

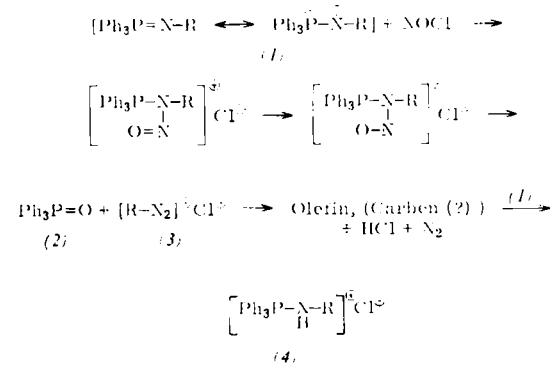
Reaktion von Triphenyl-phosphiniminen mit Nitrosylchlorid

Von Prof. Dr. H. Zimmer und G. Singh, M. S.

Department of Chemistry, University of Cincinnati,
Cincinnati 21, Ohio (USA)

Eine Veröffentlichung [1] über Reaktionen von Triphenylphosphin mit NOCl veranlaßt uns, über die Umsetzung von Triphenyl-phosphiniminen (1) mit diesem Reagenz zu berichten.

Mit aliphatischen Gruppen substituierte (1) reagieren in Äthylenglykoldimethyläther unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit in stark exothermer Reaktion bei -70 °C nach Schema 1.



Schema 1

In allen untersuchten Fällen wurden Verbindungen des Typs (4) (s. Tabelle 1) neben (2) isoliert.

Tabelle 1. Alkylamino-triphenylphosphoniumchloride

R =	Fp [a] [°C]	Ausb. [b] [%]		Summenformel	Analysen [c]					
		(4)	(2)		Ber.	Gef.				
					C	H	N	C	H	N
CH ₃	216–217	92	95	C ₁₉ H ₁₉ ClNP	69,62	5,80	—	69,26	5,92	—
C ₂ H ₅	268–270	95	94	C ₂₀ H ₂₁ ClNP	70,28	6,14	4,09	70,71	6,01	3,90
n-C ₃ H ₇	190–191	96	88	C ₂₁ H ₂₃ ClNP·H ₂ O [d]	67,47	6,69	3,74	67,33	6,72	3,78
i-C ₃ H ₇	230–231	91	86	C ₂₁ H ₂₃ ClNP	70,89	6,47	—	71,10	6,55	—
t-C ₄ H ₉	202–203	93	93	C ₂₂ H ₂₅ ClNP·H ₂ O [e]	68,12	6,96	3,61	68,44	6,82	3,81

[a] Alle Fp sind unkorrigiert. [b] Die Ausbeuten sind nach Schema 1 berechnet. [c] Analysen wurden ausgeführt von A. Bernhardt, Max-Planck-Institut, Mülheim/Ruhr, sowie von Galbraith Laboratories, Knoxville 21, Tennessee. [d] Ber. Cl 9,50; P 8,29; Gef. Cl 9,25; P 8,15. [e] Ber. Cl 9,16; P 8,00; Gef. Cl 9,30; P 8,11.

Bei R = t-C₄H₉ wurde die entwickelte Stickstoffmenge gemessen (1,66 g Ph₃P=NR und 0,164 g NOCl ergaben 61 cm³ N₂, Ber. 62,8 cm³). Die Struktur der Alkylamino-triphenylphosphoniumchloride wurde bewiesen: a) durch Elementaranalyse, b) durch Hydrolyse zu den Alkylaminen und (2), c) durch Synthese aus (1) und gasförmiger HCl in Äther [2]. Um festzustellen, ob wirklich intermediär Diazoniumchloride entstehen, wurde Triphenyl-phosphinphenylimin mit NOCl umgesetzt. Wie erwartet, konnte das (3) entspr. Diazoniumsalz ohne Schwierigkeiten isoliert werden. Es wurde mit β-Naphthol gekuppelt; der erhaltene Farbstoff war mit authentischem 1-Phenylazo-2-naphthol, Fp = 131 °C [3]: Fp = 132 bis 133 °C identisch.

