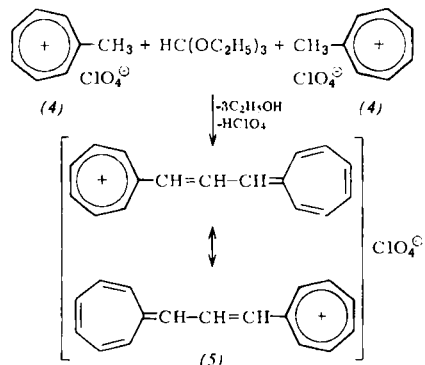
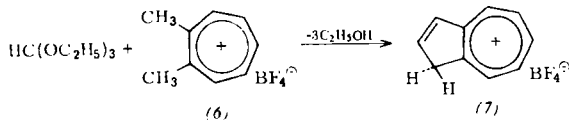


200 °C; λ_{\max} 252 (3,98), 368 (4,26), 374 (4,27), 381 (4,27) m μ (lg) in n-Hexan [2]. Auch andere reaktive Methylenverbindungen lassen sich so mit (2) zu Heptafulven-Derivaten umsetzen.

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-Dimethylaminobenzaldehyd (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].

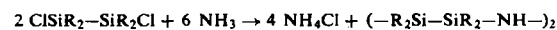
Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 448]

- [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

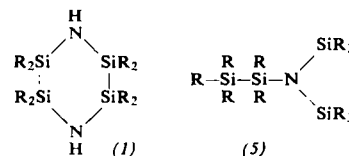


(R in der Folge stets = CH₃) im 2.3.5.6-Oktamethyl-1.4-diaza-2.3.5.6-tetrasilacyclohexan (1) (Fp = +1 °C, Kp₂ = 61 °C, n_D^{20} = 1,4760, D₄²⁰ = 0,8458) auch einen Si₄N₂-Ring („Tetrasilapiperazin“).

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-amin (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]

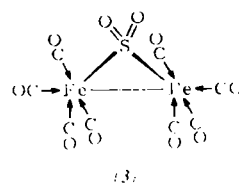
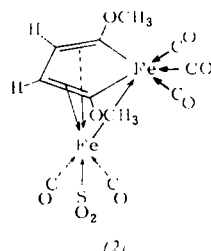
- [1] 29. Mitt. über SiN-Verbindungen. 22. Mitt. Angew. Chem. 75, 95 (1963); 23.–24. Chem. Ber.; 25.–28. Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- [2] H. Ernst, Dissertation, TH Aachen, 1958.
- [3] W. Fink, Angew. Chem. 73, 736 (1961).
- [4] S. D. Brewer u. C. P. Haber, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 (1948).
- [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)₉P(C₆H₅)₃(C₆H₅C₂C₆H₅)₂ [2] wird angenommen, daß die Substitution an der π -gebundenen Fe(CO)₃-Gruppe stattfand.



Diesen-enneacarbonyl, 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