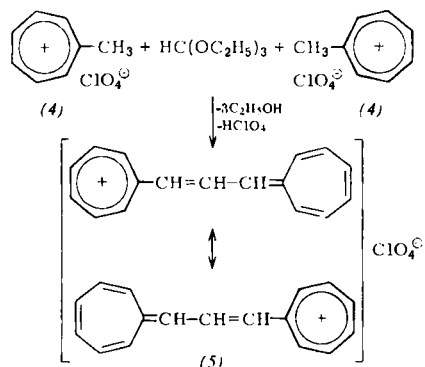
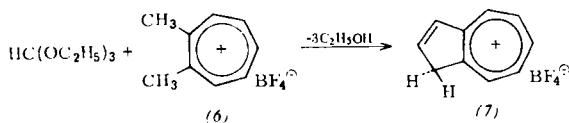


200 °C; λ_{\max} 252 (3,98), 368 (4,26), 374 (4,27), 381 (4,27) m μ (lg) in n-Hexan [2]. Auch andere reaktive Methylenverbindungen lassen sich so mit (2) zu Heptafulven-Derivaten umsetzen.

Heptafulven-Derivate gibt auch die Kondensation von methylierten Tropylium-Salzen mit Carbonsäureorthoestern oder deren Vinylogen in Essigsäureanhydrid [3]. Aus Methyltropylium-perchlorat (4) und Orthoameisensäureester ent-



steht das tiefblaue Heptafulven-polymethin-carbonium-perchlorat (5) (Zers.-P. > 200 °C; λ_{\max} 604 m μ (lg ϵ 4,1) in Acetonitril), ein nichtbenzoides Isomeres der Diaryl-polymethin-carbonium-Salze [4]. Ähnliche Farbsalze entstehen aus (4) und Azulen-1-aldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C; λ_{\max} 632 m μ (lg ϵ 3,7) sowie p-Dimethylamino-benzaldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C; λ_{\max} 657 m μ (lg ϵ 3,76).



1,2-Dimethyl-tropylium-fluoroborat (6) reagiert mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid unter Bildung des bekannten Azulenium-fluoroborats (7) [5].

Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 448]

- [1] Vgl. H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [2] (3) wurde auf anderem Wege auch von T. Nozoe et al. dargestellt. (s. J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry 5, S. 159, (1961).
- [3] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); 650, 80 (1961); Angew. Chem. 71, 378 (1959).
- [4] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961).
- [5] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).

Tetrasilapiperazin, ein neues SiN-Ringsystem [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dipl.-Ing. O. Brandstätter
Graz, Technische Hochschule,
Institut für Anorganische Chemie

Siliciumstickstoff-Vier-, Sechs- und Achtringe mit abwechselnden SiN-Einheiten sind schon länger bekannt [2–4]. Wir fanden nach der Darstellung eines Si₂N₄-Ringes im (–R₂Si–NH–NH–)₂ und seinen Derivaten [5, 6] nun bei der Behandlung von 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan mit gasförmigem Ammoniak in Petrolätherlösung

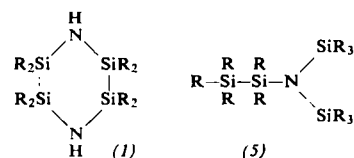


(R in der Folge stets = CH₃) im 2.3.5.6-Oktamethyl-1.4-diaza-2.3.5.6-tetrasilacyclohexan (1) (Fp = +1 °C, Kp₂ = 61 °C, n_D^{20} = 1,4760, D₄²⁰ = 0,8458) auch einen Si₄N₂-Ring („Tetrasilapiperazin“).

