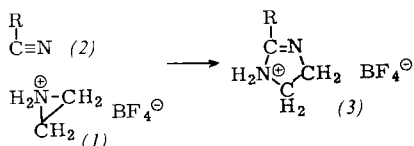


Synthese von Imidazolinen und Imidazolidinen durch Reaktion von Aziridinium-tetrafluoroborat mit Nitrilen und Benzylidenanilin

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

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

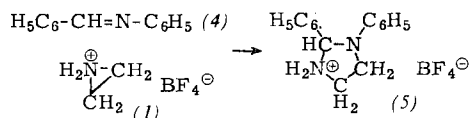
Das aus Aziridin und ätherischer Fluoroborsäure erhaltliche [1] Aziridinium-tetrafluoroborat (1) addiert sich an Nitrile (2) unter Bildung von Δ^2 -Imidazolinium-fluoroboraten (3):



(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).

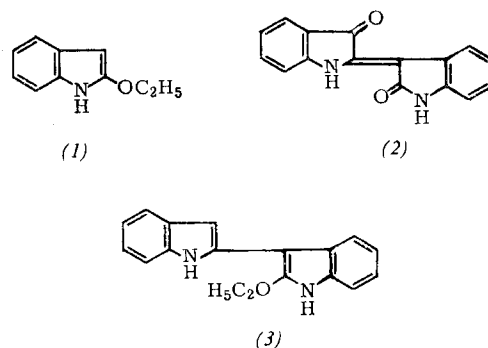
[*] Diglykol-dimethyläther = 2,2'-Dimethoxy-diäthyläther.

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 BF_3 -Äther umsetzt. Aus dem ausfallenden BF_3 -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 BF_3 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 (PF_3 -Anfangsdruck: 300 atm bei PdCl_2 , 100 atm bei PtCl_2), 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.

$\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ 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 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ nur zwei P–F-Valenzschwingungsbanden bei 906 (sst) und 867 (sst) cm^{-1} auf (Gasaufnahme), womit die tetraedrische Struktur (T_d) gesichert sein dürfte.