

einem Additionsprodukt von Acetonitril an Aluminiumrhodanid. Beim Eintragen des Gemisches in Acetonitril löst es sich, und es bildet sich erneut der Komplex (3).

Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 751]

[1] O. Schmitz-DuMont u. B. Ross, Angew. Chem. 76, 304 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 315 (1964).

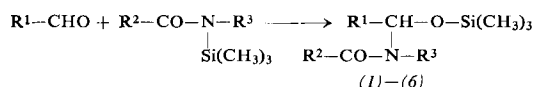
Addition von N-silylierten sekundären Carbonsäureamiden an Aldehyde [1]

Von Prof. Dr. L. Birkofer und Dipl.-Chem. H. Dickopp

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

N-Silylierte sekundäre Carbonsäureamide, wie N-Trimethylsilyl-N-methylformamid, -N-methylacetamid oder -2-pyrrolidon reagieren ohne Zusatz eines Katalysators mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden in 80 bis 90-proz. Ausbeute zu N-Alkyl-N-(α -trimethylsiloxy)-alkylcarbonsäureamiden (1) bis (6). Aus freien sekundären Amiden ist die Darstellung von N-Methylol-Verbindungen unseres Wissens bisher nur mit Formaldehyd gelungen [2].

N-Trimethylsilyl-N-methylformamid reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Aldehyden unter Wärmeentwicklung, während sich die übrigen Silylamide erst beim Erhitzen umsetzen. Die Produkte (1) bis (6) lassen sich durch Vakuum-Destillation reinigen. Sie sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur gegen Wasser und Alkohol ziemlich unempfindlich sind. In Gegenwart von H^+ -Ionen hydrolysierten sie jedoch, und die intermediär auftretende Hydroxylverbindung zerfällt zu Amid und Aldehyd.



	R ¹	R ²	R ³	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰
(1)	C ₆ H ₅ –	H–	CH ₃ –	156–157/12	1,4973
(2)	C ₆ H ₅ –	CH ₃ –	CH ₃ –	154,8–155/12	1,4941
(3)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ –	CH ₃ –	CH ₃ –	125–126/0,02	1,5012
(4)	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –	H–	CH ₃ –	109,8–110/12	1,4357
(5)	CH ₃ –CH ₂ –	CH ₃ –	CH ₃ –	97,8–98/12	1,4324
(6)	C ₆ H ₅ –	–(CH ₂) ₃ –	CH ₃ –	174,5–175,5/12	1,5056

Die Strukturen von (1) bis (6) wurden durch Analyse, NMR- und IR-Spektren bewiesen.

Als Bildungsmechanismus ist eine Si–N-Addition an die Carbonyl-Doppelbindung anzunehmen, wobei die mögliche Beanspruchung von Silicium-3d-Orbitalen durch ein Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs die Bildung eines cyclischen Übergangszustandes erwarten läßt. Die Reaktion scheint verallgemeinerungsfähig zu sein. So ergeben N-Trimethylsilyl-N-alkylcarbonsäureamide mit Epoxyden in Gegenwart eines basischen Katalysators N-Alkyl-N-(β -trimethylsiloxy)-alkylcarbonsäureamide.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 750]

[1] 26. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; 25. Mitteilung: L. Birkofer, A. Ritter u. F. Bentz, Chem. Ber., im Druck.

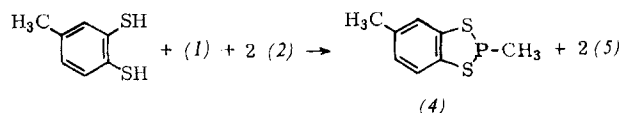
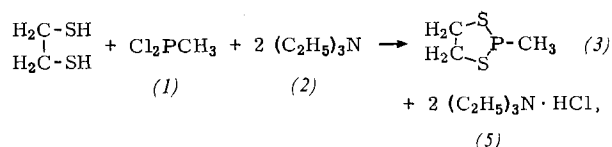
[2] H. Böhme, A. Dick u. G. Driesen, Chem. Ber. 94, 1879 (1961).

Kondensation von Methylchlorphosphin mit Dithiolen

Von Dr. M. Wieber, Dipl.-Chem. J. Otto und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

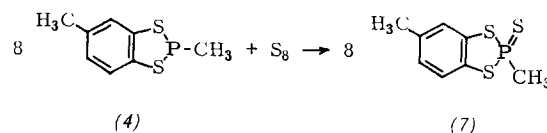
Methylchlorphosphin (1) reagiert in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Triäthylamin (2) mit Dithioglykol oder Toluol-3,4-dithiol in sehr guten Ausbeuten unter Bildung von 2-Methyl-1,3,2-dithiaphospholan (3) bzw. von 2-Methyl-4,5-



benzo-7-methyl-1,3,2-dithiaphospholan (4) und Triäthylammoniumhydrochlorid (5).