Eingegangen am 25. April 1963 [Z 495]

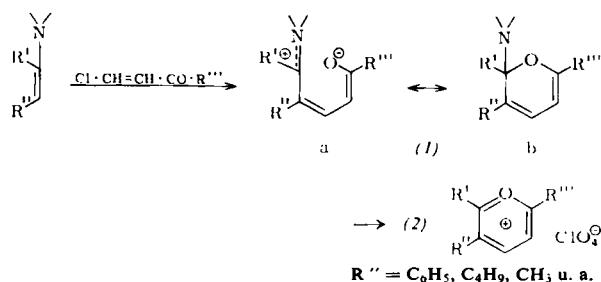
- [1] D. Klamann u. P. Weyerstahl, Angew. Chem. 75, 89 (1963).
 [2] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 28, 483 (1963).
 [3] M. Betti, Gazz. chim. ital. 30, 164 (1900).

Reaktion von Enaminen mit β-Chlorvinylketonen [1]

Von Dr. W. Schroth und Dipl.-Chem. Gerhard Fischer

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Enamine reagieren mit β-Chlorvinyl-ketonen zu farbigen, teils kristallinen Verbindungen des Typs (1). Das Fehlen der CO-Valenzfrequenz im üblichen Carbonylbereich spricht für Mesomerie zwischen den Grenzformeln a und b.

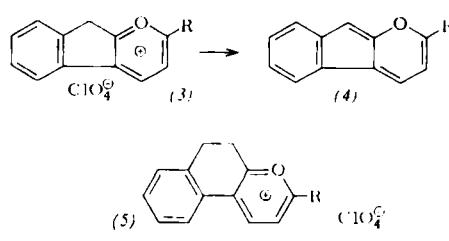


Die Verbindungen lassen sich reversibel protonieren und acylieren. Mit Perchlorsäure bilden sie Pyryliumperchlorate (2). Die Ausbeuten an (1) liegen zwischen 75 und 95 %, die an (2) zwischen 50 und 60 %.

Von Aldehyden abgeleitete Enamine geben 2,5-disubstituierte Pyryliumsalze, z. B. reagiert N-Diäthylamino-but-1-en mit Phenyl-β-chlorovinyl-keton zu 2-Phenyl-5-äthyl-pyryliumperchlorat (Fp = 152–153 °C).

Von Ringketonen abgeleitete Enamine führen zu bicyclischen Pyryliumsalzen, z. B. 1-Piperidino-cyclopenten über (1) (R' = R'' = (CH₂)₃; R''' = C₆H₅: rote Nadeln, Fp = 112–113 °C) zum entspr. substituierten (2) (Fp = 161–162 °C), 1-Piperidino-cyclohexen und 1-Piperidino-cyclohepten jeweils zu (2) (R' = R'' = (CH₂)₄, R''' = C₆H₅: Fp = 177–178 °C bzw. R' = R'' = (CH₂)₅, R''' = C₆H₅: Fp = 146–147 °C).

Während das aus 1-Pyrrolidino-inden erhältliche (1)-Analogon (R''' = C₆H₅: rote Nadeln, Fp = 148 °C) einer Überführung in das entsprechende Pyryliumperchlorat widerstand, ließ sich das aus 2-Piperidino-inden gewonnene (1)-Analo-



gon (R''' = C₆H₅: orangefarbene Nadeln, Fp = 133–134 °C) leicht zum Indeno-pyryliumsalz (3) (R = C₆H₅: Fp = 215 °C) und 1,2-Benzoxalen (4) (R = C₆H₅: schwarzbraune Blättchen, Fp = 197–198 °C) abwandeln.

Das aus β -Tetralon und Piperidin erhältliche Enamin bildet über Typ (1) ($R = C_6H_5$: gelbe Nadeln, $F_p = 115-116^\circ C$) das Pyryliumperchlorat (5) ($R = C_6H_5$: $F_p = 210^\circ C$ (Zers.)); das daraus gewonnene Pyridinderivat schmilzt bei $130^\circ C$.

