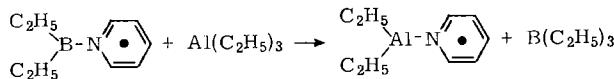


Diphenylboryl-pyridin-Radikal (nicht aufgelöstes ESR-Signal mit  $g = 2,003$ ) lässt sich in 86-proz. Ausbeute in fester Form darstellen. Kryoskopisch (in Benzol) wurde etwa das 1,1-fache des einfachen Formelgewichts gefunden.

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  $0^\circ\text{C}$  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]

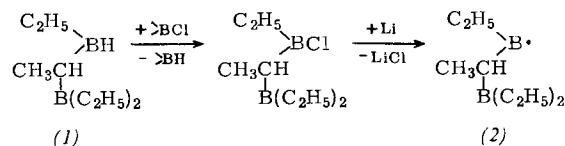
[1] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 75, 346 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 219 (1963).

## Zur Bildung organischer Carborane

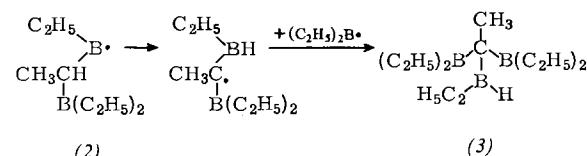
Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

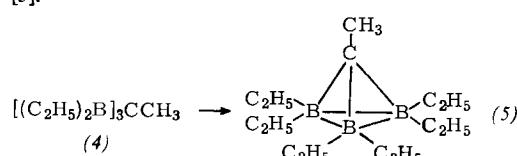
Die aus Alkylchlorboranen über Radikale [1] entstehenden BH-Verbindungen (1) lassen sich nach H/Cl-Austausch [2] mit Lithium (z. B. in Tetrahydrofuran) weiter enthalogenieren; z. B. nach



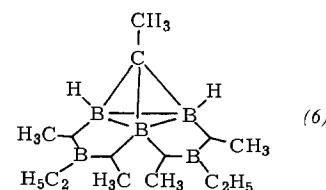
Infolge Wanderung des  $\alpha$ -Wasserstoffs des Äthylidenrestes ans Bor entstehen aus (2) C-Radikale, aus denen durch Kombination mit einem B-Radikal Tris(äthylboryl)alkane (3) gebildet werden können.



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  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse (3 Signale bei  $\delta = -3,4; -9,2$  und  $-25,4$  [ppm] bezogen auf  $\delta = 0$  für  $^{11}\text{B}$  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-

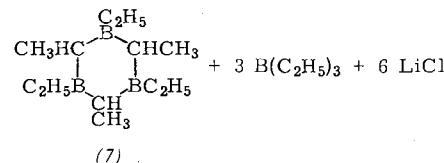
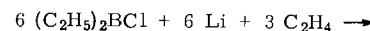


terolyse  $\rightarrow \text{D}_3\text{CCH}_3, \text{D}_2\text{CHCH}_3$  neben  $\text{DCH}_2\text{CH}_3$ ) ergibt sich für die Verbindung die Struktur (6).

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  $\text{LiCl}$  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  $\text{CCH}_3$ -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  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum dieser Verbindung hat nur ein breites Signal (Linienbreite: ca. 37 ppm) mit  $\delta = -99,8$  ppm. Die Lage entspricht somit dem  $^{11}\text{B}$ -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

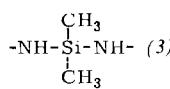
Von Dr. G. Redl und Prof. Dr. E. G. Rochow

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

Hexamethyl-cyclotrisilazan (1) und Octamethyl-cyclotetrasilazan (2) bilden beim Erhitzen mit Ammoniumhalogeniden [1] unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung ein vernetztes Polymer, das tertiäre N-Atome enthält. Um die Kinetik dieser Reaktion zu untersuchen, wollten wir die Geschwindigkeit der  $\text{NH}_3$ -Ent-

wicklung volumetrisch im geschlossenen System bestimmen. Unter diesen Bedingungen wird jedoch kaum Ammoniak freigesetzt, und das entstehende Polymer ist weniger vernetzt als das im offenen System gebildete.

Der Vernetzungsgrad wurde aus den NMR-Spektren ermittelt. Die Spektren der cyclischen Silazane (1) und (2) haben ein Signal bei  $\delta = 0,06$  ppm, das den Methylprotonen zuzuordnen ist. Das Signal des Azoprotons ist äußerst breit und kaum zu sehen. Die Spektren der vernetzten Polymeren enthalten mehrere Signale, da sich die Methylprotonen in unterschiedlichen Umgebungen befinden. Das Signal bei  $\delta = 0,09$  ppm ist den Protonen von Methylgruppen zuzuordnen, die sich an einem zwischen zwei sekundären N-Atomen stehenden Si-Atom befinden (3). Im Spektrum eines vollkommen linearen Polysilazans sollte nur dieses Signal auftreten.



Erhitzt man (1) mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  80 Std. auf  $130-140^\circ\text{C}$  unter einem  $\text{NH}_3$ -Druck von 4 atm, so entsteht ein Gleichgewichtsgemisch, das 55 % (1) und 20 % (2) enthielt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Stoffe hinterbleiben 20 % eines viscosen Rückstands, der sich als lineares Polysilazan mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 1200 erwies.

Das NMR-Spektrum des Polymeren enthielt ein einziges  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $\delta = 0,09$  ppm sowie ein breites aber wohldefiniertes NH-Signal bei  $\delta = 0,50$  ppm. Die Signale ließen sich infolge geringfügiger Überlappung nur annäherungsweise integrieren.

