

In festem Zustand nehmen **4a** und **4b** bei  $\approx 80$  bzw.  $\approx 77^\circ\text{C}$  Wärme auf (Phasenumwandlung), gefolgt von Wärmeabgabe (Reaktion) ab  $\approx 80$  bzw.  $\approx 100^\circ\text{C}$  und anschließender Wärmeaufnahme (Schmelzen). Bei **4b** ist die Phasenumwandlung vollständig reversibel, bei **4a** wegen der bereits während der Phasenumwandlung einsetzenden Reaktion nur partiell reversibel (DSC-Messungen). Die Phasenumwandlung von **4** führt vermutlich zur Neuorientierung der Moleküle, aus der sich dann die Bildung der Produkte **3**, **5** und **6** beim Erwärmen von **4** auf  $\geq 120^\circ\text{C}$  erklären ließe.

#### Arbeitsvorschrift

**4a:** Bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  rührt man 2.4303 g (10.04 mmol) **2a** in 6 mL Heptan mit 1.025 g (10.04 mmol) **1** ca. 19 h. Langsam werden 9.8 mmol (97%)  $\text{H}_2$  abgespalten. Die flüchtigen Anteile zieht man im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) bei  $\leq 20^\circ\text{C}$  von der weißen Aufschlämmung ab und erhält 3.41 g (99%) **4a**; Fp =  $127\text{--}131^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Heptan). – MS<sup>[6a]</sup> (70 eV):  $m/z$  344 ( $M^+$ ), 222, 57 (100%). –  $^1\text{H-NMR}^{[6b]}$  (60 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = 1.97 (m, 24H), 1.03 (m, 4H), 0.91 (m, 9H). –  $^{11}\text{B-NMR}^{[6c]}$  ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  = 18.8. –  $^{13}\text{C-NMR}^{[6c]}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 188.24 (s, 1C), 38.83 (s, 1C), 32.88, 32.58 (t, 8C), 26.23 (q, 3C), 24.95, 24.65 (t, 4C), ca. 23.77, ca. 23.66 (br., 4C). – IR (KBr):  $1980\text{ cm}^{-1}$  (breit und strukturiert,  $\nu_{\text{BHB}}$ ), 1552,  $1499\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=OB}}$ , Ring)<sup>[7]</sup>.

**4b:** Fp =  $125\text{--}130^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Heptan). – IR (KBr):  $1572\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{BDB}}$ ),  $1498\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=OB}}$ , Ring).

Eingegangen am 26. September 1983 [Z 571]

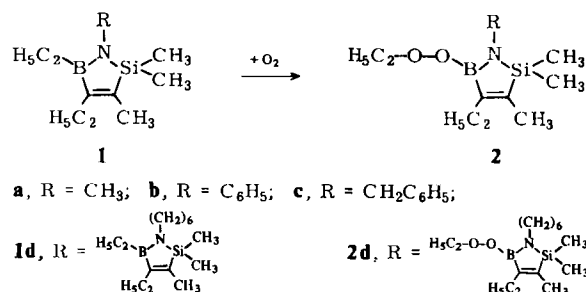
- [1] R. Köster, P. Idelmann, W. V. Dahlhoff, *Synthesis* 1982, 650.  
 [2] a) P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 717 (1968) 21; b) Y. Matsui, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1363; c) H. C. Brown, A. Khuri, S. Krishnamurthy, *ibid.* 99 (1977) 6237.  
 [3] **4a:** Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 18.167(1)$ ,  $b = 10.0891(9)$ ,  $c = 23.198(1)$  Å,  $\beta = 97.637(4)^\circ$ ,  $V = 4214.32\text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.085\text{ g/cm}^3$ ,  $\text{Cu K}\alpha$ , 8759 unabhängige Reflexe,  $R = 0.087$  für 4050 beobachtete ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) Reflexe und 460 Parameter,  $R_w = 0.106$  ( $w = 1/\sigma^2(I_F)$ ). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [4] Die Unterschiede der B–H-Abstände (Mol. 1: 1.23(4), 1.44(4) Å; Mol. 2: 1.41(4), 1.28(4) Å) liegen innerhalb der Standardabweichung. BHB-Winkel:  $139(3)$  bzw.  $137(3)^\circ$ ; B...B-Abstand: 2.500(8) Å (Mittelwert). – Die vergleichsweise hohen  $R$ -Werte sowie die großen Standardabweichungen resultieren aus der mangelnden Kristallqualität von **4a**.  
 [5] H. Binder, W. Matheis, H.-J. Deiseroth, Han Fu-Son, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 554.  
 [6] Messung: a) D. Henneberg, W. Schmölter; b) G. Schroth; c) R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.  
 [7] **4a** und **4b** ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, B, H<sup>+</sup>).