Die Ammonolyse des Pentamethyl-chlordisilans (2) führt glatt zum Bis-pentamethyl-disilanyl-amin (R₃SiSiR₂)₂NH

(3), Kp₁₃ = 102–103 °C, n_D^{20} = 1,4609, D₄²⁰ = 0,8154, das mit NaNH₂/Benzol unter NH₃-Entwicklung in das N-metallisierte, sehr feuchtigkeits- und auch luftempfindliche NaN(Si₂R₅)₂ (Fp = 58–62 °C) übergeht. Dagegen setzt sich (2) mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (4) zögernd und uneinheitlich um; aus den Reaktionsprodukten ließ sich annähernd reines (>90 %) Pentamethyl-disilanyl-bis-trimethylsilyl-amin (5) (Kp₁₄ = 90–93 °C, Fp < –70 °C, n_D^{20} = 1,442, D₄²⁰ = 0,822) isolieren. Auch die analoge Reaktion von (4) mit Hexachlordisilan konnte bisher nur zu einem Pentachlordisilanyl-bis-trimethylsilyl-amin (Kp₁ = 78–80 °C) geführt werden, dem noch 20 % des 1.2-Di-(bis-trimethylsilyl-amino)-tetrachlordisilans beigemischt waren.

Die IR-Spektren von (1) und (3) zeigen die charakteristischen, sehr starken Banden von ν_{asSiNSi} bei 925 bzw. 920 cm^{–1} wie auch von $\delta\text{-NH}$ bei 1141 bzw. 1172 cm^{–1}, wobei die normalerweise in Bis-silyl-aminen bei 1180 cm^{–1} liegende NH-Bande im (1)-Ring auffallend geschwächt erscheint; sie gleicht damit der $\delta\text{-NH}$ -Bande im planaren (–R₂Si–NH–)₃-Ring (1159 cm^{–1}).



Eingegangen am 1. März 1963

[Z 458]

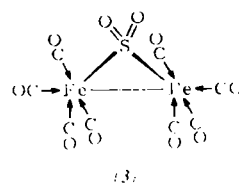
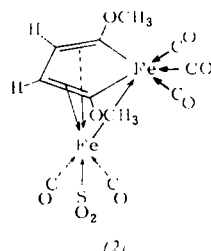
- [1] 29. Mitt. über SiN-Verbindungen. 22. Mitt. Angew. Chem. 75, 95 (1963); 23.–24. Chem. Ber.; 25.–28. Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- [2] H. Ernst, Dissertation, TH Aachen, 1958.
- [3] W. Fink, Angew. Chem. 73, 736 (1961).
- [4] S. D. Brewer u. C. P. Haber, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 (1948).
- [5] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 70, 745 (1958); Z. anorg. allg. Chem. 311, 270 (1961).
- [6] M. V. George, D. Wittenberg u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 81, 361 (1959).

SO₂-substituierte Eisencarbonyle

Von Dr. E. H. Braye und Dr. W. Hübel

Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18

Kohlenoxydliganden in Eisencarbonyl-Verbindungen lassen sich durch SO₂ substituieren. So entsteht bei eintägigem Belichten einer Lösung von 3 g 1.1.1-Tricarbonyl-2.5-dimethoxy-ferracyclopentadien- π -eisen-tricarbonyl (1) [1] in 100 ml siedendem Schwefeldioxyd mit UV-Licht (125 Watt-Lampe) eine orangefarbene Komplexverbindung (2) in 55 % Ausbeute. (2) schmilzt unter Zersetzung bei 155–156 °C (aus CH₂Cl₂), ist in Äther unlöslich und wird durch THF oder Acetonitril zersetzt. Die Analyse zeigt, daß in (2) eine CO-Gruppe des Ausgangskomplexes durch SO₂ ersetzt ist. In Analogie zu Fe₂(CO)₅P(C₆H₅)₃(C₆H₅C₂C₆H₅)₂ [2] wird angenommen, daß die Substitution an der π -gebundenen Fe(CO)₃-Gruppe stattfand.



