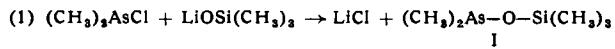


Heterosiloxane mit Arsen und Antimon

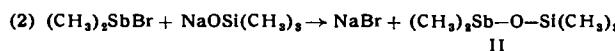
Von Dr. H. SCHMIDBAUR
und Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹)

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).

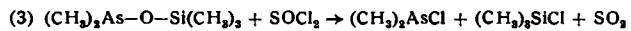


I



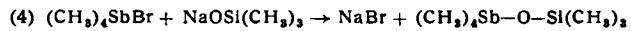
II

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.

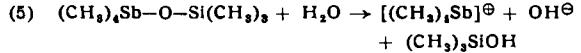


I und II sind in reinem, trockenem Stickstoff gut zu handhaben. Sie lassen sich unter Normaldruck unzersetzt destillieren (I: $K_{p,0}$ 56,5 °C, $K_{p,20}$ 116 °C; II: $K_{p,20}$ 48 °C, $K_{p,20}$ 144 °C). Bei Zutritt von Luftsauerstoff tritt bei I schon bei ca. 60 °C, bei II bei 40 °C explosionsartige Oxydation ein. II ist auch bei anderen chemischen Umsetzungen, vor allem bei Additionsreaktionen an das freie Elektronenpaar am Heteroatom, reaktiver als I.

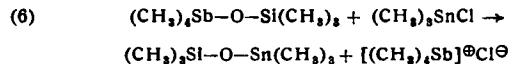
Stibiosiloxane mit fünfwertigem Antimon sind denen mit dreiwertigem Heteroatom an thermischer Stabilität und Unempfindlichkeit gegen Oxydation und Hydrolyse weit überlegen. Sie lassen sich durch Umsetzung von Organohalogeniden des Typs $\text{R}_n\text{SbX}_{5-n}$ (X = Halogen) mit Alkalilanolaten leicht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



aus Tetramethyl-antimonbromid mit NaOSiR_3 . Heptamethyl-stibiosiloxan (III). Dieses ist eine farblose Flüssigkeit vom $K_{p,0}$ 59,5 bis 61 °C und F_p -32 °C. Chemisch verhält es sich wie ein Pseudo-alkalisilanolat. 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

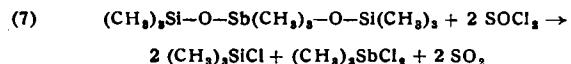


Alkalilanolate zur Darstellung von anderen Heterosiloxanen verwenden und kann Trimethyl-chlorstannan in Hexamethyl-stannosiloxan überführen¹), wobei gleichzeitig Tetramethyl-stibiniumchlorid gebildet wird:



Stibiosiloxane des Typs $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$ sind vergleichsweise inert und weisen unter den Stibio(V)-siloxanen die höchste thermische Stabilität auf. Nonamethyl-stibiodisiloxan (IV), eine farblose Flüssigkeit vom F_p +21 °C und den $K_{p,1}$ 46 °C, $K_{p,10,5}$ 89 °C und $K_{p,20}$ 112 °C, ist unter trockenem Stickstoff bei Normaldruck bei 210 °C unzersetzt destillierbar. (Die analoge Kohlenstoff-Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_3-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ vom F_p +22 °C und $K_{p,1}$ 52,5 °C zerstellt sich bei der Normaldruckdestillation.) Die Phenyl-Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (V), F_p 89 °C, $K_{p,1}$ 161 °C, zerstellt 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 dsp^3 -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 SOCl_2 , 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 Methylenchlorid 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.

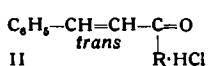
cis-trans-Asymmetrie

Von Prof. Dr. R. RIEM SCHNEIDER
und Dipl.-Chem. K. BRENDEL

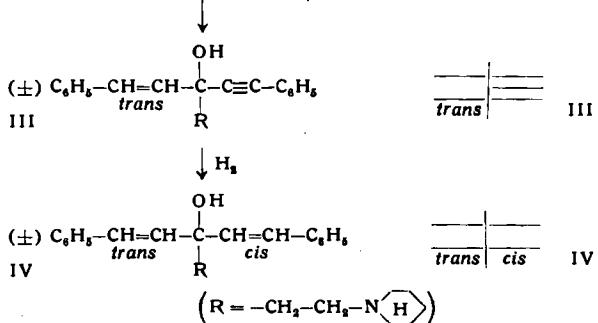
Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

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

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

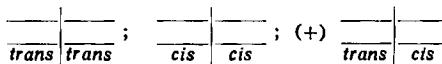


in abgekürzter Schreibweise



Phenyläthinyl-magnesiumbromid zu (+)-1-Phenyläthinyl-1-trans-β-styryl-3-piperidino-propanol(1) (III) vom F_p 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 $[\alpha]_D^{20} = -16^\circ$ (Petroläther). Hydrierung der Dreifachbindung am Lindlar-Katalysator überführt III in IV bzw. (-)-III in (-)-IV vor $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$ (Petroläther).

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



ferner Hydro- und Dehydro-Derivate:

