

Das aus β -Tetralon und Piperidin erhaltliche Enamin bildet über Typ (1) ($R = C_6H_5$; gelbe Nadeln, $F_p = 115-116^\circ C$) das Pyryliumperchlorat (5) ($R = C_6H_5$; $F_p = 210^\circ C$ (Zers.)); das daraus gewonnene Pyridinderivat schmilzt bei $130^\circ C$.

Eingegangen am 22. April 1963 [Z 493]

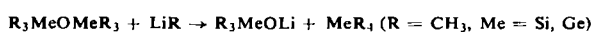
[1] Pyryliumverbindungen, III; II. Mitteil.: G. Fischer u. W. Schroth, Z. Chem., im Druck.

Zur präparativen Darstellung von Trimethyl-silanolat und -germanolat

Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Eine Veröffentlichung [1] veranlaßt uns, über Untersuchungen zu berichten, nach denen $(CH_3)_3SiOLi$ (1) und $(CH_3)_3GeOLi$ (2) erheblich günstiger darstellbar sind. Die Spaltung von Hexamethyl-disiloxan und Hexamethyldigermoxan [2,3] führt bereits in Diäthyläther quantitativ



zu MeR_4 und (1) oder (2). Tetrahydrofuran erschwert die Aufarbeitung erheblich und führt zu unreinen Produkten („farbige“ Lösungen [1] von farblosem (1) oder (2)). Der Verlust von 50 % Me (als MeR_4) wird vermieden durch die Spaltung von Dimethyl-polysiloxan und -germoxan beliebiger Molekülgröße, die in Diäthyläther nach



quantitativ zu reinem, in Substanz isolierbarem (1) oder (2) [3] führt.

Solche Spaltungen lassen sich auch auf die analogen S- [4] und Se-Verbindungen [5] übertragen.

(1) und (2) eignen sich nicht nur zur Synthese des $(CH_3)_3SiOSn(CH_3)_3$ [6] und $(CH_3)_3SiOGe(CH_3)_3$ [7], sondern auch des nach [1] nicht zugänglichen $(CH_3)_3GeOSn(CH_3)_3$ (3). (3) entsteht quantitativ aus (2) und Trimethylchlorstannan als farblose Flüssigkeit vom $K_{p12} = 51^\circ C$ (durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert). (3) wird von Li-organischen Verbindungen erwartungsgemäß am Sn-Atom angegriffen.

Eingegangen am 3. Mai 1963 [Z 497]

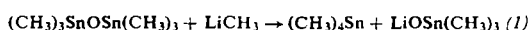
- [1] D. Seyferth u. D. L. Alleston, Inorg. Chem. 2, 418 (1963).
- [2] M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 (1961).
- [3] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber. 96, 821 (1963).
- [4] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber., 96, 1424 (1963).
- [5] I. Ruidisch u. M. Schmidt, J. metallorg. Chem., im Druck.
- [6] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2963 (1961).
- [7] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Chem. Ber. 94, 1138 (1961).

Lithiumtrimethylstannolat

Von Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. Hussek

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

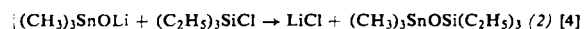
Ätherische Lösungen von $LiCH_3$ spalten Hexamethyldistannoxan bei Raumtemperatur rasch und quantitativ in Tetramethylzinn und Lithiumtrimethylstannolat (1) [1]:



(1) ist farblos, kristallin, stark feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf $200^\circ C$ langsam ohne zu schmelzen. (1) löst sich jedoch gut in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Cyclohexan und CCl_4 ; in Benzol ist es nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen hexamer. Es weist im IR-Spektrum (Nujol) charakteristische Banden bei $3,35$ und $3,45 \mu$ (ν_{CH_3}), $7,10$

und $8,41 \mu$ (δ_{CH_3}) sowie $12,95 \mu$ (ρ_{CH_3}) auf. Das NMR-Spektrum zeigt (in CCl_4) nur ein Protonensignal, das von symmetrisch angeordneten Satelliten, entstanden durch die Kopplungsvorgänge $H-^{13}C$, $H-C-^{117}Sn$ und $H-C-^{119}Sn$, begleitet wird. ($\tau = 9,76$ [ppm] gegen TMS, $J_{H-^{13}C} = 128$, $J_{H-^{117}Sn} = 54,0$, $J_{H-^{119}Sn} = 56,5$ [c/s]).