Diesen-eneacarbonyl, Fe₂(CO)₉, ergibt mit Schwefeldioxyd schon ohne Belichten die gelbgefärbte Verbindung Fe₂(CO)₈SO₂ (3). Die Umsetzung läuft sowohl in Petroläther durch Einleiten von SO₂ ab (Ausb. ca. 18 %) als auch in flüssigem SO₂ bei –10 °C oder im Druckrohr bei 20 °C

(Ausb. 7 bzw. 18 %). Neben (3) entsteht $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ [3] sowie wenig eines roten Eisencarbonylkomplexes, der sich bei 139–141 °C zersetzt. Bei der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte an Silicagel wird (3) mit CH_2Cl_2 eluiert. Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und flüssigem SO_2 bei 50 °C entsteht nur wenig (3).

(3) zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 120–125 °C und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich; es läßt sich aber aus CH_2Cl_2 leicht umkristallisieren. Die vorgeschlagene Struktur stimmt mit dem bandenarmen IR-Spektrum überein: die endständigen CO-Liganden absorbieren bei 2137, 2092, 2070, 2058 und 2024/cm, die SO_2 -Gruppe bei 1209 und 1048 / cm.

SO_2 ist ein schwächerer Elektronendonator als Kohlenmonoxyd. Dies zeigt sich in der geringeren Stabilität von (2) gegenüber (1) sowie der Erhöhung der CO-Dehnfrequenzen in (2) und (3) im Vergleich zu denen der entspr. unsubstituierten Carbonyl-Verbindungen.

Eingegangen am 7. März 1963 [Z 461]

[1] H. W. Sternberg, R. A. Friedel, R. Markby u. J. Wender, J. Amer. chem. Soc. 78, 3621 (1956); Struktur vgl. A. A. Hock u. O. S. Mills, Acta crystallogr. 14, 139 (1961).

[2] E. Weiss, W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962).

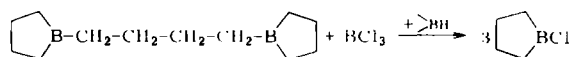
[3] W. Hieber u. J. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 (1958).

1-Chlor-borolane

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

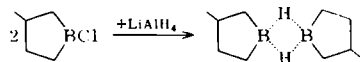
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

B-Chlorborolane erhält man aus Bis-borolanylalkanen [1] und Bortrichlorid (Molverh. 1:1) in Gegenwart von BH-Verbindungen [2] (z. B. Bis-borolan) bei 120–140 °C in etwa 90 % Ausbeute.

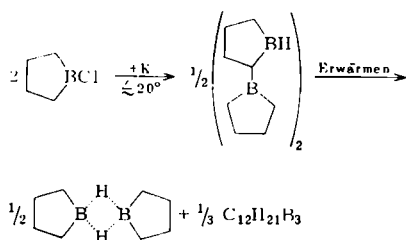


Die Verbindungen lassen sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren (Badtemp. bis 200 °C). Während 1-Chlorborolan (Kp 96–100 °C) nach der Destillation kristallisiert, erhält man 1-Chlor-3-methylborolan (Kp 110–112 °C) nur beim raschen Abkühlen des Destillats auf –40 °C in fester Form. Meist wird die zunächst leicht bewegliche Flüssigkeit bei Raumtemperatur langsam hochviscos. Die polymeren Verbindungen, denen Ring- und Kettenstrukturen zugrunde liegen dürften, depolymerisieren sich in Gegenwart von BH-Verbindungen und beim Erhitzen. In verd. Lösungen (z. B. Cyclohexan, Benzol) sind die Verbindungen monomer (kryoskopische Molgewichtsbestimmung).

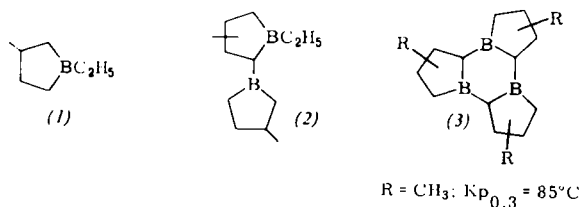
Mit LiAlH_4 geben 1-Chlorborolane Bis-borolane [3] in hoher Ausbeute.



