

[5] J. S. Lake u. A. J. Harrison, J. chem. Physics 30, 361 (1959).

[6] C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 178.

[7] H. Wolf, persönliche Mitteilung.

Neue Bor-Heterocyclen

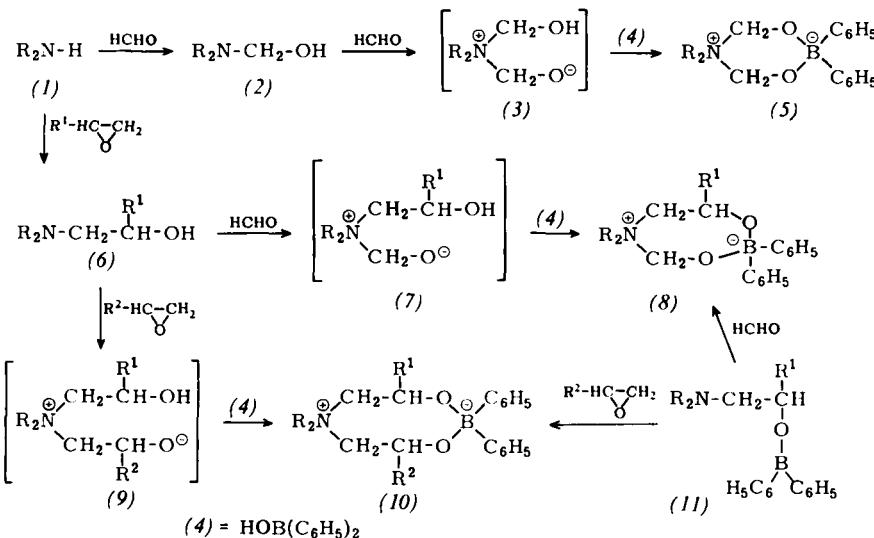
Von W. Kliegel^[*]

Bei der Umsetzung von sekundären Aminen (1) mit Formaldehyd läßt sich die hypothetische^[1] zweite Reaktionsstufe, das betainartige Formaldehyd-Addukt (3) des Hydroxymethylamins (2), durch Veresterung mit Hydroxydiphenylboran (4) abfangen. Dabei können freie Elektronen des negativ geladenen Sauerstoffatoms in das leere Orbital des Boratoms aufgenommen werden und die Fixierung des Aldehydmoleküls im Ring bewirken.

Äthanolische Lösungen von (1) werden mit zwei Moläquivalenten wäßriger Formaldehyd-Lösung und einem Moläquivalent (4)^[2] kurz zum Sieden erhitzt. Die schwerlöslichen^[3] Verbindungen (5) kristallisieren aus den Reaktionslösungen analysenrein aus.

In gleicher Weise reagieren N-(2-Hydroxalkyl)dialkylamine (6) mit Formaldehyd und (4) zu siebengliedrigen Heterocyclen (8).

Werden anstatt Formaldehyd Epoxide in die Reaktion eingesetzt, bilden sich entsprechende Achtringe (10).



	Zers.-P. (°C)		Zers.-P (°C)
(5a), R ₂ = -(CH ₂) ₃ -	157	(8b), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	106 [a]
(5b), R ₂ = -(CH ₂) ₄ -	135	R ¹ = H	
(5c), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	125	(8c), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	164
(5d), R ₂ = -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	96	R ¹ = CH ₃	
(5e), R = C ₂ H ₅	114	(10a), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = H	203 [a]
(5f), R = n-C ₃ H ₇	100	R ² = CH ₃	
(8a), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = H	154	(10b), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = R ² = H	229

[a] Liegt als Hydrat vor

(8) und (10) können auch gefaßt werden, wenn man entsprechend Ester aus (4) und Aminoalkoholen (11)^[4] mit Formaldehyd bzw. Epoxiden umsetzt, nachgewiesen an den Beispielen (8a) und (10a), wo auf beiden Reaktionswegen identische Produkte entstehen. Die Ausbeuten variieren zwischen 30 und 70%. Die farblosen, sehr beständigen Substanzen zersetzen sich beim Erhitzen. Bei der Pyrolyse von (5) und (8) entweicht Formaldehyd^[5].

Die Unlöslichkeit der Heterocyclen in schwach polaren Lösungsmitteln, IR- und NMR-Spektren^[6] sowie Elementar-

analysen stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Betain-Struktur.

