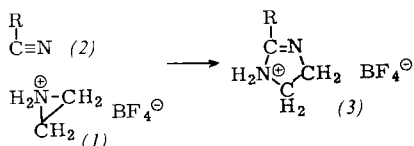


Synthese von Imidazolinen und Imidazolidinen durch Reaktion von Aziridinium-tetrafluoroborat mit Nitrilen und Benzylidenanilin

Von Prof. Dr. E. Pfeil und Dipl.-Chem. U. Harder

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

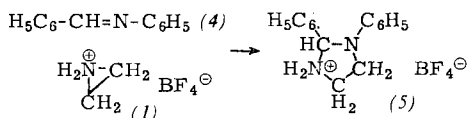
Das aus Aziridin und ätherischer Fluoroborsäure erhaltliche [1] Aziridinium-tetrafluoroborat (1) addiert sich an Nitrile (2) unter Bildung von Δ^2 -Imidazolinium-fluoroboraten (3):



(3), R	Fp [°C]	Ausb. [%]
CH ₃	107	53
C ₆ H ₅	102–103	49
C ₆ H ₅ CH ₂	68	43

Die Verbindung (1) wird mit der doppelten bis dreifachen molaren Menge (2) ein bis zwei Tage auf 100 °C erhitzt. Nach Abdestillieren von überschüssigem (2) im Vakuum setzt Natriummethylat das Imidazolin aus dem Salz (3) in Freiheit. Die Base wird durch Destillation gereinigt.

N-Benzylidenanilin (4) setzt sich mit (1) (Molverhältnis 1:1) in Diglykol-dimethyläther [*] bei 130 °C zu 1,2-Diphenylimidazolidinium-fluoroborat (5) um. Die daraus mit Kaliumhydroxyd freigesetzte Base (Rohausbeute 62%) ist eine recht unbeständige Substanz, die sich mit allen Säuren – schon mit Kohlendioxyd – rasch zersetzt. 1,2-Diphenylimidazolidin kristallisiert außerordentlich schlecht. Das durch Umkristallisieren aus Dekalin erhaltene feinkristalline, gelblich-weiße Produkt sintert zwischen 110 und 120 °C.



Eingegangen am 17. Januar 1964 [Z 935]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] U. Harder, E. Pfeil u. K. F. Zenner, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

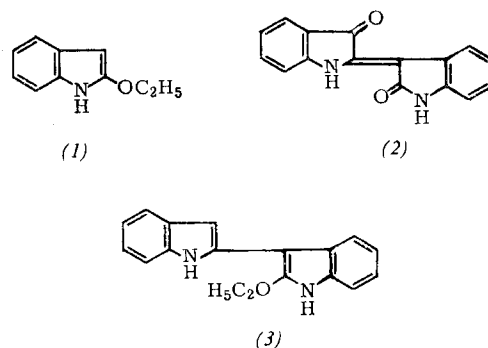
[*] Diglykol-dimethyläther = 2,2'-Dimethoxy-diäthyläther.

Bildung von Indirubin und 2-Äthoxy-3-(indol-2-yl)-indol aus 2-Äthoxyindol

Von Prof. Dr. H. Plieninger, Dr. U. Lerch und Dipl.-Chem. D. Wild

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

2-Äthoxyindol (1) [1] färbt sich im festen oder gelösten Zustand bei Sauerstoffzutritt rotviolett. Nach mehrwöchigem Stehen einer Probe von kristallinem (1) an der Luft kann das unveränderte Ausgangsmaterial mit Äther oder Äthanol extrahiert und der ungelöste Farbstoff aus Eisessig/Äthanol umkristallisiert werden. Er erwies sich nach Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm als Indirubin (2).



Eine ähnliche „Dimerisierung“ beobachtet man, wenn man 2-Äthoxyindol in Dioxan bei 20 °C mit BF₃·Äther umsetzt. Aus dem ausfallenden BF₃-Komplex erhält man mit wässrigem Ammoniak farblores 2-Äthoxy-3-(indol-2-yl)-indol (3), Fp = 152–153 °C. Die Struktur wurde bewiesen durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (2 NH-Absorptionen bei 3440 und 3380 cm⁻¹) und NMR-Spektrum [Signale bei 1,16 τ (NH), 2,1–2,9 τ (Multipl. aromatische Protonen und 1 NH), 3,16 τ (Singulett, β -Proton), 5,86 τ (Quartett) und 8,62 τ (Triplet), Flächenverhältnis 1:9:1:2:3]. Die Verbindung (3) gibt eine tiefblaue Ehrlich-Reaktion und wird an der Luft oxydiert. Aus den Oxydationsprodukten konnte Indirubin (2) isoliert werden.

