

Westdeutsche Chemiedozenten-Tagung

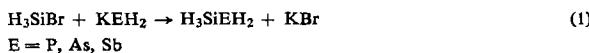
vom 27. bis 30. April 1964 in Freiburg/Br.

Aus den Vorträgen:

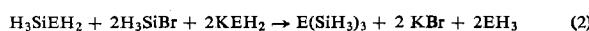
Reaktionen metallsubstituierter Hydride mit Halogen-silanen

E. Amberger (Vortr.), H. D. Boeters und Maria-Regina Kula, München

Bei der Umsetzung von Silylbromid mit Kaliumdihydrogen-phosphid, -arsenid oder -antimonid in Dimethyläther bilden sich beim Schmelzpunkt des Äthers (-138°C) die erwarteten Monosilyl-Derivate des Phosphans, Arsans bzw. Stibans nach Gleichung (1).



Bei höheren Temperaturen bilden sich Trisilylphosphan und Phosphan oder Trisilylarsan und Arsan [Gl. (2)]:



Silylstiban, H_3SiSbH_2 , dagegen bildet bei höheren Temperaturen nicht nach Gleichung (2) Trisilylstiban, sondern dismutiert zu Silan, polymerem Antimonhydrid und Wasserstoff.

Der Primärschritt zum Trisilyl-Derivat ist nicht eine Art α -Eliminierung am Silylbromid mit anschließender elektrophiler Addition des SiH_2 an Phosphordihydrid-Anionen, sondern eine nucleophile Substitution von PH_2 oder AsH_2 am Silicium. Daran schließt sich eine Säure-Base-Reaktion des gebildeten monosubstituierten Produkts mit Kaliumdihydrogenphosphid oder -arsenid an; sie führt zu den Trisilyl-Derivaten. Ähnliche Säure-Base-Reaktionen beobachtet man bei Synthesen höherer Siliciumwasserstoffe durch Umsetzung von Kaliumsilyl mit Siliciumhalogeniden. Trisilylstiban konnte durch Umsetzen von Silylbromid mit fein verteilt Trikaliumantimonid gewonnen werden. Die Darstellung des isologen Trisilylmethans, $\text{HC}(\text{SiH}_3)_3$, gelang durch Hydrieren von $\text{HC}(\text{SiCl}_3)_3$.

Neue Synthese des Triose-Reduktons

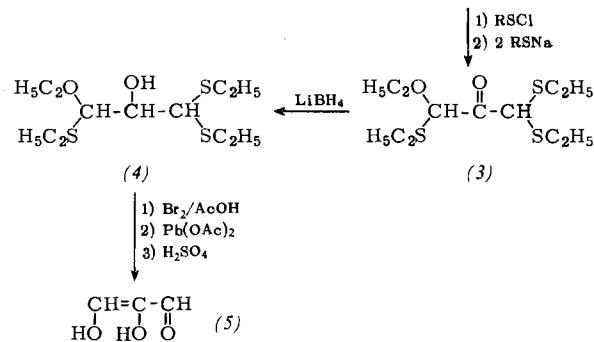
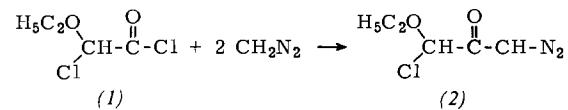
H. Baganz, Berlin

Aus 1-Chlor-1-äthoxyacetylchlorid (1) [1] lässt sich fast quantitativ mit Diazomethan das Diazoketon (2) darstellen. (2) ist äußerst reaktionsfähig und reagiert schon ohne Erwärmen mit Carbonsäuren zu Ketolestern und mit Alkoholen ohne BF_3 -Katalyse zu den Ketoläthern. Die Diazogruppe in (2) wurde analog zu den Arbeiten von Weygand und Bestmann [2] in eine Carbonylfunktion umgewandelt und so das Mesoxalaldehyd-Derivat (3) in 36-proz. Ausbeute erhalten. Nach Reduktion von (3) mit LiBH_4 zum Tartronodialdehyd-Derivat (4) und anschließender Mercaptal-Spaltung wurde über das Bleisalz Triose-Redukton (5) in 47-proz. Ausbeute, als o-Nitroanil in 12-proz. Ausbeute erhalten.

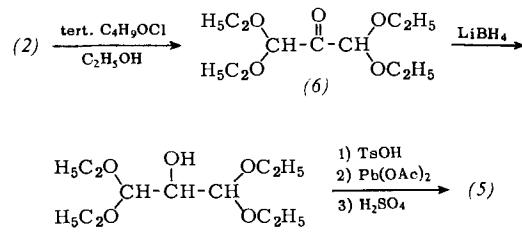
Auf anderem Weg gelang es, (2) mit tert. Butylhypochlorit in Gegenwart von Äthanol in das Mesoxaladerivat (6) (52 %)

[1] H. Baganz u. L. Domaschke, Chem. Ber. 92, 3170 (1959).

[2] F. Weygand u. H. J. Bestmann, Z. Naturforsch. 106, 296 (1955); Chem. Ber. 90, 1230 (1957).



umzuwandeln. Nach Reduktion von (6) mit LiBH_4 zu (7) wurde über das Bleisalz (5) in 64-proz. Ausbeute erhalten. Auf gleichem Weg entsteht aus Diazoaceton das Methylglyoxal in der Acetalform in 70-proz. Ausbeute. Damit ist eine

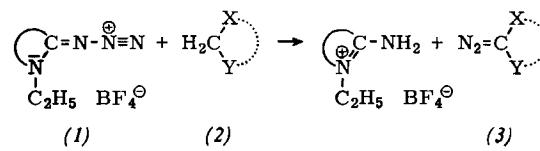


neue präparative Methode zur Synthese von α -Ketoaldehyden gefunden worden, die sicher auch auf andere Verbindungs-klassen anwendbar ist.

Einführung der Diazogruppe in reaktive Methylen-Verbindungen durch Azidiniumsalze

H. Balli (Vortr.), Marburg/Lahn und V. Müller, Karlsruhe

Aus Azidiniumsalzen (1) [3] kann man mit reaktiven Methylen-Verbindungen (2) Diazo-Verbindungen des Typs (3) präparativ einfach darstellen. Der Anwendungsbereich der



Synthese wurde bisher überwiegend durch Reaktion von 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat mit C-H-aciden Verbindungen (2) geprüft, die als aktivierende Gruppen $(\text{X}, \text{Y}) > \text{CO}, > \text{C}=\text{C}<, -\text{CN}$ und $> \text{C}=\text{N}-$ in meist ring-

[3] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).