Eingegangen am 10. April 1968 [Z 798]

[*] Dr. W. Kliegel

Institut für Pharmazeutische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Beethovenstraße 55

[1] P. A. S. Smith: Open-Chain Organic Nitrogen-Compounds. W. A. Benjamin, New York 1965, Bd. 1, S. 27.

[2] Hydroxydiphenylboran wurde eingesetzt als: a) Hydrat; s. H. J. Roth u. H. N. El Din, Arch. Pharmaz. 295, 679 (1962); b) Oxybis(diphenylboran); s. R. Neu, Chem. Ber. 87, 802 (1954); c) Amidoäthoxydiphenylboran; glatte Umesterung; s. dazu F. Umland, Angew. Chem. 79, 583 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 574 (1967); d) Triphenylboran: Dephenylierung unter Einfluß von Aminoalkoholen oder Chelatbildnern; s. dazu z. B. H. J. Roth, R. Brandes u. Ch. Schwenke, Arch. Pharmaz. 297, 766 (1964); R. Köster u. G. W. Rotermund, Liebigs Ann. Chem. 689, 40 (1965).

[3] Nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Essigsäure, Trifluoresigsäure, z.T. auch in Pyridin oder Acetonitril in der Wärmelöslich.

[4] B. Skowronska-Serafinowa, B. Ustupska-Stefaniak u. M. Makosza, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 35, 723 (1961); Chem. Abstr. 55, 23396 (1961).

[5] Auffangen der Pyrolyse-Gase in Wasser; Formaldehyd-Nachweis mit Chromotropsäure nach F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 350.

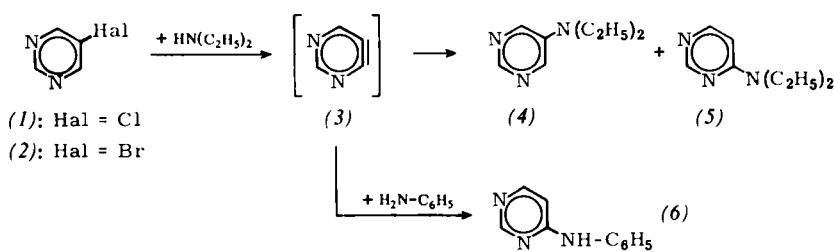
[6] ¹H-NMR-Spektrum von (5a) in CF₃COOH/CDCl₃/TMS: die Methylen-Protonen der acetalähnlichen Gruppierung -O-CH₂-[⊕]NR₂-CH₂-O- geben ein 4-Protonen-Singulett bei δ = 5,13 ppm; von (8a) im gleichen Lösungsmittelgemisch: 2-Protonen-Singulett der Methylen-Protonen der Gruppe -O-CH₂-[⊕]NR₂- bei δ = 5,15 ppm.

Zur Kenntnis des dritten Mechanismus (AE_a) der nucleophilen aromatischen Substitution^[11]

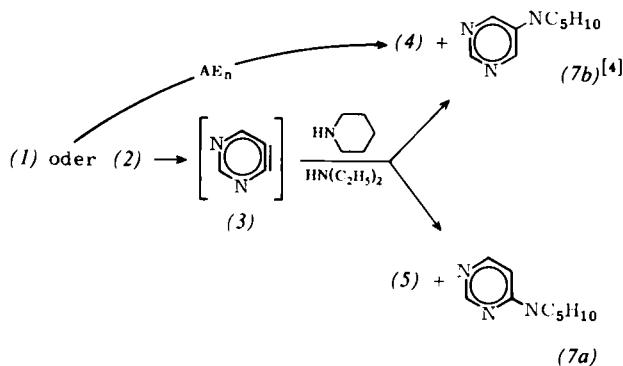
Von Th. Kauffmann, R. Nürnberg und K. Udluft^[*]

Bei der Umsetzung der 5-Halogen-pyrimidine (1) und (2) bei 130 °C (Autoklav) mit Diäthylamin entsteht neben 5-(4) jeweils 4-Diäthylamino-pyrimidin (5); mit Piperidin bildet sich das Cine-Substitutionsprodukt (7a)^[3,4]. Der dadurch nahegelegte EA-Mechanismus über (3) wird durch die Beob-

achtung gestützt, daß bei analogen Umsetzungen von (1) und (2) mit Diäthylamin + Anilin oder Piperidin + Anilin (je-weils 1:1) neben den genannten Produkten auch (6) (Ausbeute 20–35%) entsteht, während Anilin allein unter sonst gleichen Bedingungen nicht mit (1) oder (2) reagiert.



