

äthylenimino-1,4,5,8-anthrachinon und das 2,6,7-Tris-
äthylenimino-1,4,5,8-anthrachinon (Strukturbeweis durch
NMR-Spektren und Elementaranalyse).

Oxydation des aus seinem Acetat¹⁴⁾ durch alkalische Verseifung unter Luftausschluß leicht zugänglichen 1,4,5,8-Tetrahydroxy-anthracens mit *einem Äquivalent Silberoxyd* lieferte als Hauptprodukt das 5,8-Dihydroxy-1,4-anthrachinon¹⁵⁾ (farblose Blättchen aus Butanol, Zers. bei 300 °C).

Durch Oxydation des aus seinem Acetat^[4] zugänglichen 1,4,5-Trihydroxyanthracens (gelbe Prismen aus Aceton, Zers. bei 230 °C) mit Silberoxyd in Aceton gelangten wir zum 5-Hydroxy-1,4-anthrachinon (rote Nadeln aus Chloroform/Essigester, Zers. bei 220 °C).

Eingegangen am 11. Oktober 1965 [Z 87]

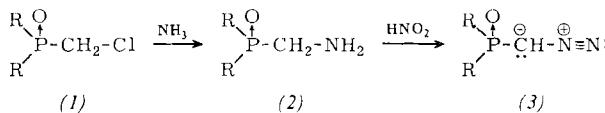
- [1] M. G. Evans, J. Gergely u. J. de Heer, Trans. Faraday Soc. 45, 312 (1949); S. Weckherlin u. P. Boldt, unveröffentlicht.
 - [2] In Deuteriochloroform, innerer Standard: Tetramethylsilan = 0 ppm.
 - [3] P. Boldt, Naturwissenschaften 51, 137 (1964).
 - [4] H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 (1953).
 - [5] Y. Lepage, Bull. Soc. chim. France 1963, 1141.

Diazomethyl-phosphinoxyde

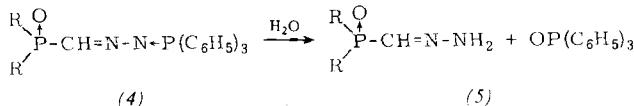
Von Prof. Dr. N. Kreutzkamp, Dr. E. Schmidt-Samoa und
Apotheker K. Herberg

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg

Die Darstellung der ersten Diazomethyl-phosphinoxyde (3) gelang durch folgende Umsetzungen:

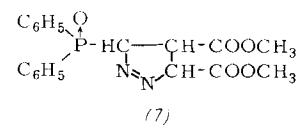
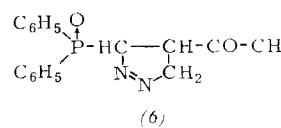


Zur Synthese von (2) wurden methanolische Lösungen von (1) bei 0 °C mit NH₃ gesättigt und im Autoklaven 5 Std. auf 130 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Aus den Extrakten fällt Alkali die Verbindungen (2) aus, die mehrfach aus Benzol/Äther umkristallisiert wurden. Die Umsetzungen zu (3) erfolgten durch Zugabe von 1 Mol Natriumnitrit zu Lösungen von (2) in Eisessig unter Eiskühlung, wobei die Diazomethyl-phosphinoxyde ausfielen. So entstand aus P,P-Dibenzyl-P-aminomethylphosphinoxyd (2), R = C₆H₅, Fp = 112 °C, mit 1 Mol Natriumnitrit in Eisessig momentan P,Diazomethyl-P,P-dibenzylphosphinoxyd (3) mit R = C₆H₅, Ausb. 90 %, Fp = 99 °C, und aus P,P-Diphenyl-P-amino-methylphosphinoxyd (2), R = C₆H₅, Fp = 101 °C, in analoger Weise P,Diazomethyl-P,P-diphenylphosphinoxyd (3), R = C₆H₅, Ausb. 70 %, Fp = 56 °C. Beide Diazomethyl-phosphinoxyde sind sehr beständige, intensiv gelbe Verbindungen. Sie gehen in methanolischer Lösung bei Zugabe von Salzsäure in die Chlormethyl-phosphinoxyde (1) über und reagieren in Benzol/Äther mit Triphenylphosphin zu den Phosphazinen (4), die aus der Lösung auskristallisieren;



durch Erhitzen mit 80-proz. Äthanol werden diese Verbindungen zu den Phosphinylformaldehyd-hydrazenen (5) hydrolysiert, die nach Entfernen des Alkohols durch Chloroform/Wasser vom gleichzeitig entstandenen Tripheophosphinoxid getrennt werden.

