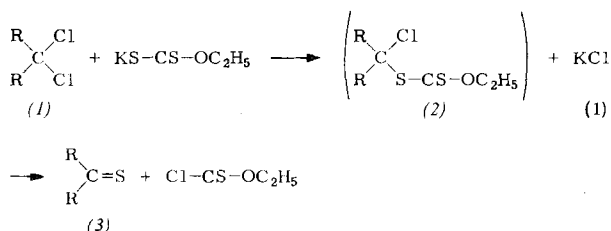


# Einwirkung von Kalium-xanthogenat auf Diaryl-dichlormethane, eine neue Thioketonsynthese [\*]

Von Prof. Dr. A. Schönberg und Dipl.-Chem. E. Frese

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der TU Berlin


Diaryl-dichlor-methane (1) setzen sich mit einem Äquivalent Kalium-xanthogenat zu den nicht zu isolierenden Chlor-methyl-xanthogensäureestern (2) um, die in exothermer Reaktion in das Thioketon (3) und Chlor-thion-ameisensäure-ester gemäß Gl. (1) zerfallen. Die Reaktion dauert in siedendem Benzin (100–140 °C) oder heißem Dimethylformamid,



in dem das Kalium-xanthogenat gut löslich ist, ca. 1 Std., bei Raumtemperatur ca. 24 Std. Die Ausbeuten der fast schmelzpunkts- und analysenrein anfallenden Thioketone liegen durchweg über 90 %.

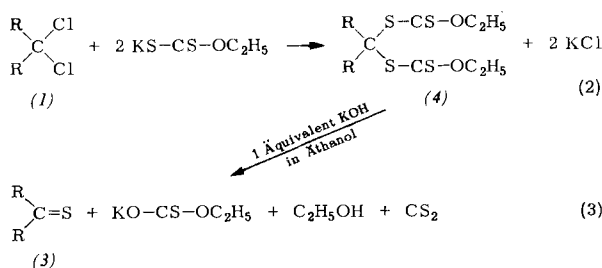
Unter anderen sind so hergestellt worden p,p'-Dimethoxythiobenzophenon, Xanthion und 1-Thia-xanthion, ebenso

Tabelle 1. Nach Schema 1 erhaltene Indazole.

Diázoverbindung	Dehydrobenzol	Reaktionsprodukt	Fp [°C]	Ausb. [%]
Benzoyldiazomethan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-Benzoylindazol [3]	189	88
m-Methyl-benzoyl-diazomethan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-(m-Methylbenzoyl)-indazol	157	81
p-Chlor-benzoyl-diazomethan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-(p-Chlorbenzoyl)-indazol	202	79
β-Naphthoyl-diazomethan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-(β-Naphthoyl)-indazol	208	82
Benzoyldiazomethan		3-Benzoyl-5(6)-bromindazol	258–59	71

das bisher unbekannte tiefblaugrüne 1.4-Bis-thiobenzoylbenzol, Fp = 140–142 °C.

Die Einwirkung von zwei Äquivalenten Kalium-xanthogenat auf Diaryldichlor-methane führt nach Gl. (2) zur Bildung der wenig bekannten gem. Dixanthogenyl-methane (4), z. B. Diphenyl-dixanthogenyl-methan, Fp = 156 °C, Bis-(4-methoxyphenyl)-dixanthogenyl-methan, Fp = 146 °C.



Diese reagieren mit einem Äquivalent äthanolischer Kalilauge gemäß Gl. (3) unter Bildung von Thioketonen (3), Benderschem Salz und Xanthogensäure, die in Äthanol und CS<sub>2</sub> zerfällt. Die Thermolyse der aufgeführten Dixanthogenyl-methane führt ebenfalls zu Thioketonen (3).

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [Z 625]

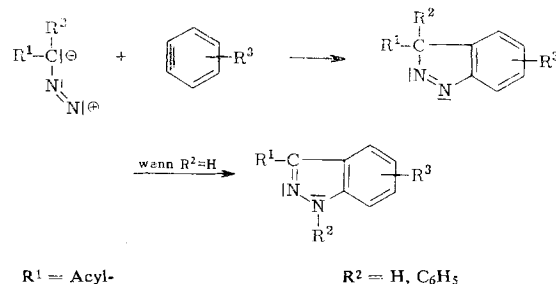
[\*] Die kürzlich erschienenen Veröffentlichungen R. Mayer u. H. Berthold, Chem. Ber. 96, 3096 (1963) sowie F. Asinger u. Mitarbeiter, Angew. Chem. 75, 1050 (1963) haben uns veranlaßt, einen Teil unserer Untersuchungsergebnisse bekanntzugeben.

# Diazocarbonyl-Verbindungen als Dehydrobenzol-Fänger

Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. M. Schön

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Dehydrobenzole sind leicht zugänglich [1] und lassen sich in Anwesenheit von Diazoketonen als substituierte Indazole abfangen. Die Reaktion verläuft im Sinne einer „1,3-dipolaren“ Addition [2].



