

über 90 % und bei den höheren, schwieriger isolierbaren Oligoamiden bei 60 bis 70 %.

Dieses Verfahren scheint auch zur Synthese weit längerer, molekulareinheitlicher Ketten aussichtsreich, da Löslichkeitschwierigkeiten, die bisher die Darstellung einheitlicher Makromoleküle verhinderten, entfallen.

Eingegangen am 28. Januar 1966,
in veränderter Form am 7. Februar 1966 [Z 150]

[1] XVI. Mitteilung über lineare und cyclische Oligomere. — XV. Mitteilung: M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 91, 23 (1966).

[2] R. B. Merrifield, J. Amer. chem. Soc. 85, 2149 (1963).

[3] M. Rothe, Vortrag vor dem GDCh-Ortsverband Marl am 16. Juni 1965.

[4] G. W. Anderson et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 5304, 5307 (1952); M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 75, 122 (1964).

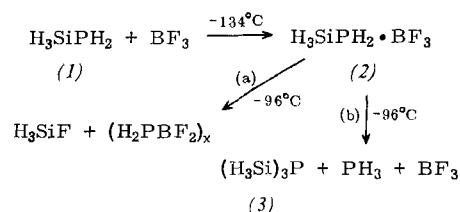
[5] M. Rothe et al., Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957).

Spaltung und Adduktbildung von Silylphosphinen und Silylarsinen^[1]

Von Dr. C. R. Russ und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid

John Harrison Laboratory of Chemistry und Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania (U.S.A.)

Silylphosphin (1)^[2] und BF_3 reagieren bei -134°C zu einem Addukt (2), das bei -96°C in zwei Weisen zerfällt:

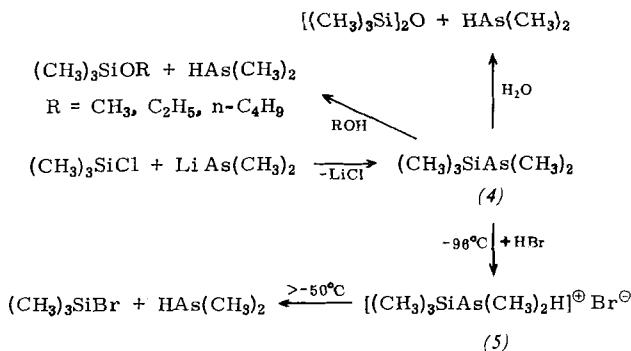


(2) wird etwa zu gleichen Anteilen nach Reaktion (a) und (b) verbraucht.

Trisilylphosphin (3) wird von BF_3 nicht so leicht angegriffen wie (1), da bei der Aufarbeitung der Produkte von Reaktion (b) keine Umsetzung zwischen (3) und BF_3 eintritt.

Dimethyl-(trimethylsilyl)-arsin (4) ($\text{Fp} = -87,6^\circ\text{C}$, $K_p = 136,4^\circ\text{C}$) wurde mit 76 % Ausbeute aus Dimethylarsinolithium und Chlortrimethylsilan dargestellt. Es bildet bei -96°C mit HBr das Addukt (5), das sich oberhalb -50°C quantitativ zu Bromtrimethylsilan und Dimethylarsin zersetzt. Mit Wasser bei Raumtemperatur reagiert (4) sofort und fast quantitativ zu Dimethylarsin und Hexamethyldisiloxan.

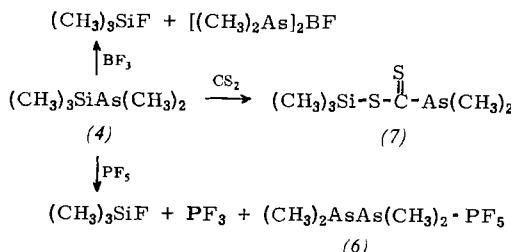
Mit Alkoholen entstehen statt dessen Trimethylsilyläther. Mit Ammoniak oder Dimethylamin tritt keine Reaktion ein. Mit unterschüssigem CH_3J reagiert (4) zu Jodtrimethylsilan, Trimethylarsin und wenig Tetramethylarsoniumjodid.



Die Umsetzung zwischen (4) und BF_3 beginnt bei -50°C , verläuft aber erst bei 90°C quantitativ unter Bildung von Bis-(dimethylarsinyl)-borfluorid und Fluortrimethylsilan.

Mit Phosphorpentafluorid reagiert (4) — anders als Dimethyl-(trimethylsilyl)-amin^[3] — oberhalb -50°C zu Fluortrimethylsilan, Phosphortrifluorid und zum Addukt (6) aus Phosphorpentafluorid und Tetramethyldiarsin.

Schwefelkohlenstoff schiebt sich in die Si—As-Bindung ein, ähnlich wie in die Si—N-Bindung^[4]. Das Produkt, S-Tetramethylsilyl-C-dimethylarsinylformiat (7), zerfällt sich bei 90°C vollständig.



Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 147]

[1] Gefördert von der Advanced Research Projects Agency, Office of the U.S. Secretary of Defense.

[2] G. Fritz u. H. O. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 289, 250 (1957).

[3] G. C. Demitrus, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712.

[4] H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 276 (1962).

Alkylierung von Aminoxiden mit Sultonen

Von Dr. W.-D. Willmund

Wissenschaftliches Laboratorium, Henkel & Cie., Düsseldorf

Bei der Reaktion von tert.-Aminoxiden mit Alkylhalogeniden entstehen im nucleophilen Angriff O-Alkylhydroxylammonium-halogenide^[1].

Wir fanden, daß die Alkylierung von tert.-Aminoxiden mit 1,3-Propansulton (1) in siedendem Aceton oder Äthanol zu den O-Propylhydroxylammonium-sulfobetainen (2) führt.

Reaktionsbedingungen: In siedendem Aceton gelöstes Trialkylaminoxid wird mit der gleichen Menge Sulton tropfenweise versetzt. Das Sulfobetain fällt rein und kristallin aus, wird nach 2 Std. abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Pyridinoxid wird in der Schmelze oder in etwas Äthanol umgesetzt.