Der einleitende Schritt beider Reaktionen dürfte in einem elektrophilen Angriff [durch Sauerstoff bei der Autoxydation zu (2) bzw. von BF₃ bei der Bildung von (3)] an C–3 des Äthoxyindolgerüsts bestehen.

Eingegangen am 25. Februar 1965; ergänzt am 30. März 1965 [Z 950]

[1] H. Plieninger u. H. Bauer, Angew. Chem. 73, 433 (1961).

Synthese von Tetrakis-(trifluorphosphin)-platin(0) und -palladium(0) [1]

Von Priv.-Doz. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. K. Baur

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Die reduktive Fluorophosphinierung einfacher Übergangsmetall-Salze hat sich als allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung der den Metallcarbonylen weitgehend analogen Metall-trifluorophosphine erwiesen [1, 2].

Setzt man wasserfreies Platin(II)- und Palladium(II)-chlorid mit Kupferpulver als halogenbindendem Beimetall bei 100 °C mit Trifluorphosphin um (PF₃-Anfangsdruck: 300 atm bei PdCl₂, 100 atm bei PtCl₂), so bilden sich die Tetrakis-(trifluorophosphine) der beiden Platinmetalle mit Ausbeuten von 80 (Pt) bzw. 70–80 % (Pd).

Die flüchtigen, hydrophoben Verbindungen verdienen Beachtung, da flüchtige, tetrakoordinierte Komplexe (einschließlich der Metallcarbonyle) dieser nullwertigen Metalle bisher nicht bekannt waren. In ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften gleichen die neuen Verbindungen dem Nickeltrifluorophosphin und dem Nickelcarbonyl.

Pt(PF₃)₄ ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Fp = –15 °C, die bei 86 °C/730 Torr siedet und ab 90 °C unter Metallabscheidung zerfällt. In Stickstoffatmosphäre kann sie bei Normaldruck mit nur geringer Zersetzung destilliert werden; das hellgelbe Destillat wird aber erst beim Umkondensieren im Vakuum bei 20 °C farblos und analysenrein. Im IR-Spektrum [3] der diamagnetischen Verbindung treten wie beim Ni(PF₃)₄ nur zwei P–F-Valenzschwingungsbanden bei 906 (sst) und 867 (sst) cm⁻¹ auf (Gasaufnahme), womit die tetraedrische Struktur (T_d) gesichert sein dürfte.

$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ ist thermisch weniger stabil. Die ebenfalls farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit erstarrt bei -41°C und zersetzt sich bereits ab -20°C unter Abscheidung eines Palladiumspiegels. Rasche Zersetzung unter förmlichem Absieden des PF_3 findet bei Raumtemperatur statt. Das IR-Spektrum der Palladiumverbindung wurde daher bei -25°C zwischen KCl-Blättchen aufgenommen [4]; es enthält die für eine tetraedische Struktur zu erwartenden zwei P-F-Valenzfrequenzen bei 910 (sst,b) und 860 (s) cm^{-1} .

Eingegangen am 5. April 1965 [Z 956]

[1] IX. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. – VIII. Mitteilung: Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98 (1965), im Druck.

[2] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965) und dort zitierte Literatur.

[3] Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik aufgenommen. – s = stark, sst = sehr stark, b = breit.

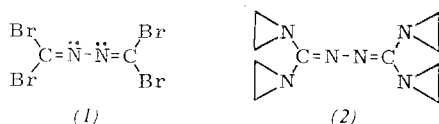
[4] Gasaufnahmen bei Raumtemperatur zeigen lediglich die $\nu_{\text{P-F}}$ -Schwingungen des freigesetzten PF_3 bei 892 und 853 cm^{-1} sowie eine intensive, breite Bande bei 865 cm^{-1} , die auf ein noch unbekanntes Zersetzungsprodukt zurückgeführt wird.

Synthese von Tetra-(1-aziridinyl)-2.3-diazabutadien

Von Doz. Dr. R. Neidlein und W. Haussmann

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

Wir haben aus Diisocyan-tetrabromid (1) [1, 2], das als Derivat des noch unbekannten Diisocyans betrachtet werden kann, verschiedene Tetraamino-Derivate dargestellt. Zur Synthese



von Tetra-(1-aziridinyl)-2.3-diazabutadien (2) löst man 3,71 g (0,01 Mol) Diisocyan-tetrabromid (1) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und fügt 1,6 g (0,04 Mol) fein gepulvertes Natriumhydroxyd hinzu. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren werden 3,44 g (0,08 Mol) Äthylenimin zuge tropft; anschließend wird die Lösung 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des NaBr und dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans hinterbleibt ein farbloses Öl, das bei mehrtägigem Stehen im Kühlschrank kristallisiert. Fp = $134-135^\circ\text{C}$; Ausbeute: 1,5 g (= 68 %).