Da bei der Reaktion von (1) und (2) mit Diäthylamin die Substitutionsprodukte (4) und (5) (Ausbeute an (4) + (5) aus (1): 29%, aus (2): 43%) in ganz verschiedenem Molverhältnis (82:18 bzw. 40:60) anfallen, war eine reine EA-Reaktion über (3) ausgeschlossen und eine EA/AE_n-Überlagerung^[3] wahrscheinlich. Zur Klärung wurde die „Basenkonkurrenz-Methode“ angewendet^[2]. (1) und (2) wurden dabei in getrennten Versuchsreihen bei 130 °C gleichzeitig mit Piperidin und Diäthylamin umgesetzt, die in wechselndem, aber definiertem Mengenverhältnis vorgelegt wurden. Neben den 5-substituierten Pyrimidinen (4) und (7b)^[4] entstanden jeweils die Cine-Substitutionsprodukte (5) und (7a).



Bei einer EA/AE_n-Überlagerung entstünden (5) und (7a) ausschließlich über (3). Ihr Molverhältnis müßte daher konstant bleiben, wenn das Halogenatom der Ausgangsstoffe variiert wird. Wie Abbildung 1 zeigt, ist dies nicht der Fall. (5) und (7a) können also mit Sicherheit nicht nur über (3) entstehen; es muß noch ein anderer Cine-Substitutionsmechanismus im Spiel sein. Da dieser analog zum AE_n-Mechanismus und im Gegensatz zum EA-Mechanismus^[3] sich

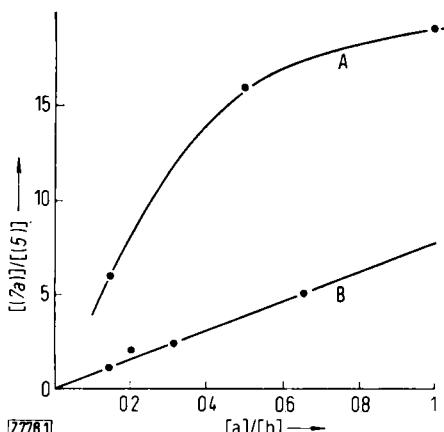
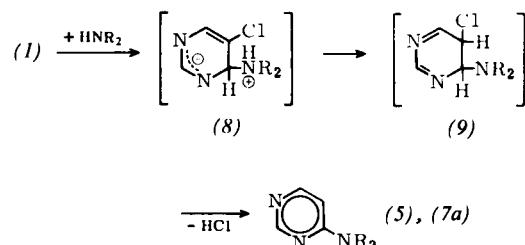
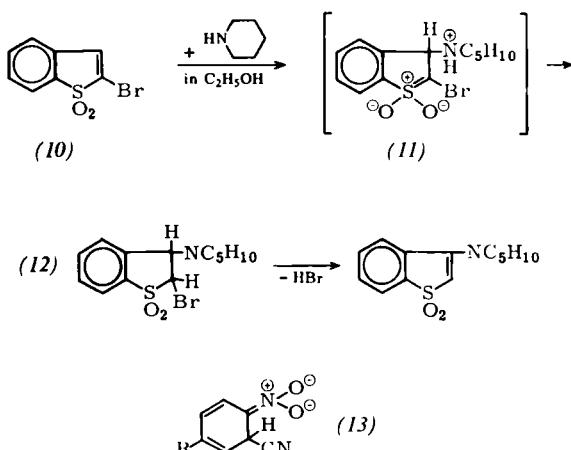


Abb. 1. Ergebnisse der Basenkonkurrenzversuche mit (1) (A) und mit (2) (B). (5) und (7a) wurden gaschromatographisch bestimmt [5].
 $[a]/[b] = [\text{Piperidin}]/[\text{Diäthylamin}]$.

durch Zusatz eines guten Protonendonators nicht unterdrücken läßt, kann es sich wohl nur um den anomalen Additions-Eliminierungs-Mechanismus (AE_a) handeln^[3], für den die Formulierung über (8) und (9) besonders wahrscheinlich ist.



