

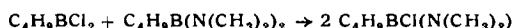
Zuschriften

Neue Dibor-Verbindungen

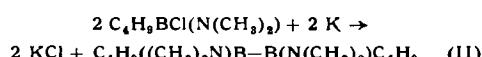
Von Dr. H. NÖTH¹⁾ und cand. chem. P. FRITZ
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Tetra(dimethylamino)-dibor, $B_2(N(CH_3)_2)_4$ (I), ist, im Gegensatz zu Tetraalkyl-dibor-Verbindungen, sehr stabil. Diese Beständigkeit der B-B-Bindung in I gegenüber Disproportionierung und Oxydation lässt sich auf die Betätigung von π -Bindungen durch Rückkoordinierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zum Bor-Atom zurückführen. Deshalb sollte ein 1,2-Dialkyl-1,2-bis(dimethylamino)-dibor, $R(R'_2N)B-B(NR'_2)R$ ($R'=CH_3$), beständiger als ein Tetraalkyl-dibor, jedoch unbeständiger als I sein.

Die Synthese der Verbindungen $R(R'_2N)B-B(NR'_2)R$ gelang uns wie folgt: Butyl-bis(dimethylamino)-boran, (K_p)₇₂₀ 181 °C wurde mit Butyl-dichloroboran



zu Butyl-dimethylamino-chloro-boran (K_p)₇₂₀ 164 °C komproportioniert und dann mit Na-K-Legierung in Gegenwart von Petroläther bei Raumtemperatur zur Dibor-Verbindung reduziert:



Hierbei entsteht II (K_p , 69 °C) in 60 % Ausbeute. Es ist ein farbloses, oxydationsempfindliches Öl, das bei Normaldruck unter völliger Zersetzung, im Vakuum jedoch unverändert destilliert werden kann. In Benzol löst es sich monomer (Mol.-Gew. ber. 224,0; gef. 222,3). Im IR-Spektrum liegt die B-N-Valenzfrequenz bei 1390 cm⁻¹.

Die analog darzustellende Äthyl-Verbindung ($B(N(CH_3)_2)C_2H_5$), haben wir noch nicht analysenrein gefasst, da sie instabiler als II ist. Hingegen gelang es das kristalline 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-dibor, $(B(N(CH_3)_2)C_6H_5)_2$ (F_p 86–92 °C) bei der Reduktion von Phenyl-dimethylamino-chloro-boran, $C_6H_5BCl(N(CH_3)_2)$ (K_p , 62 °C) zu isolieren. Es ist thermisch weniger beständig als II und zersetzt sich beim Kochen in Benzol.

Eingegangen am 23. Februar 1961 [Z 58]

¹⁾ IX. Mitteilung der „Beiträge zur Chemie des Bors“.

Verbindungen mit Si-O-Se und Ge-O-Se-Gruppierungen

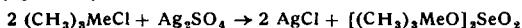
Über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren, V¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT,
Dr. H. SCHMIDBAUR,
Dipl.-Chem. INGEBORIS RUIDISCH und
Dipl.-Chem. P. BORNMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Es ist uns gelungen, überraschend stabile Ester der Selensäure sowohl mit Alkylsilanolen als auch mit Alkylgermanolen zu synthetisieren.

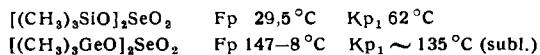
Trimethyl-chlorsilan und Trimethyl-chlorgerman reagieren in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln rasch mit Silberselenat und liefern in guten Ausbeuten Trimethylsilyl- oder Trimethylgermanylen-selenat.



(Me = Si, Ge). Die gleichen Produkte entstehen quantitativ in hoher Reinheit durch die Umlagerung von Hexamethyldisiloxan oder Hexamethyl-digermoxan mit reinstem und vollständig trockenem Selentrioxyd.



