

Tabelle 1. Ausbeute und physikalische Eigenschaften der dargestellten Furandione (2a)–(2g) und Pyrandione (4a)–(4g).

	R ¹	R ²	(2)		Fp [°C] [a]	(4)	
			Fp [°C] [a] Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [b]		IR (Nujol) [cm ⁻¹]	Ausb. [%]
a	C ₆ H ₅	H	130–132 [c]	85	167.5–168 [d]	1742 [4] 1625 1545	95
b	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	130–131 [c]	80	199–200	1739 1620 1541	90
c	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	133–134 [c]	78	194–195	1740 1621 1541	88
d	p-BrC ₆ H ₄	H	145–146 [c]	83	268–269	1745 1624 1538	86
e	C ₆ H ₅	CH ₃	107.5–109.5	64	130–131	1760 1702 1674 1623	83
f	C(CH ₃) ₃	H	50.5–52 73–75/2	32	95–96	1768 1650 1555	83
g	s.o.		118–119.5 [c]	76	108–109	1772 1678 1657 1630	84

[a] Reinigung: (2a) durch Sublimation bei 100°C/0.2 Torr; (2b)–(2d) und (2g) durch Umkristallisieren aus Acetonitril; (2e), (4a) und (4g) durch Umkristallisieren aus Benzol/Hexan; (2f) durch Destillation; (4b)–(4f) durch Umkristallisieren aus Methanol. Die Verbindungen (2) sollten sehr schnell umkristallisiert werden.

[b] Bezogen auf Oxalylchlorid.

[c] Zersetzung.

[d] Fp = 171°C [4].

wurde mit wasserfreiem Äther gewaschen; Ausbeute 3.7 g (85 %). – Bei ätherlöslichen Furandionen wusch man die konzentrierten Reaktionsmischungen mit Hexan [bei (2e)] oder destillierte sie direkt [bei (2f)]. Zur Reinigung siehe Tabelle 1, Fußnote [a].

3-Benzoyl-6-phenyl-3H-pyran-2,4-dion (4a)

500 mg (2a) wurden ohne Lösungsmittel 2 h auf 120°C/30 Torr erhitzt. Das entstehende feste (4a) wurde nacheinander mit Hexan und Methanol gewaschen; Ausbeute 400 mg (93 %).

6-Phenyl-2-trichlormethyl-1,3-dioxin-4-on (5)

Eine Suspension von 1.04 g (6 mmol) (2a) in 10 ml Xylol wurde innerhalb von 5 h zu einer auf 80°C erhitzten Lösung von 2.76 g (18 mmol) Chloral in 10 ml Xylol gegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb farbloses (5), das mit Äther gewaschen wurde; Ausbeute 1.25 g (71 %), Fp = 196.5°C (Zers.); IR (Nujol): 1744, 1613 cm⁻¹.

Eingegangen am 2. April 1975,
in gekürzter Form am 13. Mai 1975 [Z 251]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 13735-81-4 / (1b): 54731-27-0 / (1c): 55991-65-6 /
(1d): 55991-66-7 / (1e): 37471-46-8 / (1f): 17510-46-2 /
(1g): 38858-72-9 / (2a): 55991-67-8 / (2b): 55991-68-9 /
(2c): 55991-69-0 / (2d): 55991-70-3 / (2e): 55991-71-4 /
(2f): 55991-72-5 / (2g): 55991-73-6 / (4a): 602-98-2 /
(4b): 55991-74-7 / (4c): 55991-75-8 / (4d): 55991-76-9 /
(4e): 55991-77-0 / (4f): 55991-78-1 / (4g): 55991-79-2 /
(5): 55991-80-5 / Oxalylchlorid: 7937-8.

[1] Synthesen über Silyl-alkenyl-äther, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: K. Mizuno, H. Okamoto, C. Pac, H. Sakurai, S. Murai u. N. Sonoda, Chem. Lett. 1975, 237.

[2] a) W. J. Horton, C. E. Hummel u. H. W. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 944 (1953); b) K. Heusler, J. Kebrle, G. Meystre, H. Ueberwasser, P. Wieland, G. Anner u. A. Wettstein, Helv. Chim. Acta 42, 2043 (1959); c) E. Ziegler, G. Kollenz u. H. Igel, Monatsh. Chem. 102, 1769 (1971); d) E. Ziegler, G. Kollenz u. W. Ott, Synthesis 1973, 679; e) G. Kollenz, E. Ziegler u. W. Ott, Org. Prep. Proced. Int. 5, 261 (1973).

[3] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall u. H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2342 (1969).

[4] K. Balenovic, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 67, 282 (1948).

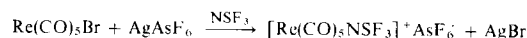
[5] Chloral wurde bereits zum Abfangen von α-Oxoketenen verwendet: a) H. Stetter u. K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1181, 2099 (1965); b) G. Jäger, ibid. 105, 137 (1972).

