

die nicht übereinstimmende Elementaranalyse beweisen, daß die Autoren (1) nicht in Händen hatten.

Eingegangen am 4. Dezember 1962 [Z 405]

[1] 17. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; 16. Mitteil. L. Birkofer, A. Ritter u. H. Dickopp, Chem. Ber., im Druck.

[2] L. Birkofer, A. Ritter u. H. Dickopp, Chem. Ber., im Druck.

[3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 430 (1962).

## Ein Neutralkomplex des Aluminiums mit 2,2'-Dipyridyl

Von Prof. Dr. S. Herzog, Dipl.-Chem. K. Geisler [1] und Dipl.-Chem. H. Präkel [2]

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

Uns ist die erstmalige Darstellung des Tris-2,2'-Dipyridyl-aluminiums auf zwei Wegen gelungen (alle Operationen setzen strengsten Luft- und Wasserausschluß voraus).

Methode a) (mit K. Geisler). 0,9 g wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  wurde in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 3,16 g 2,2'-Dipyridyl (Molverhältnis 1:3) versetzt und die Suspension des entstandenen weißen Adduktes mit einer Lösung von drei Reduktionsäquivalenten Dilithiumdipyridyl in Tetrahydrofuran [3] umgesetzt. Es entstand eine sehr farbtiefe braune Lösung, aus der sich grüne Kriställchen abschieden. Ausbeute 1,65 g (gereinigt und aus Benzol umkristallisiert). Bei Luftzutritt erfolgt Oxydation unter Aufglühen und Ausstoßen von Dipyridyl-Dämpfen. Die Verbindung löst sich gelbbraun in Tetrahydrofuran, Benzol und Dioxan. Die Lösungen oxydieren sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Farbaufhellung. Mit Alkohol und Wasser tritt auch anaerob Zersetzung ein. Anaerobe Jodierung in Tetrahydrofuran führt nach einem Verbrauch von 2,97 (ber. 3) Grammatomen Jod zur  $\text{Al(III)}$ -Stufe. Die magnetische Messung ergab bei Zimmertemperatur eine Grammsuszeptibilität  $\chi_g = +4,23 \cdot 10^{-6}$  [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ], was 2,32 Bohrschen Magnetonen entspricht [4].

Methode b) (mit H. Präkel). 0,7 g 2,2'-Dipyridyl und 0,3 g Lithiumalanat werden mit 40 ml einer Mischung von Benzol und Tetrahydrofuran (Volumverhältnis 3:1) übergossen. Sofort setzt heftige Wasserstoffentwicklung ein; die Lösung wird rotbraun, und es fallen glitzernde grüne Kristalle von  $\text{AlDipy}_3$  aus. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß wird abfiltriert und mit Benzol extrahiert; Ausbeute ca. 0,1 g. Beim Erhitzen im Hochvakuum (ca.  $10^{-4}$  torr) tritt bei  $285^\circ\text{C}$  unter teilweiser Zersetzung Sublimation ein. Die Bildung von  $\text{AlDipy}_3$  beobachteten wir auch häufig bei der Behandlung der Dipyridylkomplexe verschiedener Metalle mit Alanat.

Eingegangen am 20. November 1962 [Z 397]

[1] Teil der Diplomarbeit K. Geisler, Greifswald 1960.

[2] Teil der Dissertation H. Präkel, Greifswald, noch nicht abgeschlossen.

[3] S. Herzog et al., Z. Chem. 2, 208, 225 (1962).

[4] W. Kalies danken wir für die magnetische Messung.

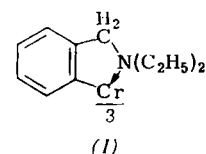
## Tri- $[\omega$ -N-diäthylamino]-tolylchrom

Von Prof. Dr. G. Bähr und Dipl.-Chem. H. Zohm

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Brsg. [\*]

Frühere Ergebnisse bei Synthesen metallorganischer Chelate des Aluminiums [1] und Berylliums [2] lassen sich auf Übergangsmetalle übertragen. Nach der Reaktionsfolge:

o-Toluidin  $\rightarrow$  o-Bromtoluol  $\rightarrow$  o-Brombenzylbromid  $\rightarrow$  o-Brombenzyl-diäthyl-amin  $\rightarrow$  o-Lithiobenzyl-diäthyl-amin und Umsetzung des letzteren mit wasserfreiem Chrom(III)-chlorid in Äther bei Raumtemperatur unter Stickstoff erhielten wir das Organochrom-Chelat (1).



rid in Äther bei Raumtemperatur unter Stickstoff erhielten wir das Organochrom-Chelat (1).

