

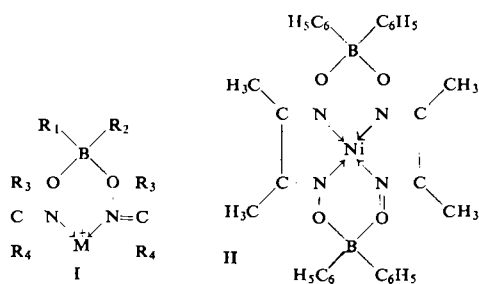
### Bor-haltige, kohlenstoff-freie Metallchelatringer

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 <sup>®</sup>Flavognost (Diphenylborinsäure-aminoäthylester-Komplex [Fa. Heyl u. Co., Hildesheim]) werden 1 : 3 : 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 gelb-orange Nadeln oder derbere rot-orange Stäbchen. II ist in unpolaren Lösungsmitteln leicht,



**M — Metall**

$R_1, R_2 =$  Aryl, Halogen (F, Cl)

$R_3, R_4$  : Alkyl, Aryl

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)-chelate 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 $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinyl-Derivaten

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

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

$\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinylamin (I; X = NH<sub>2</sub>) bildet bei der Umsetzung mit HNO<sub>2</sub> (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 %  $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbinol (I, X = OH) und 12 %  $\Delta^3$ -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 ( $X = NH_2$ ) wird  $\Delta^2$ -Cyclopentenylchlorid in wäßrigem Aceton mit KCN umgesetzt [2] und nach Entfernung des ebenfalls gebildeten  $\Delta^2$ -Cyclopentenols ( $\sim 20\%$ ) das  $\Delta^2$ -Cyclopentenitril (Ausb. 50%;  $K_{p12}$  55–57°C) mit  $LiAlH_4$  zu I ( $X = NH_2$ ) reduziert (Ausb. 50%;  $K_{p12}$  48–50°C). Das Amin I ( $X = NH_2$ ) war gaschromatographisch einheitlich. Benzoyl-Verbindung Fp 102–104°C.

$\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinoltoluolsulfonat (I; X = OTs) reagiert bei der Solvolyse in absol. Methanol unter Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  ebenfalls unter Dreiringbildung. Zu 80 % entsteht neben anderen Produkten ein Gemisch der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanol-2-methyläther (II; X =  $\text{OCH}_3$ ),  $K_{p50}$  60°C.

Das  $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbinol (I;  $X = OH$ ) wurde einerseits durch Umsetzung von  $\Delta^2$ -Cyclopentenylchlorid mit Mg und Paraformaldehyd (Ausb. 20%,  $K_{p12}$  50–51°C) neben 50% Kohlenwasserstoff, andererseits durch Reduktion des  $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbonsäureäthylesters (I;  $X = COOC_2H_5$ ) mit  $LiAlH_4$  erhalten. I ( $X = COOC_2H_5$ ) ist über das Iminoäthylchlorid aus dem Nitril I ( $X = CN$ ) zugänglich.

Das aus  $\Delta^2$ -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.

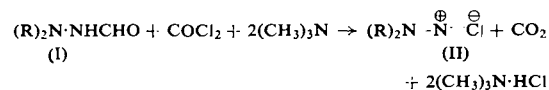
[2] Vgl. N. P. Buu-Hoi u. P. Cagniant, Bull. Soc. chim. France 12, 978 (1945).

## 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 Dialkylaminoisocyanide (II) synthetisiert. Einwirkung von Phosgen auf eine eisgekühlte Lösung N,N-disubstituierter Formylhydrazine (I) in Methylenchlorid in Gegenwart tert. Amine, vorzugsweise Trimethylamin, ergibt Dialkylaminoisocyanide (II: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp<sub>163</sub>°C; R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Kp<sub>0,1</sub> 42°C)



Die Dialkylamino-isocyanide -- formal auch als Dialkylamide der Knallsäure aufzufassen -- sind rasch zersetzliche, widerlich riechende Flüssigkeiten hoher Reaktionsfähigkeit. Fügt man eine Lösung von Ameisensäure in Äthylacetat hinzu, so bildet sich unter CO-Entwicklung I zurück. Das IR-Spektrum von II weist eine charakteristische Bande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  mit überschüssigem Lithiumazid in Tetrahydrofuran führt nach etwa 24 Stdn. in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Triphenylsilylazid  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  (I). I bildet aus Petroläther wohlkristallisierende, hydrolyseempfindliche Spieße vom Fp 79 bis 80 °C. Entsprechend ist auch Trimethylsilylazid  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  [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