[6] Ziegler [2d, 2e] fand ein α-Oxoketen bei der thermischen Zersetzung von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion.

Umsetzung von Übergangsmetallcarbonylhalogeniden mit AgAsF₆ in flüssigem SO₂: eine Schlüsselreaktion zur Darstellung neuer Komplex-Kationen^[**]

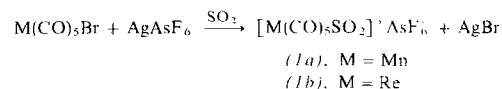
Von Rüdiger Mews^[*]

Vor kurzem berichteten wir^[1] über die Synthese von [Re(CO)₅NSF₃]⁺AsF₆⁻ nach



Als Zwischenstufe dieser Reaktion postulierten wir das koordinativ ungesättigte Kation Re(CO)₅⁺, das als Lewis-Säure fungiert und die Base NSF₃ addiert.

Auf ähnlich einfache Weise gelang uns jetzt die Darstellung von Schwefeldioxid-Komplexen:



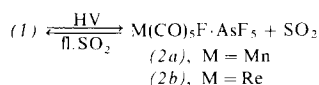
[*] Dr. R. Mews

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

[**] Dem Direktor des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität Göttingen, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Verbindungen (1) wurden durch Elementaranalyse und ihre IR-Spektren charakterisiert. Die CO-Valenzschwingungen sind wegen der positiven Ladung am Zentralatom nach höheren Wellenzahlen verschoben. Das gleiche trifft, verglichen mit neutralen Komplexen, für die Banden des SO_2 -Liganden zu. Aufgrund der positiven Ladung ist der Ligand nur durch die Donorwirkung eines freien Elektronenpaares gebunden; aus der Lage der SO-Schwingungen kann geschlossen werden, daß kaum Rückbindung erfolgt. Die SO-Banden von (1) erscheinen zwar im gleichen Bereich wie die von $\text{F}_5\text{SbO}(\text{SO})^{[2a]}$, es sind jedoch bereits kationische Ru- SO_2 -Komplexe mit S-Koordination bekannt^[2b], deren SO-Banden ebenfalls in diesem Bereich liegen. Daher ist auch für (1) eine Bindung des SO_2 -Liganden über den Schwefel wahrscheinlich.

(1a) zersetzt sich im Hochvakuum (HV) rasch bei Raumtemperatur, das stabilere (1b) bei 40–50°C:

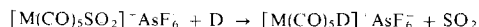


Die Reaktion ist reversibel. Die Verbindungen (2) lösen sich quantitativ in flüssigem SO_2 unter Rückbildung von (1).

Aus den IR-Spektren geht hervor, daß den Verbindungen (2) eine verbrückte Struktur $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{F} \cdot \text{AsF}_5$ (wie sie auch in $\text{Re}(\text{CO})_5\text{F} \cdot \text{ReF}_5$ vorliegt^{[33])} zukommt. Im CO-Bereich findet man die für C_{4v} -Symmetrie erwarteten drei Banden, die Werte für (2a) fügen sich gut in die Reihe $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X} \cdot \text{AlX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$)^[4] ein.

Die Addukte (2) sind demnach als Carbonylfluoride anzusehen. Nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind bisher bekannt, und sie sind schwieriger als die oben genannten Spezies darzustellen. Während beim Rhenium nur $\text{Re}(\text{CO})_5\text{F} \cdot \text{ReF}_5^{[3]}$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{F}$ als gesichert gelten^[5], waren Mangan carbonylfluoride bisher unbekannt.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß SO_2 in (1) nur sehr schwach gebunden ist. Gibt man zu Lösungen von (1) Liganden D mit stärker ausgeprägten Donoreigenschaften, so lassen sich die entsprechenden $[\text{M}(\text{CO})_5\text{D}]^+$ -Salze isolieren:



Auf diese Weise konnten wir bisher Derivate mit D = NSF₃, N₄S₄, PF₂N(CH₃)₂, OH₂, CH₃OH und OC(CH₃)₂ gewinnen^[6]. Versuche zur Erweiterung der Reaktion auf andere Liganden D (die höheren Homologen As, Sb, Se, Te) sowie auf andere Übergangsmetalle sind im Gange.

Arbeitsvorschrift:

Äquimolare Mengen $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$ und AgAsF_6 werden 20 h bei Raumtemperatur in SO_2 gerührt (etwa 10 mmol in 5 ml Lösung). Das ausgefallene AgBr wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei Normaldruck abgedampft. Zurück bleiben die reinen Verbindungen (*1a*) (braungelb) bzw. (*1b*) (hellgelb). Während die Elementaranalyse von (*1a*) stets einen SO_2 -Gehalt < 1 ergab (die Gewichtszunahme bei der Synthese entsprach jedoch der angegebenen Formel), wurde von (*1b*) eine exakte Analyse erhalten.