### Thermisch stabile Ethylperoxybor-Gruppierung durch regioselektive Autoxidation\*\*

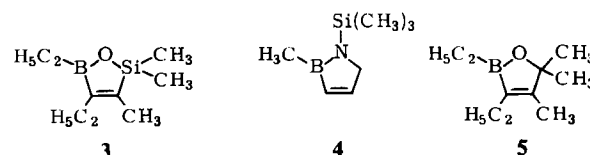
Von Roland Köster\* und Günter Seidel

Eine erstaunlich stabile Ethylperoxybor-Gruppierung entsteht durch Autoxidation der Heterocyklen **1**. In Heptan nehmen **1a–c**<sup>[1]</sup> zwischen ca. 0 und  $20^\circ\text{C}$  rasch molekularen Sauerstoff auf und bilden hoch regioselektiv in Ausbeuten  $\geq 80\%$  die im Vakuum unzersetzt destillierbaren, reinen<sup>[2]</sup> 4-Ethyl-5-ethylperoxy-1-organo-2,2,3-trimethyl-

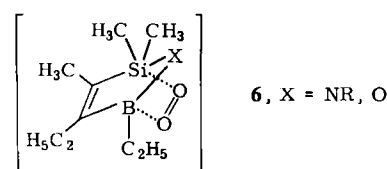
2,5-dihydro-1H-1,2,5-azasilaborole<sup>[\*\*\*]</sup> **2a–c**<sup>[3]</sup> (siehe Tabelle 1). Das zwei Heterocyklen enthaltende **1d** reagiert entsprechend regioselektiv mit genau 2 Äquivalenten  $\text{O}_2$ . Man isoliert öliges, unterhalb ca.  $-20^\circ\text{C}$  lagerfähiges **2d**.



Die rasche, zu einheitlichen Ethylperoxybor-Verbindungen verlaufende Autoxidation erfordert bestimmte Atomgruppen im ungesättigten Fünfring: Pentaalkyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborole<sup>[\*\*\*]</sup> wie **3**<sup>[4]</sup> nehmen zwar bei  $-78^\circ\text{C}$  schnell 1 Äquivalent  $\text{O}_2$  auf, thermisch stabile Verbindungen mit Ethylperoxybor-Gruppierung lassen sich allerdings nicht isolieren. 2-Methyl-1-trimethylsilyl-2,5-dihydro-1H-1,2-azaborol<sup>[\*\*\*]</sup> **4**<sup>[5]</sup> mit exocyclischer Trimethylsilyl-Gruppe reagiert dagegen bis  $\approx 100^\circ\text{C}$  überhaupt nicht mit molekularem Sauerstoff. Auch 2,3-Diethyl-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydro-1,2-oxaborol<sup>[\*\*\*]</sup> **5**<sup>[6]</sup>, das anstelle der Dimethylsilandiyl-Gruppe von **3** den Isopropyliden-Rest enthält, ist bis  $\approx 80^\circ\text{C}$  gegen Sauerstoff vollkommen stabil.



Wir vermuten, daß die Autoxidationen von **1** und **3** in erster Stufe über Sauerstoff-Assoziate **6** mit [2.2.1]-Struktur verlaufen.



Im flüssigen Zustand sind **2a–d** unterhalb ca.  $-20^\circ\text{C}$  stabil. Bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  färben sich die unverdünnten Verbindungen langsam dunkelbraun. Vermutlich treten intermolekulare Redoxreaktionen ein. Bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität von **2a–c** in der Gasphase<sup>[3]</sup>. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die intramolekulare Reaktion der exocyclischen Ethylperoxy-Gruppe mit der  $\text{BC}_{\text{vinyl}}$ -Bindung im Ring sterisch nicht möglich ist. **2a–d** sind Oxidations-Reagentien: Aus **2a** bilden sich mit Triethylboran bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  Ethoxy(ethyl)borane und 5-Ethoxy-4-ethyl-1,2,2,3-tetramethyl-2,5-dihydro-1H-1,2,5-azasilaborol **7a** (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

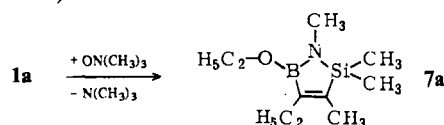
[\*\*] Borverbindungen, 59. Mitteilung. – 58. Mitteilung: P. Idelmann, G. Müller, W. R. Scheidt, W. Schüßler, K. Seevogel, R. Köster, *Angew. Chem.* 96 (1984) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 2.