Eingegangen am 22. April 1963 [Z 493]

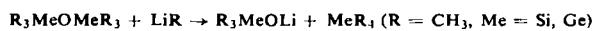
[1] Pyryliumverbindungen, III; II. Mitteil.: G. Fischer u. W. Schroth, Z. Chem., im Druck.

Zur präparativen Darstellung von Trimethyl-silanolat und -germanolat

Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Eine Veröffentlichung [1] veranlaßt uns, über Untersuchungen zu berichten, nach denen $(CH_3)_3SiOLi$ (1) und $(CH_3)_3GeOLi$ (2) erheblich günstiger darstellbar sind. Die Spaltung von Hexamethyl-disiloxan und Hexamethyldermoxan [2, 3] führt bereits in Diäthyläther quantitativ



zu MeR_4 und (1) oder (2). Tetrahydrofuran erschwert die Aufarbeitung erheblich und führt zu unreinen Produkten „farbige“ Lösungen [1] von farblosem (1) oder (2). Der Verlust von 50 % Me (als MeR_4) wird vermieden durch die Spaltung von Dimethyl-polysiloxan und -germoxan beliebiger Molekülgröße, die in Diäthyläther nach



quantitativ zu reinem, in Substanz isolierbarem (1) oder (2) [3] führt.

Solche Spaltungen lassen sich auch auf die analogen S- [4] und Se-Verbindungen [5] übertragen.

(1) und (2) eignen sich nicht nur zur Synthese des $(CH_3)_3SiOSn(CH_3)_3$ [6] und $(CH_3)_3SiOGe(CH_3)_3$ [7], sondern auch des nach [1] nicht zugänglichen $(CH_3)_3GeOSn(CH_3)_3$ (3). (3) entsteht quantitativ aus (2) und Trimethylchlorstannan als farblose Flüssigkeit vom $K_{p12} = 51^\circ C$ (durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert). (3) wird von Li-organischen Verbindungen erwartungsgemäß am Sn-Atom angegriffen.

Eingegangen am 3. Mai 1963 [Z 497]

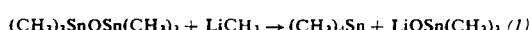
- [1] D. Seyferth u. D. L. Alleson, Inorg. Chem. 2, 418 (1963).
- [2] M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 (1961).
- [3] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber. 96, 821 (1963).
- [4] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber., 96, 1424 (1963).
- [5] I. Ruidisch u. M. Schmidt, J. metallorg. Chem., im Druck.
- [6] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2963 (1961).
- [7] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Chem. Ber. 94, 1138 (1961).

Lithiumtrimethylstannolat

Von Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. Hussek

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Ätherische Lösungen von $LiCH_3$ spalten Hexamethyl-distannoxyan bei Raumtemperatur rasch und quantitativ in Tetramethylzinn und Lithiumtrimethyl-stannolat (1) [1]:



(1) ist farblos, kristallin, stark feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf $200^\circ C$ langsam ohne zu schmelzen. (1) löst sich jedoch gut in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Cyclohexan und CCl_4 ; in Benzol ist es nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen hexamer. Es weist im IR-Spektrum (Nujol) charakteristische Banden bei $3,35$ und $3,45 \mu$ (νCH_3), $7,10$

und $8,41 \mu$ (δCH_3) sowie $12,95 \mu$ (ρCH_3) auf. Das NMR-Spektrum zeigt (in CCl_4) nur ein Protonensignal, das von symmetrisch angeordneten Satelliten, entstanden durch die Kopplungsvorgänge $H-^{13}C$, $H-C-^{117}Sn$ und $H-C-^{119}Sn$, begleitet wird. ($\tau = 9,76$ [ppm] gegen TMS, $J_{H-^{13}C} = 128$, $J_{H-^{117}Sn} = 54,0$, $J_{H-^{119}Sn} = 56,5$ [c/s]).