Die Umsetzung verläuft glatt: nach ca. 15 min ist das in stöchiometrischer Menge eingesetzte Chrom(III)-chlorid bis auf Spuren verbraucht. (1) bildet glänzend-granatrote Kristalle, löst sich in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, wird durch Umkristallisieren aus heißem Isooctan gereinigt und zeigt in Benzol einfache Molekulargröße. (1) ist erwartungsgemäß hoch empfindlich gegen Luftauerstoff (fein verteilt kann es verglimmen), wird von Wasser zu Chrom(III)-oxydhydrat und Benzyl-diäthyl-amin hydrolysiert, hält sich aber unter trockenem Stickstoff unverändert [3].

Weitere Untersuchungen mit breiter Variation der Übergangsmetalle und der organischen Liganden sind im Gange.

Eingegangen am 12. Februar 1962 Z [389]

Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Neue Anschrift: Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, Lehrstuhl f. anorgan. Chemie.

[1] G. Bähr u. G. E. Müller, Chem. Ber. 88, 251, 1765 (1955).

[2] G. Bähr u. K.-H. Thiele, Chem. Ber. 90, 1578 (1957).

[3] Anmerk. b. d. Korrektur (11. Nov. 1962): Das Chelat (1) ist paramagnetisch und (in Nitrobenzol) nichtleitend.

## Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(0)

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. S. Breitschaft

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch kurze Umsetzung von Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$  [1] mit Cycloheptatrien-1,3,5 unter  $\text{N}_2$  bei Anwesenheit von  $\text{AlCl}_3$  und nachfolgende Hydrolyse wurde grünlich gelbes, paramagnetisches (1 ungeg. Elektron) Cyclopentadienyl - cycloheptatrienyl - chrom (I) - Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^+$  in 75 % Ausbeute erhalten. Das zu  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  enge Analogien zeigende, in Wasser gut beständige Komplexion fällt als Hexafluorophosphat ( $p_{\text{eff}} = 2,0$  Bohrsche Magnetonen), Perchlorat und Reineckeat. Mit alkalischer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung läßt es sich zu in organischen Medien tiefblau löslichem, sehr luftempfindlichem, ungeladenem Cyclopentadienyl - cycloheptatrienyl - chrom(0)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7$  reduzieren. Die bei  $80^\circ\text{C}$  im Hochvakuum sublimierbare, bei  $\sim 230^\circ\text{C}$  schmelzende, in Benzol monomer lösliche, diamagnetische, blaugrüne Verbindung weist nach dem Kernresonanzspektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  nur zwei Protonensorten im Verhältnis 5:7 mit  $\tau$ -Werten bei 6,90 bzw. 5,08 auf, d. h. es liegt ein mit  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  isoelektronischer, echter Durchdringungskomplex mit zwei hochsymmetrisierten Ringen vor. Sein IR-Spektrum zeigt charakteristische, eindeutig zuzuweisende Banden bei 1423, 1110, 1014/1004, 822, (808 br)  $\text{cm}^{-1}$  für den  $\pi$ -gebundenen Fünfring und solche bei 1244, 970, 863, (808 br)  $\text{cm}^{-1}$  für den Siebenring. Die mit 1421, 1108, 1012/1003, 802, (784 br)  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1240, 957, 851, (784 br)  $\text{cm}^{-1}$  ganz ähnlich liegenden Absorptionen [2] des schon früher erhaltenen, paramagnetischen (1 ungeg. Elektron)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$  [3] bestätigen eine identische Struktur desselben und damit auch bei der V-Verbindung den hochsymmetrischen Molekelbau. Das Dipolmoment von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7$  mit  $\mu = 0,79 \pm 0,05$  Debye in Benzol bzw.  $0,73 \pm 0,05$  Debye in Cyclohexan beweist im übrigen eine schwache Ladungsaufspaltung im Komplex. Sie dürfte vorerst im Sinne eines  $\delta^+$ -

geladenen Siebenrings und  $\delta^-$ -geladenen Fünfringes zu deuten sein. Wir nehmen die Ringe parallel einander gegenüberstehend an.