Schema 1

In die siedende Lösung einer Mischung der Diazoverbindung mit Isoamylnitrit in Methylenchlorid wurde eine acetonische Anthranilsäure-Lösung eingetropft. Dabei entstanden die in Tabelle 1 aufgeführten Indazole.

Die Struktur der neuen Indazole ergibt sich aus den Analysen, den Infrarotspektren und den Derivaten (z. B. 2,4-Dinitrophenylhydrazone). Ferner sind die Reaktionsprodukte zum Teil bereits auf anderem Wege dargestellt worden [3]. Die Versuche, die bisher Ausbeuten über 70 % erbrachten, werden fortgesetzt.

Eingegangen am 8. November 1963 [Z 624]

[1] L. Friedman u. F. M. Logullo, J. Amer. chem. Soc. 85, 1548 (1963); s. a. M. Stiles u. R. G. Miller, ibid. 82, 3802 (1960); M. Stiles u. R. G. Miller u. U. Burckhardt, ibid. 85, 1792 (1963); G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 73, 435 (1961).

[2] R. Huisgen u. R. Knorr, Naturwissenschaften 48, 716 (1962).

[3] J. Meisenheimer u. A. Diedrich, Chem. Ber. 57, 1715 (1924).

# Cyclopentadienyl-molybdän-benzol

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. F. J. Kohl

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Beim Studium des Verhaltens von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CO)]<sup>+</sup>-Ionen (M = Mo, W) [1] gegenüber nucleophilen Agentien stießen wir auf eine neuartige Synthese für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-π-Komplexe. Setzt man rotes [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MoC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CO)]PF<sub>6</sub> mit Hydrid-Ionen als nucleophilem Reagens um, so wird die Carbonylgruppe eliminiert und man erhält nach



das stark luftempfindliche Cyclopentadienyl-molybdän-benzol (Fp = 216–218 °C). Die rote, in organischen Medien lös-

liche Verbindung sublimiert im Hochvakuum ab 50 °C. Den Beweis für die Doppelkegelstruktur gibt das IR-Spektrum. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an  $C_5H_5CrC_6H_6$  [2] erhält man in Nujol/Hostafion für den kovalent gebundenen, symmetrisierten  $C_5H_5$ -Liganden (Sym.  $C_{5v}$ ) typische IR-Absorptionen bei 1404, 1096, 996, 814 und 791  $cm^{-1}$ . Dem  $\pi$ -gebundenen unverzerrten Benzolliganden (Sym.  $C_{6v}$ ) sind Banden bei 1404, 977, 950, 838 und 761  $cm^{-1}$  zuzuordnen. Der Paramagnetismus (1,68 B. M.) [3] entspricht dem Wert für ein ungepaartes Elektron. Das in der isoelektronischen Reihe zwischen  $(C_5H_5)_2MoH_2$  [4] und  $(C_6H_6)_2Mo$  [5] denkbare Bindeglied  $C_5H_5(C_6H_6)MoH$  wurde nicht beobachtet.

Eingegangen am 5. Dezember 1963 [Z 627]

- [1] E. O. Fischer u. F. J. Kohl, Z. Naturforsch. 18b, 504 (1963).  
 [2] J. Manchot, Dissertation, TH München 1963; E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).  
 [3] Messungen von K. Schwarzhaus.  
 [4] M. L. H. Green, C. N. Street u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 14b, 738 (1959); E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 (1960).  
 [5] E. O. Fischer u. H. O. Stahl, Chem. Ber. 89, 1805 (1956).

## Neues Darstellungsverfahren für Trialkylarsine und -stibine

Von Dr. W. Stamm und A. Breindel, M. S.

Forschungszentrum der Stauffer Chemical Company, Chauncey, N.Y., USA

Bekannte Darstellungsverfahren für Trialkylarsine und -stibine sind die Alkylierung von Arsen- bzw. Antimonhalogeniden mit Grignard-Verbindungen, Zink- [1] und Aluminiumalkylen [2]. Wir konnten  $AsR_3$  und  $SbR_3$  aus  $As_2O_3$  bzw.  $Sb_2O_3$  mit Aluminiumalkylen in teilweise guten Ausbeuten gewinnen [3].

Feingepulvertes  $As_2O_3$  oder  $Sb_2O_3$  wird vorteilhaft z. B. in Hexan dispergiert, dann langsam mit dem Aluminiumalkyl versetzt und 1 bis 2 Std. bei 60 °C gehalten. Trialkylarsine und -stibine werden durch Hochvakuumdestillation aus dem Gleichgewicht entfernt.



