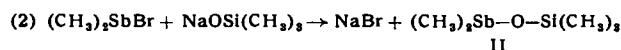
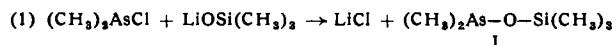


Heterosiloxane mit Arsen und Antimon

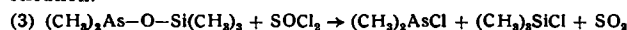
Von Dr. H. SCHMIDBAUR
und Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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

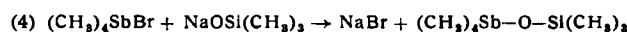


I und II sind farblose Flüssigkeiten von unangenehmem Kakodyl-Geruch und hoher Toxizität. IR-Spektren, chemische Analyse und Spaltungsreaktion mit Thionylchlorid (Gl. 3) beweisen die Konstitution.

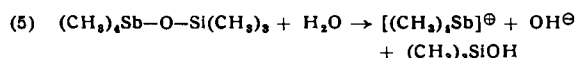


I und II sind in reinem, trockenem Stickstoff gut zu handhaben. Sie lassen sich unter Normaldruck unzersetzt destillieren (I: Kp₉₀ 56,5 °C, Kp₇₂₀ 116 °C; II: Kp₂₄ 48 °C, Kp₇₂₀ 144 °C). Bei Zutritt von Luftsauerstoff tritt bei I schon bei ca. 60 °C, bei II bei 40 °C explosionsartige Oxydation ein. II ist auch bei anderen chemischen Umsetzungen, vor allem bei Additionsreaktionen an das freie Elektronenpaar am Heteroatom, reaktiver als I.

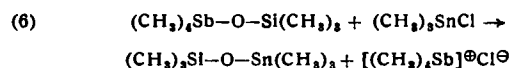
Stibiosiloxane mit fünfwertigem Antimon sind denen mit dreiwertigem Heteroatom an thermischer Stabilität und Unempfindlichkeit gegen Oxydation und Hydrolyse weit überlegen. Sie lassen sich durch Umsetzung von Organohalogeniden des Typs R_nSbX_{5-n} (X = Halogen) mit Alkylsilanolaten leicht darstellen.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



aus Tetramethyl-antimonbromid mit NaOSiR₃. Heptamethylstibiosiloxan (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

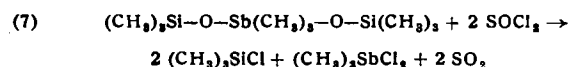


Alkylsilanolate zur Darstellung von anderen Heterosiloxanen verwenden und kann Trimethyl-chlorstannan in Hexamethylstannosiloxan überführen¹⁾, wobei gleichzeitig Tetramethylstibiniumchlorid gebildet wird:



Stibiosiloxane des Typs R₃Sb(OSiR₃)₂ sind vergleichsweise inert und weisen unter den Stibio(V)-siloxanen die höchste thermische Stabilität auf. Nonamethylstibiodisiloxan (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]

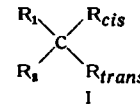
¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

cis-trans-Asymmetrie

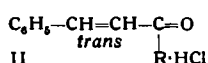
Von Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER
und Dipl.-Chem. K. BRENDL

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

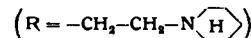
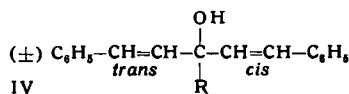
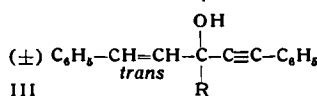
Zum Nachweis der optischen Aktivität eines Methan-Derivates vom Typ I¹⁾, das zwei voneinander verschiedene und zwei weitere zueinander im Verhältnis geometrischer Isomere stehende Liganden am Zentralatom trägt, synthetisierten wir das (-)-1.1-cis-trans-Bis-(β-styryl)-3-piperidino-propanol-(1) [(−)-IV].



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:

