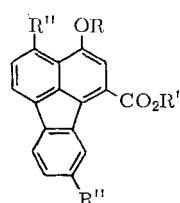


(3a): R = C₂H₅; R' = H

(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-Dichlorfluorenon 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 Germysilan

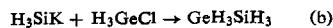
Von Dr. R. Varma und Dr. A. P. Cox

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 Germylchlorid, H₃GeCl, im Überschuß eindestilliert, welches 15 min bei Raumtemperatur gemäß Gl. (b) auf H₃SiK einwirke.



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).

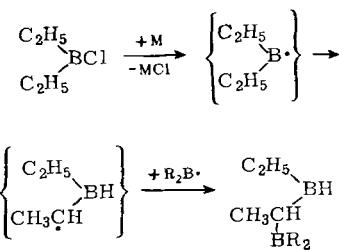
[3] R. Varma u. A. P. Cox, unveröffentlicht.

Stabile freie Radikale mit BN- und AlN-Bindungen

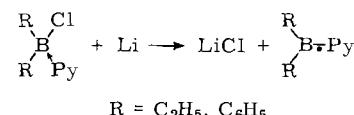
Von Dr. R. Köster, Dr. G. Benedikt und Dr. H. W. Schrötter

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-Borolanylborolane [1]), die sich aus den zunächst entstehenden, äußerst instabilen Bor-Radikal enfolge 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 mehrtagigem 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.

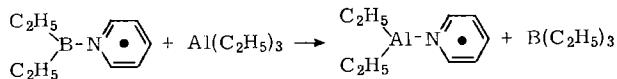
Bei Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Atomkernen des Pyridinrings allein wären theoretisch 54 Linien zu erwarten, die bei der erreichten Auflösung (kleinsten Linienabstand ca. 0,3 Gauß) infolge von Überlappungen sicher nicht alle beobachtet werden können. Das ungepaarte Elektron dürfte 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

Diphenylboryl-pyridin-Radikal (nicht aufgelöstes ESR-Signal mit $g = 2,003$) lässt sich in 86-proz. Ausbeute in fester Form darstellen. Kryoskopisch (in Benzol) wurde etwa das 1,1-fache des einfachen Formelgewichts gefunden.

Mit Triphenylmethyl reagieren die BN-Radikale unter Entfärbung. Gegenüber Sauerstoff sind die Verbindungen äußerst empfindlich.

Auch die entsprechenden AlN-Radikale bilden sich bei der Enthalogenierung. Aus dem Diäthylaluminiumchlorid-pyridinat erhält man mit Lithium in Äther bei 0°C eine rot-violette Verbindung (ESR-Signal mit $g = 2,003$). Die AlN-Verbindung lässt sich auch durch Austausch aus der entsprechenden Borverbindung mit Aluminiumtrialkyl darstellen.



Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 754]

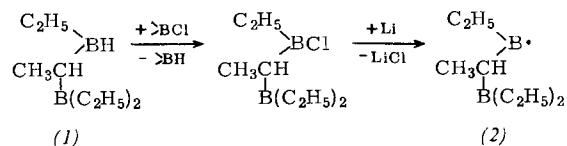
[1] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 75, 346 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 219 (1963).

Zur Bildung organischer Carborane

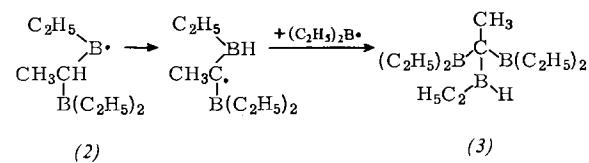
Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

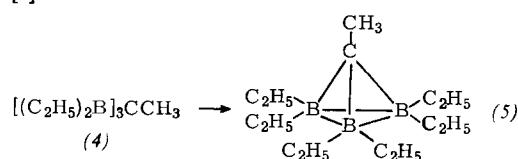
Die aus Alkylchlorboranen über Radikale [1] entstehenden BH-Verbindungen (1) lassen sich nach H/Cl-Austausch [2] mit Lithium (z. B. in Tetrahydrofuran) weiter enthalogenieren; z. B. nach



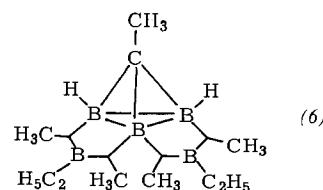
Infolge Wanderung des α -Wasserstoffs des Äthylidenrestes ans Bor entstehen aus (2) C-Radikale, aus denen durch Kombination mit einem B-Radikal Tris(äthylboryl)alkane (3) gebildet werden können.



Aus diesen sowie aus dem durch H/R-Austausch [2] entstehenden homologen 1.1.1-Tris(diäthylboryl)äthan (4) erhält man organische Borverbindungen mit Carboranstruktur (5).



Im Reaktionsgemisch konnte unter anderen eine Verbindung (6) mit der Summenformel [4] $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$ massenspektrometrisch [5] einwandfrei nachgewiesen werden. Auf Grund der Darstellung, der infrarotspektroskopischen Befunde sowie der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse (3 Signale bei $\delta = -3,4; -9,2$ und $-25,4$ [ppm] bezogen auf $\delta = 0$ für ^{11}B im $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$) und chemischer Abbaumethoden (BH-Gehalt durch Alkoholyse, Reaktion mit Äthylen, Umlkylierung mit Aluminiumtrialkyl und anschließende Deu-

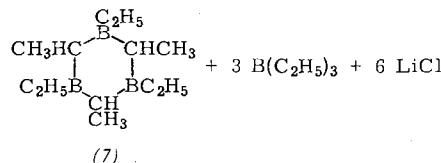
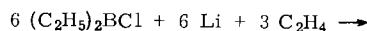


terolyse $\rightarrow \text{D}_3\text{CCH}_3, \text{D}_2\text{CHCH}_3$ neben DCH_2CH_3) ergibt sich für die Verbindung die Struktur (6).

Verbindungen mit vier und mit sechs Bor-Atomen sind in den Mischungen ebenfalls enthalten.

Darstellung von $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$ (6): 200 g Diäthylchlorboran werden unter Eiskühlung zu 13,8 g Lithium (Schnitzel) in 300 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach Verbrauch des Metalls wird vom LiCl abfiltriert; Lösungsmittel sowie Triäthylboran werden unter verminderter Druck (15 Torr) abgezogen. Bei der anschließenden Destillation erhält man 50,5 g ($K_p = 30-100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) farblose Flüssigkeit neben 15,7 g nicht destillierbarem viscosem Rückstand. Beim Fraktionieren lassen sich 14 g ($K_p = 40-60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) gewinnen, die vorwiegend aus $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$ (intensive Absorptionsbande mit $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{BH}) = 2570 \text{ cm}^{-1}$) bestehen (gefundene Massengruppen bei der massenspektrometrischen Analyse: 252–254, 224–226, 117–119). Eine zweite Fraktion (9 g, $K_p = 60-85^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) enthält neben wenig $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$ Borverbindungen mit höherem Molekulargewicht (gefundene Massengruppen nach massenspektrometrischer Analyse: 318–321, 303–308, 291–294, 263–266).

Fängt man die bei der Enthalogenierung (von z. B. Diäthylchlorboran mit Lithium) sich bildenden BH-Verbindungen mit Äthylen als Äthylborane ab (Hydroborierung), so bilden sich keine CCH_3 -Gruppen. Die bororganischen Verbindungen enthalten dann neben Äthylgruppen nur Äthylidenreste. Als Hauptprodukt (über 50 %) entsteht 1.3.5-Triäthyl-2.4.6-trimethyl-1.3.5.-triboracyclohexan (7) ($K_p = 70-71^\circ\text{C}/0,01$ Torr).



Das ^{11}B -Kernresonanzspektrum dieser Verbindung hat nur ein breites Signal (Linienbreite: ca. 37 ppm) mit $\delta = -99,8$ ppm. Die Lage entspricht somit dem ^{11}B -Signal der Trialkylborane sowie denen der bisher bekannten organischen Bor-Heterocyclen.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 755]

[1] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 76, 649 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1677.

[4] Die Summenformel erhielt man durch Massenbestimmung in einem hochauflösenden Massenspektrometer.

[5] D. Henneberg, Vortrag auf dem Symposium „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“, Eindhoven, Mai 1964; erscheint in Z. analyt. Chem.

Äquilibrierung cyclischer Silazane und Isolierung eines linearen Polysilazans

Von Dr. G. Redl und Prof. Dr. E. G. Rochow

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass. (USA)

Hexamethyl-cyclotrisilazan (1) und Octamethyl-cyclotetrasilazan (2) bilden beim Erhitzen mit Ammoniumhalogeniden [1] unter NH_3 -Entwicklung ein vernetztes Polymer, das tertiäre N-Atome enthält. Um die Kinetik dieser Reaktion zu untersuchen, wollten wir die Geschwindigkeit der NH_3 -Ent-