Wir nehmen an, daß der AE_a-Mechanismus nur an den Cine-Substitutionen mit (1), nicht aber mit (2) beteiligt ist. Hierfür spricht, daß bei den Konkurrenzversuchen mit (1) die Meßpunkte auf einer Kurve, mit (2) dagegen auf einer Geraden liegen. Nach unseren Erfahrungen, die sich allerdings nur auf EA- und AE_n-Substitutionsreaktionen erstrecken,



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Chem. R. Nürnberg
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23

Dr. K. Udluft
z. Zt. Dept. of Chemistry, University of Kentucky
Lexington/Ky., USA

[vgl. dazu (8)]. Auf die nahe Verwandtschaft zur „von-Richter-Carboxylierungsreaktion“^[10] (Nucleophil: CN⁺; anionische Austrittsgruppe: NO₂⁻; hypothetische Zwischenstufe (13); Lösungsmittel Äthanol!) sei hingewiesen.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 778]

[1] Hetarine, 11. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 10. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, R. Nürnberg, J. Schulz u. R. Stabba, Tetrahedron Letters 1967, 4273.

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 77, 557 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 543 (1965).

[4] Wahrscheinlich entsteht neben 4- auch 5-Piperidino-pyrimidin, entzieht sich aber infolge großer Zersetzungskinetik dem direkten Nachweis.

[5] (5) und (7a) sind unter den Bedingungen der Konkurrenzversuche sowie der Gaschromatographie beständig.

[6] R. Nürnberg, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1968.

[7] Th. Kauffmann, H. Fischer, R. Nürnberg, M. Vestweber u. R. Wirthwein, Tetrahedron Letters 1967, 2911, 2917.

[8] Vgl. Th. Kauffmann u. R. Nürnberg, Chem. Ber. 100, 3427 (1967).

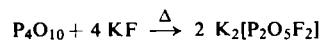
[9] F. G. Bordwell, B. B. Lampert u. W. H. McKellin, J. Amer. chem. Soc. 71, 1702 (1949).

[10] J. F. Bennett u. R. E. Zahler, Chem. Reviews 49, 382 (1951).

Darstellung von Dikalium-difluorodiphosphat durch thermische Reaktion von Tetraphosphordekaoxid mit Kaliumfluorid

Von H. Falius^[*]

Salze der Difluorodiphosphorsäure, H₂[P₂O₅F₂], wurden erstmals aus entsprechenden Estern dargestellt^[11]; diese Synthese geht von POCl₂F aus und verläuft über mehrere Stufen. Die thermische Reaktion zwischen P₄O₁₀ und KF führt hingegen in kurzer Zeit (ca. 1 Std.) direkt zu K₂[P₂O₅F₂] (1).



Wird ein stöchiometrisch zusammengesetztes, unter Feuchtigkeitsausschluß hergestelltes inniges Gemenge der beiden Komponenten erhitzt, setzt schon bei relativ niedriger Temperatur unter plötzlicher Verflüssigung des Gemisches spontan Reaktion ein. Das Erhitzen wird dann sofort beendet. Die Schmelze erstarrt zu einem spröden Glas, das sich nach Zerstoßen leicht in Wasser mit praktisch neutraler Reaktion löst. Durch fraktionierendes Fällen mit Äthanol lässt sich (1) rasch kristallin erhalten.

Die Umsetzung verläuft nicht nur nach der angegebenen Gleichung. Neben Difluorodiphosphat entstehen in etwa gleichen Mengen: [PO₂F₂]⁻ (2), [PO₃F]²⁻ (3), [P₃O₁₀]⁵⁻, [P₃O₉]³⁻ und [P₄O₁₂]⁴⁻. Es laufen also auch Reaktionen wie P₄O₁₀ + 4 KF → 2 K[PO₂F₂] + 2/n(KPO₃)_n (n = 3,4) ab. Die Isolierung von (1) ist aber deshalb einfach, weil es bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts allein kristallin anfällt; die Polyphosphate bilden Öle, die Fluoromonophosphate bleiben in Lösung.

Über die Eigenschaften von (1) liegen bisher keine Angaben vor. Die farblosen, doppelbrechenden Kristalle (d₄²⁰ = 2,34) werden beim Erhitzen zerstört; dabei entstehen (2), (3), [P₂O₇]⁴⁻ (4) und [(PO₃)_n]ⁿ⁻. In neutraler wässriger Lösung ist das Anion beständig. Beim Erwärmen tritt in saurer Lösung Hydrolyse zu [PO₄]³⁻ und (4) ein, in alkalischer Lösung zu (3). Difluorodiphosphat gibt mit keinem Metall-Kation schwerlösliche Niederschläge, auch nicht mit Nitron.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der wässrigen Lösung von (1) zeigt ein 1:1-Dublett mit J_{PF} = 943 Hz und δ = +17,8 ± 1,0 ppm bezogen auf 85-proz. H₃PO₄, extern; das ¹⁹F-NMR-Spektrum hat ebenfalls die für ein AA'XX'-System zu erwar-