[\*\*\*] Zur Nomenklatur: Die Namen der Heterocyklen wurden nach den revidierten IUPAC-Regeln RB-1.2 bis RB-1.4 gebildet (*Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 409). Namen nach den bisher gültigen Regeln: Unsubstituiertes **1**, **2**, **7**:  $\Delta^3$ -1,2,5-Azasilaborolin; **3**, **9**:  $\Delta^3$ -1,2,5-Oxasilaborolen; **4**:  $\Delta^3$ -1,2-Azaborolin; **5**:  $\Delta^3$ -1,2-Oxaborolen.

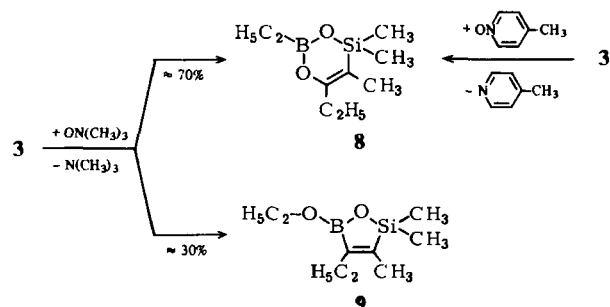
Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten [7] der Verbindungen 1a, 2a und 7a.

	$\delta(^{11}\text{B})$ ( $\omega_{1/2}$ [Hz])	$\delta(^{13}\text{C})$ C-5' C-5''	$\delta(^{14}\text{N})$	$\delta(^{17}\text{O})$ O-5' O-5''	$\delta(^{29}\text{Si})$ $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ [Hz] C-2' C-3
1a	44.8 (160)	6.8 8.1	-290	— —	13.6 (76) (52)
2a	30.0 (180)	71.5 13.2	-325	235.4 263.3	12.95 (73.2) (53.7)
7a	29.6 (150)	60.1 18.4	-323	71 —	9.65 (75.1) (53.7)

In Analogie zur Oxidation der exocyclischen BC-Bindung von 1a-d mit Sauerstoff verläuft auch die Oxidation von 1a mit der äquimolaren Menge Trimethylamin-N-oxid<sup>[8]</sup> in siedendem Toluol einheitlich. In hoher Ausbeute entsteht autoxidationsstabiles 7a (Kp = 27°C/0.001 Torr)<sup>[9]</sup>.



Von  $\gamma$ -Picolin-N-oxid<sup>[8]</sup> wird 1a bis 110°C jedoch nicht oxidiert. Mit dem gleichen Reagens erhält man aber aus 3 unter BC<sub>vinyl</sub>-Oxidation in hoher Ausbeute ausschließlich 2,6-Diethyl-4,4,5-trimethyl-4H-1,3,4,2-dioxasilaborin<sup>[\*\*\*\*]</sup> 8. Mit Trimethylamin-N-oxid reagiert 3 dagegen nur wenig regioselektiv unter Bildung von 70% 8 und 30% 9.



Die Entstehung der unterschiedlichen O<sub>2</sub>- und N-Oxid-Produkte aus den ungesättigten Fünfringen 1 und 3 verdeutlicht, daß die Atomgruppierung um das Acceptor-Atom zusammen mit der Donor-Stärke der Reagentien die Regioselektivität der Oxidationen entscheidend beeinflusst.

Eingegangen am 24. Oktober 1983 [Z 601]

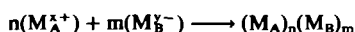
- [1] R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 972.
- [2] a) Elementaranalytische und spektroskopische Daten (vgl. auch Tabelle 1) der Verbindungen 2a-d und 7a sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. - b) 2a (farblose Flüssigkeit): <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.08 (q, J = 7 Hz, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.06 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.21 (t, J = 7 Hz, 3H), 0.85 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.09 (s, 6H); MS: m/z 227 (30%, M<sup>+</sup>), 212 (30), 152 (24), 114 (100), 59 (73). - c) 7a (farblose Flüssigkeit): <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.18 (q, J = 7 Hz, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.19 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.74 (s, 3H), 1.24 (t, J = 7 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.09 (s, 6H); MS: m/z 211 (45%, M<sup>+</sup>), 196 (100), 152 (18), 114 (17), 59 (25), 29 (27).
- [3] 2a: Unter Feuchtigkeitsschluß läßt man bei 0 bis max. 20°C auf 3.5 g (18 mmol) 1a in 10 mL Heptan reinen Sauerstoff einwirken. Nach 2 h sind 392 mL (97%) O<sub>2</sub> aufgenommen. Man engt bei 14 Torr ein (Bad:  $\leq$  20°C) und destilliert 3.8 g (93%) farbloses 2a ab (Kp = 30–34°C/0.001 Torr, Bad:  $\leq$  50°C). Flüssiges 2a wird unterhalb -20°C aufbewahrt; oberhalb -10°C erfolgt unter Dunkelfärbung langsam Redoxreaktion. - 2b: 85%; Kp = 80°C/0.001 Torr; 2c: 79%; Kp = 40–50°C/0.001 Torr.
- [4] a) R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht, 1981. - b) Vgl. dazu Houben-Weyl: *Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 600f. - c) Siehe [4b], Bd. XIII/3b, 1983, S. 553. - d) 1a