(Me = Si, Ge). Werden die letztgenannten Reaktionen nicht unter schonendsten Bedingungen und bei tiefen Temperaturen vorgenommen, dann treten heftige Explosionen auf, die zur totalen Autoxydation unter Abscheidung von rotem Selen führen (SeO_3 reagiert mit den meisten organischen Substanzen explosionsartig). SeO_3 erweist sich bei den Umsetzungen reaktiver als CrO_3 , jedoch weniger reaktiv als SO_3 ²⁾. Die Reaktionsprodukte sind prächtige, farblose Kristalle, die ohne Zersetzung schmelz- und destillierbar sind.



Diese Stabilität übertrifft die der Alkylselenate beträchtlich. Die Verbindungen sind in fast allen organischen Lösungsmitteln gut

löslich. Von Wasser werden sie rasch solvolysiert unter Bildung von Silanolen bzw. Germanolen und wässriger Selensäure.

Eingegangen am 27. Februar 1961 [Z 62]

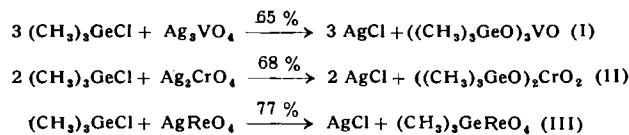
¹⁾ IV. Mitteil.: M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck.
²⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 93, 878 [1960]; Angew. Chem. 70, 704 [1958].

Trimethylgermanolester der Sauerstoffsäuren von Nebengruppenelementen

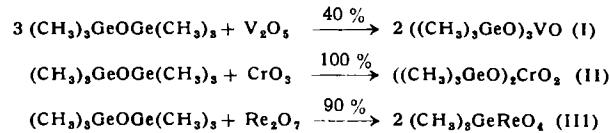
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹⁾
und Dipl.-Chem. INGEBORIS RUIDISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von tris-Trimethylgermanyl-orthovanadat (I), bis-Trimethylgermanyl-chromat (II) und Trimethylgermanyl-perrhenat (III) setzt man Trimethylchlorgerman²⁾ mit Silber-orthovanadat, Silberchromat bzw. Silberperrhenat in trockenem



Benzol um. Die gleichen Ester werden auch durch Einwirkung von Vanadinpentoxyd, Chromtrioxyd und Rheniumheptoxyd auf Hexamethyldigermoxan²⁾ erhalten.



I ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, F_p –18 °C. Die Vakuumdestillation ist mit großem Verlust verbunden, da im Siedepunktsintervall von 106–112 °C/1,5 Torr weitgehend Zerfall unter Abspaltung von Hexamethyl-digermoxan und Bildung von polymerem, nicht mehr destillierbarem Trimethylgermanyl-metavanadat eintritt:



II bildet goldgelbe Kristalle, F_p 61 °C, K_p , 97–98,5 °C. Die Destillation hat mit großer Vorsicht zu erfolgen, weil die dabei eintretende oxydative Zersetzung unter Umständen explosionsartig ablaufen kann.

III fällt in Form weißer Kristalle vom F_p 108 °C an und lässt sich unzersetzt bei einer Badtemperatur von 115 bis 125 °C/1,5 Torr sublimieren.

Die Ester sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit lange Zeit unverändert haltbar und in protoneninaktiven Lösungsmitteln unzersetzbar löslich. Von Wasser werden sie rasch unter Bildung von Trimethylgermanol bzw. Hexamethyldigermoxan und der den Estern zugrunde liegenden Säure hydrolysiert.

Präparative Verfahren zur Darstellung des benötigten Trimethylchlorgermans und Hexamethyldigermoxans werden an anderer Stelle beschrieben²⁾.

Eingegangen am 27. März 1961 [Z 73]

¹⁾ VII. Mitt. über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren. VI. Mitt.: M. Schmidt, I. Ruidisch u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck. – ²⁾ M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Heterolytische Spaltung der Ge-O-Ge- und Si-O-Ge-Bindung durch Phosphoroxychloride

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT¹⁾,
Dr. H. SCHMIDBAUR,
und Dipl.-Chem. INGEBORIS RUIDISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Hexamethyl-digermoxan reagiert mit äquimolaren Mengen $POCl_3$ bereits bei –20 °C exotherm und quantitativ zu Trimethylchlorgerman und dem Trimethylgermanyl-dichlorphosphat (I) –