Um voll-alkylierte Arsine und Stibine in befriedigenden Ausbeuten zu erhalten, muß ein Überschuß von Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Die Ausbeuten an  $MR_3$  fallen in den Reihen

$M = Sb > As > Bi$  und

$R = C_2H_5- > n-C_4H_9- > i-C_4H_9- > i-C_6H_{13}-$

wie aus den folgenden Beispielen, in denen ein Molverhältnis  $AlR_3:M_2O_3$  wie 3:1 eingesetzt wurde, ersichtlich ist:  $(C_2H_5)_3Sb$  (89 %),  $(n-C_4H_9)_3Sb$  (87 %),  $(i-C_4H_9)_3Sb$  (71 %),  $(i-C_6H_{13})_3Sb$  (62 %),  $(C_2H_5)_3As$  (72 %),  $(i-C_4H_9)_3As$  (32 %),  $(n-C_4H_9)_3Bi$  (6 %).

Bei der Alkylierung von  $As_2O_3$  mit höheren Aluminiumalkylen ( $R \geq C_4$ ) wurden Dialkylarsin-oxyde als Hauptprodukte abdestilliert, welche z.T. noch nicht beschrieben sind,

z. B.  $[(i-C_4H_9)_2As]_2O$  (62 %;  $Kp = 68-70^\circ C/0,05$  Torr). Das Di-isobutyl-arsinoxyd wurde zur ebenfalls neuen Diisobutyl-arsinsäure,  $(i-C_4H_9)_2AsOOH$  ( $Fp = 135^\circ C$ ), oxydiert.

Eingegangen am 18. November 1963 [Z 626]

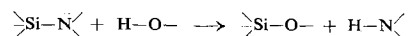
- [1] E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metall-organischen Verbindungen. Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin 1937.  
 [2] Dt. Pat.-Anm. K 20071 IVb/12o (5. April 1956) Kali-Chemie, Erf.: H. Jenkner.  
 [3] Dt. Pat.-Anm. 19923 IVb/12o (16. Nov. 1961), Stauffer Chemical Company, Erf.: W. Stamm u. A. Breindel (noch unveröffentlicht).

## Überführung von Si—O- in Si—N-Bindungen [1]

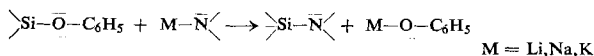
Von Prof. Dr. U. Wannagat, Dr. P. Geymayer und Dipl.-Ing. G. Schreiner

Institut für Anorganische Chemie der TH Graz (Österreich)

Silicium-Stickstoff-Verbindungen gelten – bisweilen zu unrecht – als wasserempfindlich; sie werden von Alkoholen und besonders von Säuren allgemein in Silicium-Sauerstoff-Verbindungen übergeführt:



Wir fanden eine Umkehrung dieses Prinzips, wenn Phenoxy-silane mit Alkalimetall-Derivaten von Aminen behandelt werden:



Man erhitzt die Komponenten in stöchiometrischen Mengen in 400–500 ml Petroläther oder auch in Benzol bei molaren Ansätzen 2–3 Std. bis zum Sieden, filtriert dann die quantitativ anfallenden Phenolate des Na oder K ab ( $LiOC_6H_5$  wird vorteilhaft mit  $(CH_3)_3SiCl$  in  $LiCl$  und  $(CH_3)_3SiOC_6H_5$  übergeführt) und erhält nach fraktionierter Destillation die  $SiN$ -Verbindungen in über 75 % Ausbeute.

$LiN(C_2H_5)_2$ ,  $NaN[Si(CH_3)_3]_2$  oder  $KN(C_6H_5)_2$  vermögen dabei jeweils nur eine Phenoxygruppe pro Si-Atom abzuspalten; für  $NaNH_2$  gilt diese Einschränkung nicht.

Eine Auswahl bisher unbekannter  $SiN$ -Verbindungen, die nach dem Verfahren hergestellt werden konnten, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Si—N-Verbindungen aus Phenoxy-silanen und (substituierten) Alkaliamiden

Ausgangskomponenten $R = CH_3$ ; $R' = C_2H_5$ ; $R'' = n-C_3H_7$		Si—N-Verbindungen	Kp[ °C/ Torr]
$R_2Si(OC_6H_5)_2$	$LiNR''_2$	$R_2(C_6H_5O)SiNR''_2$	95-97/1
$RSi(OC_6H_5)_3$	$KN(C_6H_5)_2$	$R(C_6H_5O)_2SiN(C_6H_5)_2$	162/2
$R_2Si(OC_6H_5)NR'_2$	$NaNH_2$	$R_2Si(NH_2)NR'_2$	38-39/13
$R_2Si(OC_6H_5)NHR'$	$NaNH_2$	$[R_2(R'NH)Si]_2NH$	46-48/1
$[R_2(C_6H_5O)Si]_2NH$	$LiNR'_2$	$R'_2NR_2SiNHSiR_2OC_6H_5$	98-99/2
$R_2Si(OC_6H_5)_2$	$NaN(SiR_3)_2$	$(R_3Si)_2NSiR_2OC_6H_5$	103/1

Eingegangen am 16. Dezember 1963 [Z 629]

[1] 36. Mitt. über Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 31. Mitt.: H. Bürger u. U. Wannagat, Mh. Chem. 94, 761 (1963); 32.–35. Mitt. Mh. Chem. (im Druck).