Im dynamischen Vakuum spaltet (1a) innerhalb von 36 h, (1b) bei 40–50°C innerhalb von 20 h quantitativ SO₂ ab. Es entstehen gelbes (2a) (Zers. ab 107°C) bzw. farbloses (2b) (Zers. ab 175°C)^[7].

Eingegangen am 26. Mai 1975 [Z 262]

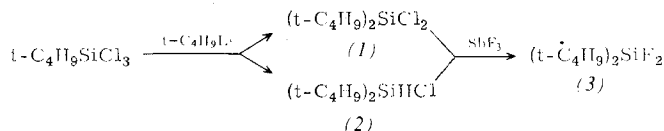
- [1] R. Mews u. O. Glemser, *Angew. Chem.* 87, 208 (1975); *Angew. Chem.* internat. Edit. 14, 186 (1975).
- [2] a) J. W. Moore, H. W. Baird u. H. B. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1358 (1968); b) L. H. Vogt Jr., L. Katz u. S. E. Wiberley, *Inorg. Chem.* 4, 1157 (1965).
- [3] D. M. Bruce, J. H. Holloway u. D. R. Russell, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 321.
- [4] M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet u. M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* 35, 155 (1972).
- [5] T. A. O'Donnell, A. A. Phillips u. A. B. Waugh, *Inorg. Chem.* 12, 1435 (1973).
- [6] C. S. Liu, R. Froboese, R. Mews u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [7] IR-Spektren (Nujol): $(1a)$: 2167 ss, 2061 sst, 2040 st (ν_{CO}); 1311/1305 st, 1119 cm^{-1} m (ν_{SO_2}). — $(1b)$: 2177 s, 2059 sst, 2025 st (ν_{CO}); 1313/1307 st, 1114 cm^{-1} m (ν_{SO_2}). — $(2a)$: 2167 ss, 2075 sst, 2040 st (ν_{CO}); 725 sst, 710 m, 676 cm^{-1} m (ν_{AsH}). — $(2b)$: 2175 ss, 2059 sst, 2019 st (ν_{CO}); 730 st, 712 m, 675 cm^{-1} m (ν_{AsH}).

Synthese von Tri-tert.-butylsilanen^[1]

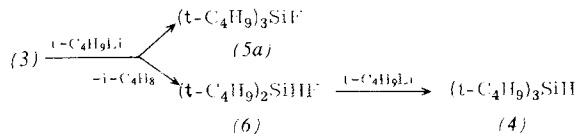
Von *Manfred Weidenbruch* und *Walter Peter*^[*]

Tri-tert.-butylsilane gelten unter sterischen und elektronischen Aspekten als potentielle Ausgangsverbindungen für die noch nicht realisierte Erzeugung langlebiger Organosilyl-Radikale^[2] oder für den Nachweis von Silicium-Ionen^[3]. Obgleich Mono- und Di-tert.-butylsilane aus den Arbeiten von Sommer et al.^[4, 5] seit nahezu dreißig Jahren bekannt sind, blieben Versuche zur Synthese der trisubstituierten Derivate bisher erfolglos.

Wir haben gefunden, daß bei der Umsetzung von tert.-Butyltrichlorsilan^[4] mit tert.-Butyllithium in Heptan neben Di-tert.-butyldichlorsilan^[5] (1) auch variierende Mengen an Di-tert.-butylchlorsilan (2) und Isobuten entstehen. (1) und (2) ergeben beim Erhitzen mit Antimontrifluorid einheitlich Di-tert.-butyldifluorsilan (3). Diese Reaktion, die unter Mitbildung von Antimon und Fluorwasserstoff abläuft, bietet zugleich eine einfache Methode zur Überführung von Si—H- in Si—F-Bindungen, die im Hinblick auf Zugänglichkeit und Handhabung des Fluorierungs-Agens vorteilhafter als die üblichen Methoden erscheint.



Durch erneute Einwirkung von tert.-Butyllithium auf (3) gelang uns erstmals^[6] die Synthese von Tri-tert.-butylsilanen:



Hauptprodukt ist nicht das Fluorsilan (5a), sondern das Hydrosilan (4), wobei die Produktverteilung nahezu unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden ist. Dieser Befund und die nur zu Beginn der Umsetzung auftretende Isobutenentwicklung machen wahrscheinlich, daß neben der langsamen Transalkylierung unter Bildung von (5a) intermediär Di-tert.-butylfluorsilan (6) entsteht, das schnell zum Tri-tert.-butylsilan (4) weiterreagiert.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch und Dr. W. Peter
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55