Aus Propan-1,3-dithiol entsteht entsprechend, aber nur in mäßiger Ausbeute ($\sim 30\%$, der Rest liegt als höherpolymere Verbindung gleicher Zusammensetzung vor) der Sechsring 2-Methyl-1,3,2-dithiaphosphan (6).

(3), (Fp = -5°C , Kp = $90^\circ\text{C}/5$ Torr), (4), (Kp = $110-114^\circ\text{C}/2$ Torr) und (6), (Kp = $102^\circ\text{C}/5$ Torr) sind unzersetzt destillierbare, übelriechende farblose Öle, die gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind und von Wasser leicht hydrolysiert werden. Als nucleophile Agentien bauen sie leicht Schwefel und Selen ab unter Bildung cyclischer Ester der Methyltrithiophosphonsäure bzw. Methylthioselenophosphonsäure, z. B.:



So entsteht aus (3) und S 2-Sulfo-2-methyl-1,3,2-dithiophospholan (Fp = 74°C , Kp = $132-134^\circ\text{C}/2$ Torr), aus (3) und Se das entsprechende Seleno-phospholan (Fp = 68°C , Kp = $148^\circ\text{C}/2$ Torr), (4) und S oder Se das Sulfo-phospholan (7) bzw. Selenophospholan (beide nicht unzersetzt destillierbar) und aus (6) mit S das entsprechende Sulfo-phosphan (Fp = 121°C).

Der Versuch, (3) durch Sauerstoff zum Dithiophosphonsäureester zu oxydieren, gelang bei Raumtemperatur nicht; beim Erwärmen trat eine heftige Explosion ein.

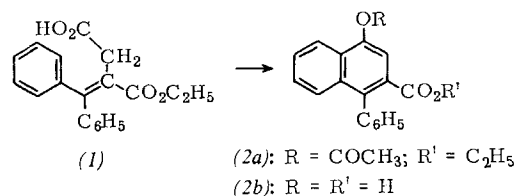
Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 753]

Synthese von Fluoranthenderivaten aus Diphenylen-itaconsäurehalbestern

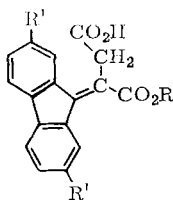
Von Prof. Dr. A. Sieglitz und Dipl.-Chem. P. Böhme

Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe und Kunststoffe, Technische Hochschule München

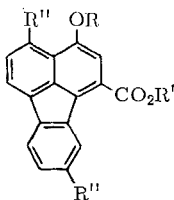
Vor längerer Zeit hat Borsche [1] durch Ringschluß des nach Stobbe [2] aus Benzophenon zugänglichen Halbesters (1) der 3,3-Diphenyl-itaconsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat den Ester (2a) und daraus 1-Hydroxy-4-phenyl-naphthalin-3-carbonsäure (2b) erhalten. Nach diesem Verfahren lassen sich zahlreiche Abkömmlinge von (2b) darstellen.



Ähnlich sollte aus Fluorenon über den Halbester (3a) der Diphenylen-itaconsäure (3b) 3-Hydroxy-fluoranthren-1-carbonsäure (4a) [3] zugänglich sein. Jedoch gelang es Campbell



- (3a): R = C₂H₅; R' = H
 (3b): R = H; R' = H
 (3c): R = C₂H₅; R' = Cl
 (3d): R = H; R' = Cl



- (4a): R = R' = R'' = H
 (4b): R = COCH₃; R' = C₂H₅; R'' = Cl
 (4c): R = R' = H; R'' = Cl

und Fairful [4] weder bei Umsetzung von (3a) mit Acetanhydrid/Natriumacetat noch bei Behandeln von (3b) mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol oder mit konzentrierter Schwefelsäure, den Fluoranthenring zu schließen. Beim Kochen des Halbesters (3a) mit Acetanhydrid/Eisessig/Zinkchlorid entsteht nur das Anhydrid von (3b).

Wir fanden, daß bei Umsetzung von (3a) mit Acetanhydrid und Aluminiumchlorid ein noch nicht näher definiertes Zwischenprodukt entsteht, das mit Alkali in guter Ausbeute (4a) ergibt. Halogen-Derivate von (3a) schließen den Ring schon mit Acetanhydrid/Essigsäure/Zinkchlorid. So entsteht beispielsweise aus dem nach Stobbe aus 2.7-Dichlorfluorenol zugänglichen Halbester (3c) neben dem Anhydrid der Dicarbonsäure (3d) das Zwischenprodukt (4b) und daraus die von uns bereits auf anderem Wege erhaltene [3] 4.9-Dichlor-3-hydroxyfluoranthen-1-carbonsäure (4c).

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 756]

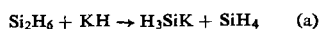
- [1] W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 (1936).
 [2] H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. 308, 67 (1899).
 [3] A. Sieglitz, H. Tröster u. P. Böhme, Chem. Ber. 95, 3013 (1962).
 [4] N. Campbell u. A. E. S. Fairful, J. chem. Soc. (London) 1949, 1102.