Aus (1) und Alkylchlorsilanen und -germanen können Alkylstannoxane bzw. -germoxane synthetisiert werden, die teilweise bereits aus Alkylchlorstannanen und Alkalisisanolaten bzw. -germanolaten dargestellt worden sind [1-3]. So entsteht z. B. (2), $K_{p1,5} = 48-49^\circ C$, in guter Ausbeute nach



Alkyldistanno-siloxane wie $(CH_3)_3SnOSi(CH_3)_2OSn(CH_3)_3$ (3) sind erstmals über (1) und $(CH_3)_2SiCl_2$ zugänglich. Die Struktur von (3), einer farblosen Flüssigkeit vom $K_{p1} = 77^\circ C$, konnte durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum ($\tau_1 = 10,12$ [ppm] für $(CH_3)_2Si$ und $\tau_2 = 9,62$ [ppm] für $(CH_3)_3Sn$, $J_{H-^{117}Sn} = 54,7$ [c/s], $J_{H-^{119}Sn} = 57,2$ [c/s]) eindeutig bewiesen werden. Diese NMR-Daten sind bemerkenswert verschieden von den Konstanten analoger Substanzen wie $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ mit $\tau = 9,98$ für $(CH_3)_2Si$, und $(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$ mit $\tau = 9,77$ [ppm], $J_{H-^{13}C} = 128,9$, $J_{H-^{117}Sn} = 53,6$ und $J_{H-^{119}Sn} = 56,0$ [c/s].

Eingegangen am 3. Mai 1963 [Z 498]

[1] Vgl. J. Ruidisch u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 575 (1963).

[2] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Chem. Ber. 94, 1138 (1961).

[3] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

[4] NMR-Spektrum: $(CH_3)_3Sn$: $\tau = 9,60$ [ppm], $J_{H-^{13}C} = 129,3$ [c/s], $J_{H-^{117}Sn} = 54,3$, $J_{H-^{119}Sn} = 57,2$. $(C_2H_5)_3Si$: A_3B_2 -Problem mit $J/\Delta\tau = 0,269$. $\tau_{CH_3} = 9,05$ [ppm], $\tau_{CH_2} = 9,54$ [ppm], $J_{HCCH} = 8,0$ [c/s]. (Gemessen in CCl_4 ; $c = 5\%$, 60 MHz, $23^\circ C$, TMS als interner Standard.)

Kobalt(II)-cyanid, seine dreidimensionale Skelettstruktur und Einlagerungsverbindungen

Von Prof. Dr. Armin Weiss und cand. chem. W. Rothenstein

Anorgan.-Chem. Institut der Universität Heidelberg

Das fleischfarbene, wasserhaltige und das tiefblaue, wasserfreie $Co(CN)_2$ liefern identische Röntgendiagramme, die sich kubisch mit einer Elementarkantenlänge von $10,12 \text{ \AA}$ indizieren lassen. Da die wasserhaltigen Präparate bis zu ca. 3 Mole H_2O im Kristallinnern enthalten, bedeutet dies, daß im wasserfreien $Co(CN)_2$ große Hohlräume vorliegen müssen. Dies wird auch durch die Bildung von Einschluß- oder Einlagerungsverbindungen mit den verschiedensten polaren Verbindungen X, wie z. B. n-Alkoholen, Nitrilen, Aldehyden, Carbonsäuren, Aminen, Arylhalogeniden usw. gezeigt. Die Einlagerungsverbindungen sind nicht durch ein bestimmtes Molverhältnis $(Co(CN)_2:X)$, sondern durch ein konstantes Volumenverhältnis $V_{Co(CN)_2}:V_X$ charakterisiert. Pro Mol wasserfreies $Co(CN)_2$ können ca. 30 ml eingelagert werden.

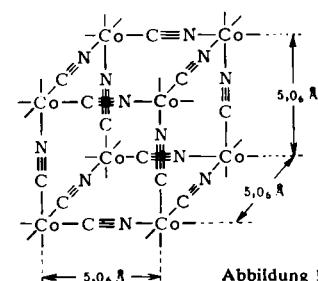


Abbildung 1

Die Bildung der Einlagerungsverbindungen findet eine einfache Deutung in der Kristallstruktur von $Co(CN)_2$. Es liegt ein dreidimensionales weitmaschiges Gerüst $Co(CN)_3$ vor (Abb. 1).