Enthalogenierung (z. B. mit K/Na-Legierung bei Raumtemperatur in Hexan) gibt infolge H-Wanderung vom C ans B ebenfalls BH-Verbindungen [2-Borolanylborolan ($\bar{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{B})$: 1575 cm^{-1}) und beim Erwärmen Bisborolan ($\bar{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{B})$: 1612 cm^{-1})].



Die entsprechenden Borhydride aus 1-Chlor-3-methylborolan liefern mit Äthylen stufenweise (Bis-borolane oberhalb 110 °C) die Äthylborolane (1) und (2).



(2) disproportioniert sich in Gegenwart von BH-Verbindungen (bzw. beim Erhitzen nach Dehydroborierung) in B-Äthylborolane und Verbindungen $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{B}_3$ (wir nehmen isomere Strukturen entspr. (3) an).

Ähnliche Produkte bilden sich bei der Enthalogenierung von Dialkyl-chlorboranen mit K/Na-Legierung (das angebliche Di-n-butylborkalium [4] konnte nicht gefaßt werden). Man erhält unter sehr schonenden Bedingungen zunächst in Kohlenwasserstoffen und Äther lösliche BH-Verbindungen ($\bar{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{B})$: 1565 cm^{-1}). Aus diesen entstehen in Kohlenwasserstoffen schwer lösliche Komplexverbindungen ($\bar{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH})$: 1900–2050 cm^{-1} breit), deren Deuterolyse neben 6 % D_2 94 % HD liefert. Dies schließt die Anwesenheit von B-K-Bindungen praktisch aus.

Eingegangen am 14. Februar 1963 [Z 444]

[1] R. Köster, Angew. Chem. 71, 519 (1959).

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster, Angew. Chem. 72, 626 (1960).

[4] R. Auten u. Ch. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 74, 3398 (1952).

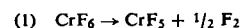
Darstellung von Chrompentafluorid und Chromhexafluorid

Von Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. H. Roesky und cand. chem. K.-H. Hellberg

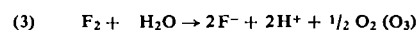
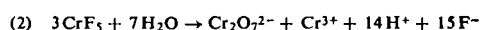
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Wird in einer Nickelbombe Chrompulver bei 400 °C mit elementarem Fluor von 200 atm Druck umgesetzt, so entsteht feuerrotes CrF_5 [1] und in sehr geringen Mengen ein zitronengelbes, zersetzliches Produkt, das sich als CrF_6 erwies. Durch Zusatz von etwas Manganpulver und Steigerung des Fluordrucks auf etwa 350 atm kann die Ausbeute an CrF_6 auf etwa 200 mg je Charge gebracht werden.

Nach einstündigem Erhitzen in der Bombe wird das Reaktionsgemisch in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle kondensiert. Nach Abpumpen des überschüssigen Fluors im Hochvakuum bleibt zitronengelbes CrF_6 zurück, das sich im Hochvakuum bei –100 bis –80 °C schnell nach



zersetzt. Zur Analyse wird mit Wasser hydrolysiert, das man in die Kondensationsfalle gibt, wobei wegen der Temperaturerhöhung Zersetzung nach (1) eintritt. Andere Elemente als Chrom und Fluor waren nicht nachzuweisen. Auf Grund der Hydrolysegleichungen



wurde die quantitative Analyse ausgeführt: Der Gehalt an Cr(VI) wurde durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Kaliumjodid und anschließende Titration mit 0,1 N Thio-sulfatlösung ermittelt. Cr(III) wurde durch Oxydation mit Na_2O_2 in Cr(VI) überführt. Eindampfen zur Trockne, aufnehmen mit etwas Wasser, Zugabe von Salzsäure und Kaliumjodid und erneute Titration mit 0,1 N Thio-sulfatlösung