- und Wasser reagieren quantitativ zum Methylamin-Addukt von 3, aus dem man mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub> reines 3, Kp = 70°C/14 Torr, gewinnt.
- [5] J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1297; NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B) von 3: G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1094.
- [6] a) R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht, 1976. - b) Siehe [4b], Bd. XIII/3a, 1982, S. 568. - c) 5, Kp = 42°C/0.09 Torr, erhält man in 68% Ausbeute aus Natrium-(3-diethylboryloxy-3-methyl-1-butyl)-triethylborat mit Dimethylsulfat.
- [7] <sup>13</sup>C-, <sup>14</sup>N- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten: Dr. B. Wrackmeyer, Universität München. - Alle weiteren NMR-Daten: Dr. R. Benn, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [8] R. Köster, Y. Morita, *Angew. Chem.* 78 (1966) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 580; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 70.
- [9] Siehe [4b], Bd. XIII/3b, 1983, S. 195.

## Synthese neuartiger amorpher metallischer Spingläser M<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co): Solvensinduzierte Metall-Isolator-Umwandlungen\*\*

Von Robert C. Haushalter\*, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji und G. K. Shenoy

Die physikalischen Eigenschaften fester Stoffe im amorphen Zustand sind häufig von denen im kristallinen Zustand sehr verschieden. Amorphe Stoffe werden meistens durch rasches Abschrecken, Pyrolyse oder Zerstäuben („sputtering“) erhalten, doch gibt es auch chemische Verfahren wie die rasche Fällung<sup>[1]</sup>. Wir berichten über eine neue, verallgemeinerungsfähige Synthesemethode für neuartige amorphe Materialien, bei der nach



Hauptgruppenmetall-Polyanionen<sup>[2]</sup> durch Übergangsmetall-Kationen in Lösung oxidiert werden; wählt man das Verhältnis n : m so, daß x + y = 0 resultiert, scheidet sich das neutrale Produkt als nicht-kristalliner Niederschlag ab. Mit dieser Methode konnten wir die Verbindungen M<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co) aus M<sup>2+</sup> und SnTe<sub>4</sub><sup>2-</sup> herstellen.

Das bisher am besten untersuchte Beispiel ist die Eisenverbindung Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub>. Ein schwarzer Niederschlag dieser Zusammensetzung (Elementaranalyse) entsteht sofort, wenn methanolische Lösungen von wasserfreiem FeBr<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>SnTe<sub>4</sub> bei -20°C vermischt werden. Wie die Röntgenbeugung (Pulverdiffraktogramme XRD) zeigt, ist das Produkt amorph (Abb. 1a: A). Preßlinge von Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> oder Co<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> sehen metallisch aus, ihr spezifischer elektrischer Widerstand ist gering ( $\rho \approx 5 \cdot 10^{-2}$  bzw.  $6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  bei 300 K). Die Übereinstimmung der <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren von Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> und FeTe<sub>2</sub> bei 77 K (Tabelle 1) spricht für die Bildung von Fe-Te-Bindungen; bei 300 K sind die Mößbauer-Effekte (<sup>57</sup>Fe, <sup>119</sup>Sn) an Fe<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub> aufgrund der thermischen Bewegung im stark ungeordneten Festkörper nur schlecht zu beobachten. Un-

[\*] Dr. R. C. Haushalter [\*], Dr. C. M. O'Connor [\*], A. M. Umarji [\*], G. K. Shenoy [\*]

Materials Science and Technology Division  
Argonne National Laboratory  
9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439 (USA)

Dr. J. P. Haushalter  
Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL 60201 (USA)

[\*] Neue Adresse: Exxon Research and Engineering Company, Clinton Township, Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (USA).

[\*] Permanente Adresse: Chemistry Department, University of New Orleans, New Orleans, LA 70184 (USA).

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy unterstützt (Contract No. W-31-109-Eng-38). Wir danken Dr. C. Saw für Röntgenbeugungsdaten und Dr. M. Brodsky für Widerstandsmessungen an Co<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub>.