Eingegangen am 2. November 1962 [Z 383]

- [1] E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).  
[2] H. P. Fritz, Habilitationsarbeit, Universität München 1962.  
[3] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 81, 5263 (1959).

## Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Kalium-hexafluorotechnetat (IV)

Von Dr. K. Schwochau und Prof. Dr. W. Herr

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“  
der Kernforschungsanlage Jülich und  
Institut für Kernchemie der Universität Köln [\*]

Wir erhielten  $K_2[{}^{99}\text{TcF}_6]$  in Anlehnung an die Darstellung der analogen Re-Verbindung [1] beim Schmelzen von  $K_2[\text{TcBr}_6]$  mit  $\text{KHF}_2$ . Durch Umkristallisieren aus Wasser konnte Kalium-fluorotechnetat in blaßrosafarbenen, sechseckigen Blättchen in 60 bis 70 % Ausb. rein gewonnen werden. Die Löslichkeit des Salzes beträgt bei 25 °C 1,5 g pro 100 g Wasser.

Die Absorptionsspektren des  $[\text{TcF}_6]^{2-}$ - und  $[\text{ReF}_6]^{2-}$ -Ions sind im sichtbaren, UV- und IR-Bereich erwartungsgemäß weitgehend ähnlich. Während die übrigen Hexahalogen-Komplexe des vierwertigen Technetiums und Rheniums im infraroten Spektralbereich von 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  nicht absorbieren, wurde für  $K_2[\text{TcF}_6]$  eine intensive Bande bei 574  $\text{cm}^{-1}$  (17,4  $\mu\text{m}$ ), für  $K_2[\text{ReF}_6]$  bei 550  $\text{cm}^{-1}$  (18,2  $\mu\text{m}$ ) gefunden, die der Tc-F- bzw. Re-F-Schwingung zuzuordnen ist.

Besonders bemerkenswert ist die Beständigkeit des Fluorotechnetats gegen hydrolytische Zersetzung. Chloro-, Bromo- und Jodotechnetat(IV) hydrolysieren bereits in schwach saurer Lösung,  $[\text{TcF}_6]^{2-}$  dagegen erst in heißer konz. Alkalilauge. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen kristallisiert  $K_2[\text{TcF}_6]$  bei Raumtemperatur im trigonalen  $K_2[\text{GeF}_6]$ -Typ [2] mit den Gitterkonstanten  $a = 5,807 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,645 \pm 0,002 \text{ \AA}$  und ist mit  $K_2[\text{ReF}_6]$  [1,3] und einer Tieftemperatur des  $K_2[\text{MnF}_6]$  [4] isotyp. Die Dichte des Kaliumfluorotechnetats wurde zu  $\rho = 3,58 \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bestimmt [5]. In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur folgt daraus, daß in der Elementarzelle 1 Formeleinheit enthalten ist.

Frl. A. Sieburg hat dankenswerterweise die Untersuchungen am Rhenium ausgeführt.

Eingegangen am 5. Dezember 1962 [Z 404]

[\*] Z. Zt. im Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz.

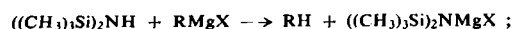
- [1] E. Weise, Z. anorg. allg. Chem. 283, 377 (1956).  
[2] J. L. Hoard u. W. B. Vincent, J. Amer. chem. Soc. 61, 2849 (1939).  
[3] R. D. Peacock, Chem. and Ind. 1955, 1453.  
[4] H. Bode u. W. Wendt, Z. anorg. allg. Chem. 269, 165 (1952).  
[5] Dichtebestimmung vgl. K. Schwochau, Z. Naturforsch. 17a, 630 (1962).