tende Struktur mit J_{PF} = 940, J_{PP'} = 2,5, J_{PF'} = -8, J_{FF'} = 0 Hz und δ = +72,6 ppm bezogen auf CFCI₃, extern. IR-Spektrum: 1295 st, 1160 st, 1120 m, 1045 (Sch), 1007 sst, 869 sst, 834 sst, 736 sst, 530 sst, 490 m, 463 m, 397 m, 307 st, 163 s(br), 145 s(br), 134 s(br), 98 m, 84 m. Wegen der Zuordnung und der auftretenden Kopplungen s. [2]. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Zusammensetzung (1).

Typischer Ansatz: 14,2 g P₄O₁₀ (0,05 mol) und 11,6 g KF (0,2 mol) werden, wie beschrieben, erhitzt. Zur Lösung des Reaktionsproduktes in 25 ml H₂O gibt man langsam 50 ml Äthanol, wobei ein Öl ausfällt. Weitere Zugabe von 30 ml Äthanol zur abdekantierten Lösung bewirkt wieder Bildung von wenig Öl mit wenig Kristallen. Durch eine dritte Fällung mit 75 ml Äthanol entstehen Kristalle, die aus wenig Wasser mit Äthanol umgefällt werden. Die Ausbeute (1 g = 4%) ist zwar nicht groß, doch stehen die Ausgangsstoffe preiswert zur Verfügung. Aus analogen Ansätzen mit NaF lässt sich das Na-Salz wegen seiner Löslichkeitseigenschaften nicht isolieren.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 789]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Falius
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

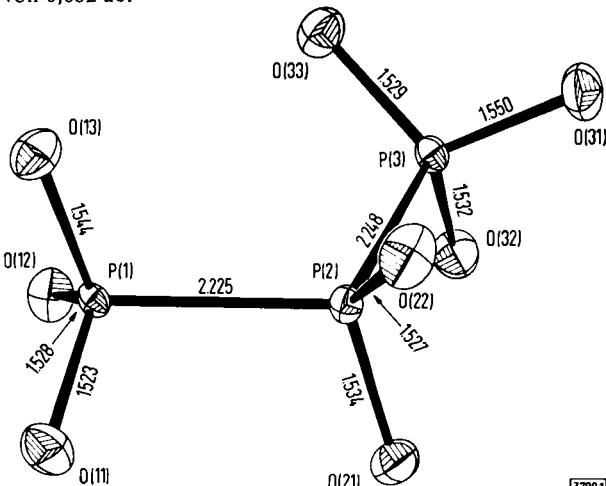
- [1] C. Stölzer u. A. Simon, Chem. Ber. 93, 1323, 2578 (1960); 96, 288 (1963).
[2] C. Stölzer u. A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. 339, 30, 38 (1965).

Die Struktur des Anions [O₃P—P(O₂)—PO₃]⁵⁻ im Pentanatriumtriposphat(IV,III,IV)-14-Wasser

Von D. Mootz und H. Altenburg^[*]

Pantanatriumtriposphat(IV,III,IV)-14-Wasser, Na₅P₃O₈·14H₂O (1), mit drei in einer Kette direkt verbundenen Phosphoratomen wurde zuerst von Blaser und Worms dargestellt^[12]. Falius berichtete über eine einfachere Isolierung aus dem bei der Oxidation von rotem Phosphor mit Chlorit in saurem Medium anfallenden Reaktionsgemisch^[21]. Nachdem eine unvollständige Kristallstrukturanalyse^[13] eines Salzes der P₆-Ringsäure, Cs₆[(PO₂)₆]_x·H₂O (2), und eine genauere^[14] des Diammoniumdihydrogenhypophosphats, (NH₄)₂H₂P₂O₆ (3), bekannt geworden sind, erschien es interessant, auch die Struktur von (1) röntgenographisch zu bestimmen.

(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturanalyse (3332 unabhängige Daten; Präzessionskamera mit Molybdänstrahlung) folgte üblichen Methoden (Pattersonfunktion, Fourierthesen, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Lokalisierung der Wasserstoffatome mit der Differenz-Fouriertechnik) und schloß mit einem R-Faktor von 0,082 ab.



[790]