Die präparativ interessantesten Umsetzungen der Diazo-methyl-phosphinoxyde sind die Additionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen, die zu den auf anderem Wege nicht zugänglichen Phosphinoxyden der Pyrazolin-Reihe



führen. Durch Erwärmung von P-Diazomethyl-P,P-diphenylphosphinoxyd (3), R = C₆H₅, mit Methyl-vinylketon oder Maleinsäure-dimethylester in Dioxan oder Toluol, Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhielten wir z. B. die Pyrazoline (6), Fp = 169 °C, und (7), Fp = 153 °C, mit etwa 70 % Ausbeute.

Eingegangen am 12. Oktober 1965 [Z 82]

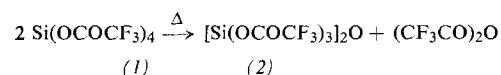
Trifluoracetate des Siliciums, Germaniums und Zinns [1]

Von Dr. P. Sartori und Dipl.-Chem. M. Weidenbruch

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

Bei der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Trifluoressigsäure in wasserfreiem Benzol (250 Std./70 °C, Molverhältnis 1:2) kann nach der Abtrennung aller bis 100 °C/760 Torr destillierenden Substanzen das Silicium-tetrakis(trifluoracetat) (1), $K_p = 51\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ Torr}$ [2], durch fraktionierende Vakuumdestillation in einer Ausbeute von 25 % isoliert werden. Als Destillationsrückstand verbleibt in ebenfalls 25-proz. Ausbeute eine hochviscose, farblose Flüssigkeit, die sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt. Auf Grund der Analyse (Si: $\text{CF}_3\text{COO} = 1,0:2,0$) und der Unlöslichkeit in allen nicht protonenaktiven Lösungsmitteln und der extrem niedrigen Flüchtigkeit muß dieser Verbindung die Struktur eines polymeren Siliciumoxyd-bis(trifluoracetats) zugeschrieben werden. Molgewichtsbestimmungen sind wegen der Unlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit der Substanz nicht möglich.

Bei kurzen Erhitzen von (1) unter trockenem Stickstoff auf 200 °C wird unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid Hexakis(trifluoracetoxy)-disiloxan (2), $K_p = 120\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ Torr}$, gebildet:



Wegen der zu geringen Reaktionsfähigkeit der Metall-Halogen-Bindung lassen sich die Trifluoracetate des Germaniums und Zircons nicht durch direkte Umsetzung ihrer Tetrahalogenide mit Trifluoressigsäure gewinnen. Die Darstellung der Trifluoracetate gelingt in Ausbeuten von ca. 25 % durch achtstündige Reaktion von Germaniumtetrachlorid bzw. Zirzentetrachlorid mit Quecksilber(II)-trifluoracetat in wasserfreier Trifluoressigsäure bei 0 °C. Nach der Abtrennung vom Quecksilber(II)-chlorid kann Germanium-tetrakis(trifluoracetat) (3) durch fraktionierende Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit, $K_p = 20^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, gewonnen werden. (3) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur langsam unter Abspaltung von Trifluoracetanhydrid in feste polymere Germoxane. Zur Isolierung des Zinn-tetrakis(trifluoracetats) (4), $F_p = 112^\circ\text{C}$, wird nach dem Abfiltrieren des Quecksilber(II)-chlorids bei 20 °C/15 Torr bis zur weitgehenden Kristallisation eingeelegt und die Kristallmasse unter Luftausschluß filtriert. Durch fraktionierende Sublimation im Hochvakuum bei 70 °C/10⁻³ Torr erhält man (4) in Form rein weißer Kristalle.

Ein weiterer Zugang zu (4) besteht in der Spaltung von Tetraphenylzinn mit Trifluoressigsäure bei 40 °C. Die geringe