Eine neue Synthese des Germysilans

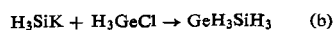
Von Dr. R. Varma und Dr. A. P. Cox

Mallinckrodt Chemical Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass. (USA)

Bisher ist Silylkalium, H₃SiK [1], nur sehr begrenzt für anorganische Synthesen verwendet worden. Silylkalium wird nach Gl. (a) aus Disilan mit einem geringen KH-Überschuß in 1.2-Dimethoxyäthan bei Raumtemperatur hergestellt. (Reaktionsdauer: 24 Std.).



Nach Entfernen flüchtiger Reaktionsprodukte (hauptsächlich Monosilan, etwas Wasserstoff sowie wenig Disilan und 1.2-Dimethoxyäthan) wurde Germysilchlorid, H₃GeCl, im Überschuß eindestilliert, welches 15 min bei Raumtemperatur gemäß Gl. (b) auf H₃SiK einwirkte.



Das Germysilan wurde durch Tieftemperatur-Fraktionierung (~ -115 °C) von Si₂H₆ und Ge₂H₆ befreit. Ausbeute an reinem GeH₃SiH₃: ≈ 20 %. Die IR- und Massenspektren stimmen mit den Spektren von Spanier und MacDiarmid [2] für GeH₃SiH₃ überein. Auf Grund des Mikrowellenspektrums konnte die Bildung des Moleküls eindeutig nachgewiesen werden [3].

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 757]

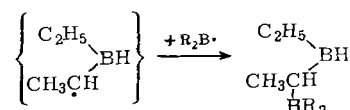
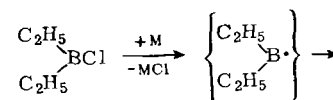
- [1] M. A. Ring u. D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. 83, 802 (1961).
 [2] E. J. Spanier u. MacDiarmid, Inorg. Chem. 2, 215 (1963).
 [3] R. Varma u. A. P. Cox, unveröffentlicht.

Stabile freie Radikale mit BN- und AlN-Bindungen

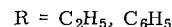
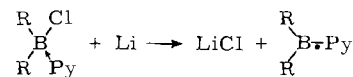
Von Dr. R. Köster, Dr. G. Benedikt und Dr. H. W. Schrötter

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Enthalogenierung von Alkylchlorboranen (z.B. R₂BCl, RBCl₂, B-Chlorborolanen) mit Alkalimetallen (z.B. K/Na-Legierung) erhält man Verbindungen mit BH-Bindungen (z.B. 1-Diäthylborylalkyldiborane, 2-Borolanylborelane [1]), die sich aus den zunächst entstehenden, äußerst instabilen Bor-Radikalen infolge Wasserstoff-Wanderung und anschließender Kombination (z.B. mit einem Bor-Radikal) bilden; z.B.



Man kann die radikalischen Zwischenprodukte in Form stabiler Verbindungen abfangen, wenn man in Gegenwart einer geeigneten Base (z.B. Pyridin, Chinolin, Isochinolin) enthalogeniert. In hoher Ausbeute bilden sich aus den Anlagerungsverbindungen sehr intensiv farbige freie Radikale. In geeigneten Lösungsmitteln (z.B. Diäthyläther, Tetrahydrofuran) hat sich Lithium bei der Enthalogenierung besonders bewährt.



Das Diäthylboryl-pyridin-Radikal ist in ätherischer Lösung dunkelgrün. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur scheidet sich die Verbindung als dunkelblauer Niederschlag ab. Ein starkes ESR-Signal (g = 2,003) wird sowohl in Lösung (z.B. in Diäthyläther) als auch in festem Zustand beobachtet. Bei geringer Konzentration der Verbindung (etwa 10⁻³ Mol/l) hat das Signal (Gesamtbreite ca. 28 Gauß) Hyperfeinstruktur (ca. 50 Linien), die jedoch auch bei weiterer Verdünnung sowie beim Abkühlen auf etwa -70 °C nicht vollständig aufgelöst werden konnte.

Bei Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Atomkernen des Pyridinrings allein wären theoretisch 54 Linien zu erwarten, die bei der erreichten Auflösung (kleinster Linienabstand ca. 0,3 Gauß) infolge von Überlappungen sicher nicht alle beobachtet werden können. Das ungepaarte Elektron dürfte daher auch mit dem Borkern (Kernspin 3/2 für ¹¹B) in Wechselwirkung stehen, wodurch sich die Zahl der Hyperfeinstruktur-Linien auf 216 erhöht.

Das Diäthylboryl-chinolin-Radikal (g = 2,003) ist gelb, während die entsprechende Verbindung mit Isochinolin (darstellbar ebenfalls durch Reduktion mit Lithium in Tetrahydrofuran) rot ist. Das mit dem Triphenylmethyl-Radikal isoelektronische, in Tetrahydrofuran tiefblaue bis violette