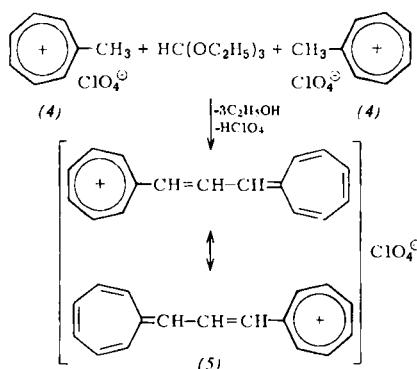
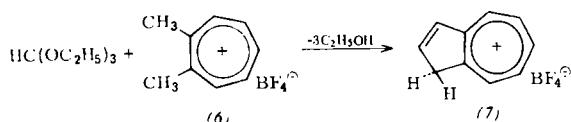


200 °C;  $\lambda_{\max}$  252 (3,98), 368 (4,26), 374 (4,27), 381 (4,27) m $\mu$  (lg e) in n-Hexan [2]. Auch andere reaktive Methylenverbindungen lassen sich so mit (2) zu Heptafulven-Derivaten umsetzen.

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



steht das tiefblaue Heptafulven-polymethin-carbonium-perchlorat (5) (Zers.-P. > 200 °C;  $\lambda_{\max}$  604 m $\mu$  (lg e 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;  $\lambda_{\max}$  632 m $\mu$  (lg e 3,7) sowie p-Dimethylamino-benzaldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C;  $\lambda_{\max}$  657 m $\mu$  (lg e 3,76).



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

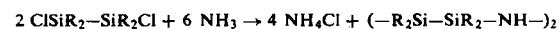
Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 448]

- [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 Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Ringes im (–R<sub>2</sub>Si–NH–NH–)<sub>2</sub> und seinen Derivaten [5, 6] nun bei der Behandlung von 1,2-Dichlor-tetramethyl-disilan mit gasförmigem Ammoniak in Petrolätherlösung

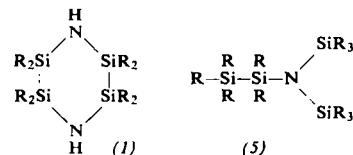


(R in der Folge stets = CH<sub>3</sub>) im 2,3,5,6-Oktamethyl-1,4-diaza-2,3,5,6-tetrasila-cyclohexan (1) (Fp = +1 °C, Kp<sub>2</sub> = 61 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4760, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8458) auch einen Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Ring („Tetrasilapiperazin“).

Die Ammonolyse des Pentamethyl-chlordisilans (2) führt glatt zum Bis-pentamethyl-disilanyl-amin (R<sub>3</sub>SiSiR<sub>2</sub>)NH

(3), Kp<sub>13</sub> = 102–103 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4609, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8154, das mit NaNH<sub>2</sub>/Benzol unter NH<sub>3</sub>-Entwicklung in das N-metallierte, sehr feuchtigkeits- und auch lufotempfindliche NaN(Si<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (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) (Kp<sub>14</sub> = 90–93 °C, Fp < –70 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,442, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,822) isolieren. Auch die analoge Reaktion von (4) mit Hexachlordin silan konnte bisher nur zu einem Pentachlordin silanyl-bis-trimethylsilyl-amin (Kp<sub>1</sub> = 78–80 °C) geführt werden, dem noch 20 % des 1,2-Di-(bis-trimethylsilyl-amino)-tetrachlordin silans beigemischt waren.

Die IR-Spektren von (1) und (3) zeigen die charakteristischen, sehr starken Banden von ν<sub>as</sub>SiNSi bei 925 bzw. 920 cm<sup>–1</sup> wie auch von δ-NH bei 1141 bzw. 1172 cm<sup>–1</sup>, wobei die normalerweise in Bis-silyl-aminen bei 1180 cm<sup>–1</sup> liegende NH-Bande im (1)-Ring auffallend geschwächt erscheint; sie gleicht damit der δ-NH-Bande im planaren (–R<sub>2</sub>Si–NH–)<sub>3</sub>-Ring (1159 cm<sup>–1</sup>).



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).

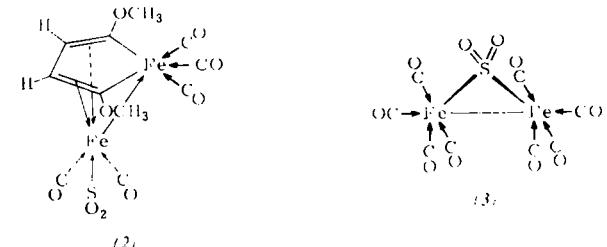
[6] M. V. George, D. Wittenberg u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 81, 361 (1959).

### SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub> substituieren. So entsteht bei eintätigigem Belichten einer Lösung von 3 g 1,1,1-Tricarbonyl-2,5-dimethoxy-ferracyclopentadien-π-eisentricarbonyl (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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ist in Äther unlöslich und wird durch THF oder Acetonitril zersetzt. Die Analyse zeigt, daß in (2) eine CO-Gruppe des Ausgangskomplexes durch SO<sub>2</sub> ersetzt ist. In Analogie zu Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [2] wird angenommen, daß die Substitution an der π-gebundenen Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe stattfand.



Dieisen-enneacarbonyl, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, ergibt mit Schwefeldioxyd schon ohne Belichten die gelbgefärbte Verbindung Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>SO<sub>2</sub> (3). Die Umsetzung läuft sowohl in Petroläther durch Einleiten von SO<sub>2</sub> ab (Ausb. ca. 18 %) als auch in flüssigem SO<sub>2</sub> bei –10 °C oder im Druckrohr bei 20 °C