereinigen sich mit der CS-Doppelbindung von Thioketonen, Thioncarbonsäureestern, Thionkohlsäureestern, Dithiocarbonsäureestern und Trithiokohlensäureestern zu Derivaten des 1.4.2-Oxathiazols (Tabelle 1). Zweckmäßig bereitet man die Nitriloxyle *in situ* derart, daß man in die ätherische Lösung äquimolarer Mengen eines aromatischen Hydroxamsäurechlorids und der Schwefel-Verbindung langsam Triäthylamin einrührt. Aceto- und Propio-nitriloxyl sind aus primären Nitroalkanen zugänglich¹⁾. Eine niedrige Stationärkonzentration des Nitriloxyls hält dessen Dimerisation zum Furoxan in Schranken.



R-CNO	R'-CS-R''		1.4.2-Oxathiazol	
R =	R' =	R'' =	% Ausb.	Fp
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	65	110 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -O	C ₆ H ₅ -O	92	77–79 °C
C ₆ H ₅	α-Naphthyl	CH ₃ -S	46	107–108 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	HO ₂ C-CH ₂ -S	94	116 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	HO ₂ C-CH ₂ -S	84	95–96 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -S	C ₆ H ₅ -S	94	82–83 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	60	104–105 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -O	16	96–97 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	α-Naphthyl	CH ₃ -S	86	143–144 °C
CH ₃	α-Naphthyl	CH ₃ -S	49	85–86 °C
C ₂ H ₅	α-Naphthyl	CH ₃ -S	31	67–68 °C

Tabelle 1. Darstellung von 1.4.2-Oxathiazolen durch 1.3-Dipolare Addition von Nitriloxiden an Komponenten mit CS-Doppelbindung

Die neuen 1.4.2-Oxathiazole wurden analysiert und spektral gekennzeichnet. Wir identifizierten I, R = R' = R'' = C₆H₅ mit einem Präparat, das aus Thio-benzhydroxamsäure und Benzophenon-dichlorid bereitete wurde. Das einzige beschriebene 1.4.2-Oxathiazol-Derivat scheint die 2-Phenyl-5-imino-Verbindung²⁾ zu sein. Bei 90–150 °C erleiden alle Verbindungen der Tabelle 1 mit Ausnahme der ersten eine glatte exotherme Spaltung in Senföle und das Sauerstoff-Analogon der Ausgangs-Thiocarbonylverbindung. Die Wanderung von R an den Stickstoff dürfte mit der Eliminierung synchron ablaufen, da sich ein Thioketo-azen als Zwischenstufe nicht abfangen ließ.

Auch Thionamide treten mit Nitriloxiden zusammen, jedoch schließt sich hier bereits bei Raumtemperatur die erwähnte Spaltung an. Aus N-Dimethyl-thiobenzamid und p-Nitro-benzonitriloxyl erhält man 87 % p-Nitro-phenylsenföle und 90 % N-Dimethyl-benzamid, während N-Phenyl-N'-methyl-thioharnstoff mit Benzonitriloxyl 80 % Phenylsenföle und 85 % N-Phenyl-N'-methyl-harnstoff liefert.