## Silylamido-substituierte Grignard-Verbindungen [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Kuckertz

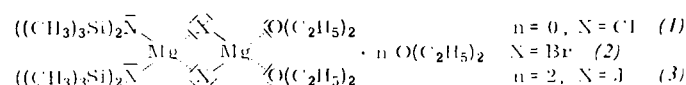
Institut für Anorganische Chemie der TH Graz

Die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Hexamethyldisilazan



R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; X = Cl, Br, J) gibt nach starkem Abkühlen der konz. ätherischen Lösungen außerordentlich gut

kristallisierende silylamido-substituierte Derivate. Analysen, Molekulargewichte, Eigenschaften und Reaktionen weisen auf über Halogenbrücken verknüpfte Zweikernkomplexe, Di- $\mu$ -halogeno-tetrakis-[trimethylsilyl]-diamido-dimagnesium-2 oder 4-diäthyläther, hin:



Das Br-Derivat, ursprünglich vermutlich als (2)  $\cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  vorliegend, verflüssigt sich beim Auftauen im Kristalläther und geht nach dessen Verdunsten in feinkristallines (2) über. Die nicht sehr scharfen Schmelzpunkte liegen bei 106 °C (1), 98 °C (2) und 60 °C (3). Bei höheren Temperaturen tritt neben Ätherabspaltung Pyrolyse zu leichter flüchtigen SiN-Derivaten ein.

(1–3) sind in Benzin, Cyclohexan, Benzol und Toluol gut, in Äther sehr gut löslich. Von Wasser werden sie rasch zersetzt. Längeres Rückflußerhitzen von (3) in benzolischer Lösung läßt einen Niederschlag der angenäherten Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Mg} \cdot 2 \text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ausfallen. Dioxan spaltet in  $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  und weißes, kristallines, recht hygroskopisches und in organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliches  $\text{Mg}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2 \cdot 3 \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ . Umsetzung von (3) mit  $\text{NaN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  führt überwiegend zu NaJ und  $\text{Mg}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , das durch Sublimation bei 1 Torr und 100 °C in das ätherfreie Magnesium-tetrakis-[trimethylsilyl]-diamid übergeht. (2) reagiert in siedendem Benzol nicht mehr wie die Alkali-bis-[silyl]-amide mit  $\text{SiCl}_4$  zu dreifach silylsubstituierten Aminen.

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 395]

[1] 20. Mitteilg. über SiN-Verbindungen.

## Tris-[trialkoxysilyl]-amine und verwandte Verbindungen [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Bürger

Institut für Anorganische Chemie der TH Graz

Alkoxydisilazane und Organo-alkoxy-disilazane wie  $[(\text{RO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$ ,  $[\text{R}'(\text{RO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$  oder  $[\text{R}''\text{R}'(\text{RO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$  [2] werden in benzolischer Lösung oder auch direkt von  $\text{NaNH}_2$  metalliert. Zugabe von Benzin läßt die Natrium-bis-[organo/alkoxysilyl]-amide [3] kristallin ausfallen. Dargestellt wurden u. a.  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2$  (Fp = 182–184 °C);  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$  (Fp = 204–206 °C);  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2]_2$  (Fp = 171–172 °C);  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$  (Fp = 70 °C). Sie sind in organischen Lösungsmitteln, selbst unpolaren, mäßig bis gut löslich, liegen darin dimer vor und setzen sich mit  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{RSiCl}_3$ , nicht aber mit  $\text{R}_3\text{SiCl}$  oder  $(\text{RO})_3\text{SiCl}$ , zu dreifach silyl-substituierten Aminen wie  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSiCl}_3$  (Kp = 100 °C/1 Torr);  $[(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  (Kp = 79 °C/2 Torr) oder  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{Si}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  (Kp = 110 °C/1 Torr) um. Diese gehen durch Alkoholyse in Gegenwart von Pyridin oder auch durch Umsetzung mit Alkalialkoholat in symmetrische und unsymmetrisch dreifach trialcoxysilyl- oder organo/alkoxysilyl-substituierte Amine über:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$  (Kp = 110 °C) oder  $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}]_3\text{N}$  (Kp = 90 °C/4 Torr) oder  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{Si}]_3\text{N}$  (Kp = 108 °C/1 Torr). Infolge der vollständigen Abschirmung durch die Isopropylgruppen zeichnet sich das weitgehend kugelförmige  $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}]_3\text{N}$ , (Fp = 267 °C, Kp = 284 °C), durch eine erstaunliche Hydrolysebeständigkeit aus.

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 402]

[1] 22. Mitteilg. über Si–N-Verbindungen.

- [2] H. Bürger u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).  
[3] Vgl. U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).