

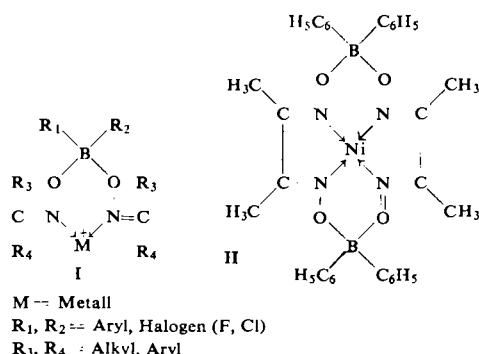
Bor-haltige, kohlenstoff-freie Metallchelatringe

Von Priv.-Doz. Dr. F. Umland und Dipl.-Chem. D. Thierig

Institut für Anorganische Chemie der T. H. Hannover

Chelatringe mit dem Grundgerüst I erhält man durch Umsetzung von Borinsäureestern oder -anhydriden mit einigen Metallsalzen und Oximen [1].

Beispiel: Wäßrige Nickelsalzlösung, Amylalkohol und methanolische Lösungen von Dimethylglyoxim und [®]Flavognost (Diphenylborinsäure-aminoäthylester-Komplex [Fa. Heyl u. Co., Hildesheim]) werden 1:3:1:1 (Vol.) gemischt und 1 bis 2 min zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine gelbe Lösung von II. Die Reaktion ist im mikroanalytischen Maßstab durchführbar. – Präparativ wird II besser durch kurzes Zusammenschmelzen von Nickeldimethylglyoximat mit Flavognost im Überschuss bei ca. 200 °C dargestellt. Es wird mit Benzol aus der erstarrten Schmelze extrahiert und zur weiteren Reinigung aus Methanol/Chloroform-Mischungen umkristallisiert. Man erhält je nach Mischungsverhältnis der Lösungsmittel feine gelborange Nadeln oder derbere rot-orange Stäbchen. II ist in unpolaren Lösungsmitteln leicht,



in polaren schwer und in Wasser nicht löslich. Es wird auch nach Zugabe von Netzmitteln durch heißes Wasser nicht merklich verseift. Nach Lösen in Schwefelsäure und Neutralisieren erhält man Nickeldimethylglyoximat zurück. Beim Erhitzen auf 305–310 °C zersetzt sich II unter Dunkelfärbung.

Ähnlich sind das entspr. olivgrüne Palladium-, das violette Kupfer(II)- und das rötliche Eisen(II)-chelat zu erhalten.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 264]

[1] Anmerk. b. d. Korr.: G. N. Schrauzer arbeitet über ähnliche Verbb. (Chem. Ber. im Druck); Privatmitteilung.

Umlagerungen von Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylderivaten

Von Priv.-Doz. Dr. M. Hanack und
cand. chem. H. J. Schneider

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinal (I; X = NH₂) bildet bei der Umsetzung mit HNO₂ (in 10-proz. Essigsäure, 60 °C, 5 h) infolge Homoallylresonanz einen Dreiring. Erhalten werden 58 % eines Gemisches der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanole-2 (II, X = OH), 12 % Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol (I, X = OH) und 12 % Δ^3 -Cyclohexenol, daneben entstehen zu 18 % Acetate. Das Kernresonanzspektrum zeigt einen Dreiring, die IR-Spektren der durch präparative Gaschromatographie abgetrennten Alkohole sind identisch mit Vergleichspräparaten [1].



Zur Darstellung von I (X = NH₂) wird Δ^2 -Cyclopentenylchlorid in wässrigem Aceton mit KCN umgesetzt [2] und nach Entfernung des ebenfalls gebildeten Δ^2 -Cyclopentenols (~20 %) das Δ^2 -Cyclopentenylnitrit (Ausb. 50%; Kp₁₂ 55–57 °C) mit LiAlH₄ zu I (X = NH₂) reduziert (Ausb. 50%; Kp₁₂ 48–50 °C). Das Amin (I; X = NH₂) war gaschromatographisch einheitlich. Benzoyl-Verbindung Fp 102–104 °C.

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinoltoluolsulfonat (I; X = OTs) reagiert bei der Solvolyse in absol. Methanol unter Zusatz von CaCO₃ ebenfalls unter Dreiringbildung. Zu 80 % entsteht neben anderen Produkten ein Gemisch der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanol-2-methyläther (II; X = OCH₃), Kp₅₀ 60 °C.

Das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol (I; X = OH) wurde einerseits durch Umsetzung von Δ^2 -Cyclopentenylchlorid mit Mg und Paraformaldehyd (Ausb. 20%, Kp₁₂ 50–51 °C) neben 50 % Kohlenwasserstoff, andererseits durch Reduktion des Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäureäthylesters (I; X = COOC₂H₅) mit LiAlH₄ erhalten. I (X = COOC₂H₅) ist über das Iminoätherchlorid aus dem Nitril I (X = CN) zugänglich.

Das aus Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol erhaltene Toluolsulfonat (I; X = OTs) ist bei Zimmertemperatur flüssig; Fp 3–4 °C.

Eingegangen am 19. April 1962 [Z 271]

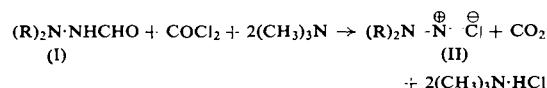
- [1] M. Hanack u. H. Allmendinger, unveröffentlichte Versuche.
[2] Vgl. N. P. Buu-Hoi u. P. Cagniant, Bull. Soc. chim. France 12, 978 (1945).

Über Dialkylamino-isocyanide

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. B. Föhlisch
und cand. chem. K. Walz

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

Bei Untersuchungen über Säureamid-Säurechlorid-Komplexe haben wir Vertreter der bisher unbekannten Dialkylamino-isocyanide (II) synthetisiert. Einwirkung von Phosgen auf eine eiskühlte Lösung N,N-disubstituierter Formylhydrazine (I) in Methylenchlorid in Gegenwart tert. Amine, vorgezugsweise Trimethylamin, ergibt Dialkylamino-isocyanide (II; R = C₂H₅, Kp 1639 °C; R = n-C₄H₉, Kp_{0,1} 42 °C)



Die Dialkylamino-isocyanide – formal auch als Dialkylamide der Knallsäure aufzufassen – sind rasch zersetzbare, widerlich riechende Flüssigkeiten hoher Reaktionsfähigkeit. Fügt man eine Lösung von Amicinsäure in Äthylacetat hinzu, so bildet sich unter CO-Entwicklung I zurück. Das IR-Spektrum von II weist eine charakteristische Bande bei 2100 cm⁻¹ auf.

Eingegangen am 24. April 1962 [Z 269]

Darstellung und Eigenschaften eines Triphenylsilylazids

Von Dr. Nils Wiberg, cand. chem. F. Raschig
und cand. chem. R. Sustmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzung von Triphenylchlorsilan Ph₃SiCl mit überschüssigem Lithiumazid in Tetrahydrofuran führt nach etwa 24 Std. in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Triphenylsilylazid Ph₃SiN₃ (I). I bildet aus Petroläther wohlkristallisierende, hydrolyseempfindliche Spieße vom Fp 79 bis 80 °C. Entsprechend ist auch Trimethylsilylazid Me₃SiN₃ [1] zugänglich [2]. I ist thermisch (sogar in Anwesenheit von Cu-Pulver) äußerst stabil. Bei längerem Erhitzen auf 400 °C konnte keine merkliche Stickstoffentwicklung nachgewiesen