Analog läßt sich das Tetrapiperidino-Derivat gewinnen. Fp = $148,5-149,5^\circ\text{C}$; Ausbeute: 2,9 g (= 76 %).

Die Verbindung (2) ist gegenüber Säuren außerordentlich empfindlich, und selbst Spuren von Protonen verursachen eine explosionsartig ablaufende Polymerisation

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 959]

[1] J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 303, 57 (1898).

[2] J. Diekmann, J. org. Chemistry 28, 2933 (1963).

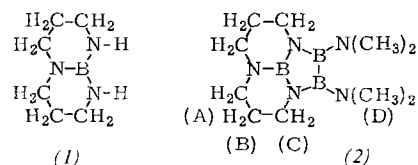
Synthese eines 2.5-Diaza-1.3.4-triborolidins

Von Doz. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. G. Abeler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

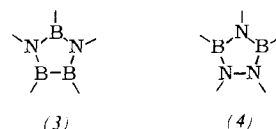
N-Metallierung des Triazaboradekalins (1) [1] mit Methyl-lithium in Äther und anschließende Umsetzung mit symmetrischem Bis-(dimethylamino)-dibordichlorid führt in ca. 30 % Ausbeute zum 1.2-Bis-(dimethylamino)-perhydro-2a.5a.8a-

triaz-1.2.8b-triboracenaphthylen (2), $K_p = 105^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$. Diese Verbindung ist ein Derivat eines neuen B-N-Ringsystems, des 2.5-Diaza-1.3.4-triborolidins (3). Die Struktur von (2) ist durch Analyse, Molekulargewicht, IR- und



NMR-Spektrum gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Substanz in Benzol weist ein Triplett bei 3,85 ppm, ein durch ein Singulett überlagertes Triplett bei 4,35 ppm sowie ein Quintuplett bei 5,57 ppm im Flächenverhältnis 1:4:1 auf. Diese Signale entsprechen den Protonen C, A+D und B. Das ^{11}B -Signal der B-B-Gruppe findet sich bei -35 ppm, das des B-Atoms der BN_3 -Gruppe bei $-28,4$ ppm [2].

Die Verbindung wird in Hinblick auf die Frage untersucht, ob das System (3) stabiler als das 2.3.5-Triaza-1.4-diborolidin (4) [3] ist. Berechnungen nach der LCAO-MO-Methode



begünstigen den Heterocyclus (3) [4], sind jedoch nicht frei von Widerspruch [5].

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 960]

[1] K. Niedenzu, P. Fritz u. J. W. Dawson, Inorg. Chem. 3, 1077 (1964).

[2] Signale, die bei höherer Feldstärke liegen als das des Standards (Benzol intern oder $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern), sind positiv, bei niedrigerer Feldstärke liegende Signale negativ gezählt.

[3] H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1139 (1963); K. Niedenzu, P. Fritz u. H. Jenne, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 506 (1964).

[4] T. Balaban u. A. Simon, Rev. roum. Chim. 9, 99 (1964).

[5] D. A. Bochvar u. A. A. Bagaturyants, Nachr. Akad. Wiss. USSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 785.

Isomerenbildung bei der Monochlorierung von n-Heptan mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid/Chlor

Von Dr. B. Fell

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

n-Heptan wurde mit elementarem Chlor oder Phosphorpen-tachlorid (98°C ; 2 Mol n-Heptan, 0,2 Mol Chlorierungs-mittel, 0,1 Mol Dibenzoylperoxyd) oder mit PCl_3/Cl_2 (98°C ; 2 Mol n-Heptan, 0,2 Mol PCl_3 , 0,1 Mol Dibenzoylperoxyd, 0,2 Mol Cl_2 im Verlauf von 30 min eingeleitet) radikalisch chloriert. Die Isomerenverteilung in der Monochlor-n-heptan-Fraktion wurde gaschromatographisch bestimmt:

	x-Chlor-n-heptan [Gew.-%]			
	1-	2-	3-	4-
Cl_2	15,1	34,6	33,8	16,5
PCl_5	2,5	36,4	41,5	19,5
PCl_3/Cl_2	Spuren	24,0	52,0	24,0

Die Werte zeigen, daß die Wasserstoffatome der Methylgruppe mit PCl_5 wesentlich langsamer reagieren als mit gasförmigem Chlor. Besonders überraschend ist, daß die erste Methylengruppe mit PCl_5 langsamer reagiert als die weiter innen