Die Fläche des  $\text{CH}_3$ -Signals war 6- bis 6,5-mal so groß wie die des NH-Signals. Die Intensitäten der NH-Streck- und -Knickschwingungsbanden bei  $3399$  und  $1159\text{ cm}^{-1}$  sind im IR-Spektrum des Polymeren so groß wie im IR-Spektrum von (1) [2], was gleichfalls für die Linearität des Polymeren spricht, denn im Spektrum des vernetzten Polysilazans sind beide Intensitäten stark vermindert.

Während sich  $\text{NH}_4\text{Br}$  in flüssigen oder geschmolzenen cyclischen Silazanen bei  $140^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck etwas löst, ist es bei 4 atm  $\text{NH}_3$ -Druck unlöslich. Tatsächlich verläuft die Reaktion bei Abwesenheit von  $\text{NH}_4\text{Br}$  in gleicher Weise wie in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Wird  $\text{NH}_3$  aber durch ein Inertgas (Stickstoff) von gleichem Druck ersetzt, so tritt keine Reaktion auf. Offenbar katalysiert Ammoniak oder ein von ihm abgeleitetes Ion die Reaktion. Wir vermuten, daß der Mechanismus ähnlich der basisch katalysierten Polymerisation cyclischer Siloxane [3] ist. Hier wirkt das  $\text{NH}_2^-$ -Ion als Kettenstarter, während  $\text{NH}_4^+$  die Kette abbrikt. Das lineare Polymer hätte dann die Struktur



Mit  $n = 15,2$  (was einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1200 entspricht) stimmt die berechnete Zusammensetzung des Polymeren mit der analytisch ermittelten gut überein.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 760]

- [1] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 74, 588 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 458 (1962).
- [2] H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 303, 219 (1960).
- [3] W. T. Grubb u. R. T. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. 77, 1405 (1955).

## Supraleitung beim $\text{In}_3\text{SbTe}_2$

Von Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau, Dr. K. Deneke und M. M. van der Meij

Philips Zentrallaboratorium GmbH., Laboratorium Aachen, und Philips Research Laboratories, Eindhoven, Holland

Die ternäre Phase  $\text{In}_3\text{SbTe}_2$  mit NaCl-Struktur [1] ( $a = 6,13\text{ \AA}$ ), die auf dem quasibinären Schnitt  $\text{InTe}-\text{InSb}$  liegt, steht in enger Beziehung zur Hochdruckphase  $\text{InTe}(\text{II})$  [2], die ebenfalls mit NaCl-Struktur kristallisiert [3] ( $a = 6,16\text{ \AA}$ ).

Diese Übereinstimmung kommt auch in den physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck.  $\text{InTe}(\text{II})$  ist ein metallischer Leiter, der bei ca.  $3,45^\circ\text{K}$  supraleitend wird [3, 4]. Wir haben mit Widerstandsmessungen gefunden, daß  $\text{In}_3\text{SbTe}_2$  ebenfalls ein metallischer Leiter mit Übergang zur Supraleitung ist. Der Widerstand nimmt von  $7,2 \cdot 10^{-4}\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  bei Raumtemperatur linear mit der Temperatur ab und beträgt bei  $4,2^\circ\text{K}$   $3,6 \cdot 10^{-4}\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ . Aus dem sehr scharfen Übergang zur Supraleitung ergibt sich eine Sprungtemperatur von  $1,06^\circ\text{K}$ . Die Sprungtemperatur steht innerhalb des Homogenitätsgebietes der Phase  $\text{In}_{1-x}\text{Te}(\text{II})$ , [wobei  $0 < x < 0,18$ ] in Zusammenhang mit der formalen Wertigkeit für Indium [5]. Sie nimmt von ca.  $3,45^\circ\text{K}$  für  $\text{In}_{1,00}\text{Te}$  auf ca.  $1^\circ\text{K}$  auf der tellurreichen Seite ( $\text{In}_{0,82}\text{Te}$ ) ab, während die formale Wertigkeit für Indium von 2,00 auf 2,44 zunimmt. Berücksichtigt man, daß die formale Wertigkeit für Indium im  $\text{In}_3\text{SbTe}_2$  2,33 beträgt, so entspricht auch die Sprungtemperatur der ternären Phase zwangsläufig den Verhältnissen beim  $\text{InTe}(\text{II})$ .

Eingegangen am 10. Juni 1964 [Z 761]

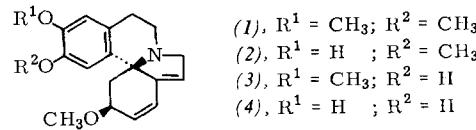
- [1] A. Rabenau u. K. Deneke, Angew. Chem. 74, 659 (1962).
- [2] K. Deneke u. A. Rabenau, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [3] M. D. Banus, R. E. Hanneman, M. Strongin u. K. Gooen, Science (Washington) 142, 662 (1963).
- [4] H. E. Bömmel, A. J. Darnell, W. F. Libby, B. R. Tittmann u. A. J. Yencha, Science (Washington) 141, 714 (1963).
- [5] S. Geller, A. Jayaraman u. G. W. Hull, Jr., Appl. Phys. Letters 4, 35 (1964).

## Totalsynthese des Erysotrins

Von Prof. Dr. A. Mondon und Dipl.-Chem. H. J. Nestler

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die Synthese eines aromatischen Erythrina-Alkaloids ist bisher nicht gelungen, obwohl Verbindungen mit dem Erythrinan-Gerüst schon länger zugänglich sind [1-4]. Uns gelang jetzt die Totalsynthese des Erysotrins (1) [5, 6], das in der



Natur noch nicht gefunden wurde, dem aber als Methylierungsprodukt der Phenolalkaloide Erysodin (2), Erysovin (3) und Erysovin (4) eine Schlüsselstellung zukommt.