Aus (1) und Alkylchlorsilanen und -germanen können Alkylstannosiloxane bzw. -germoxane synthetisiert werden, die teilweise bereits aus Alkylchlorstannanen und Alkylsilanolaten bzw. -germanolaten dargestellt worden sind [1-3]. So entsteht z. B. (2), $K_{p1.5} = 48-49^\circ C$, in guter Ausbeute nach



Alkyldistanno-siloxane wie $(CH_3)_3SnOSi(CH_3)_2OSn(CH_3)_3$ (3) sind erstmals über (1) und $(CH_3)_2SiCl_2$ zugänglich. Die Struktur von (3), einer farblosen Flüssigkeit vom $K_{p1} = 77^\circ C$, konnte durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum ($\tau_1 = 10,12$ [ppm] für $(CH_3)_2Si$ und $\tau_2 = 9,62$ [ppm] für $(CH_3)_3Sn$, $J_{H-^{117}Sn} = 54,7$ [c/s], $J_{H-^{119}Sn} = 57,2$ [c/s]) eindeutig bewiesen werden. Diese NMR-Daten sind bemerkenswert verschieden von den Konstanten analoger Substanzen wie $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ mit $\tau = 9,98$ für $(CH_3)_2Si$, und $(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$ mit $\tau = 9,77$ [ppm], $J_{H-^{13}C} = 128,9$, $J_{H-^{117}Sn} = 53,6$ und $J_{H-^{119}Sn} = 56,0$ [c/s].

Eingegangen am 3. Mai 1963 [Z 498]

[1] Vgl. J. Ruidisch u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 575 (1963).

[2] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Chem. Ber. 94, 1138 (1961).

[3] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

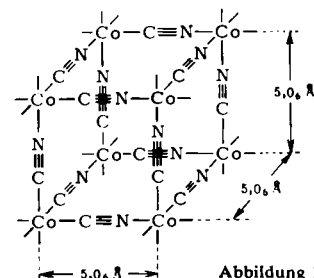
[4] NMR-Spektrum: $(CH_3)_3Sn$: $\tau = 9,60$ [ppm], $J_{H-^{13}C} = 129,3$ [c/s], $J_{H-^{117}Sn} = 54,3$, $J_{H-^{119}Sn} = 57,2$. $(C_2H_5)_3Si$: A_3B_2 -Problem mit $J/\Delta\tau = 0,269$. $\tau_{CH_3} = 9,05$ [ppm], $\tau_{CH_2} = 9,54$ [ppm], $J_{H-C-H} = 8,0$ [c/s]. (Gemessen in CCl_4 ; c = 5 %, 60 MHz, $23^\circ C$, TMS als interner Standard.)

Kobalt(II)-cyanid, seine dreidimensionale Skelettstruktur und Einlagerungsverbindungen

Von Prof. Dr. Armin Weiss und cand. chem. W. Rothenstein

Anorgan.-Chem. Institut der Universität Heidelberg

Das fleischfarbene, wasserhaltige und das tiefblaue, wasserfreie $Co(CN)_2$ liefern identische Röntgendiagramme, die sich kubisch mit einer Elementarkantenlänge von $10,12 \text{ \AA}$ indizieren lassen. Da die wasserhaltigen Präparate bis zu ca. 3 Mole H_2O im Kristallinnern enthalten, bedeutet dies, daß im wasserfreien $Co(CN)_2$ große Hohlräume vorliegen müssen. Dies wird auch durch die Bildung von Einschluß- oder Einlagerungsverbindungen mit den verschiedensten polaren Verbindungen X, wie z. B. n-Alkoholen, Nitrilen, Aldehyden, Carbonsäuren, Aminen, Arylhalogeniden usw. gezeigt. Die Einlagerungsverbindungen sind nicht durch ein bestimmtes Molverhältnis $(Co(CN)_2)_nX$, sondern durch ein konstantes Volumenverhältnis $V_{Co(CN)_2}:V_X$ charakterisiert. Pro Mol wasserfreies $Co(CN)_2$ können ca. 30 ml eingelagert werden.



Die Bildung der Einlagerungsverbindungen findet eine einfache Deutung in der Kristallstruktur von $Co(CN)_2$. Es liegt ein dreidimensionales weitmaschiges Gerüst $Co(CN)_3$ vor (Abb. 1).

Zur Erfüllung der Stöchiometrie $\text{Co}(\text{CN})_2$ ist in jedem zweiten Teilwürfel ein Co^{2+} -Ion gebunden. Die Struktur von $\text{Co}(\text{CN})_2$ ist demnach als $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_3]_2$ zu formulieren. Ob die im dreidimensionalen Skelett gebundenen Co-Atome abwechselnd von je 6 C- oder 6 N-Atomen umgeben sind (also $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen auftreten) oder jeweils von 3 C- und 3 N-Atomen, läßt sich röntgenographisch nicht entscheiden. Moleküle, deren kleinster *van der Waals*-Durchmesser 3,6 Å wesentlich überschreitet, können in das Gerüst nicht eingelagert werden. $\text{Co}(\text{CN})_2$ hat daher auch Molekülsieb-Eigenschaften.

Die Struktur hat große Ähnlichkeit mit der von $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ [1, 2].

$\text{Co}(\text{CN})_2$ kann auch HCN-Moleküle ins Kristallinnere aufnehmen und so auf Grund des analytisch ermittelten Co:CN-Verhältnisses $> 1:2$ eine partielle Oxydation von Co^{2+} zu Co^{3+} vortäuschen.

Eingegangen am 6. Mai 1963 [Z 499]

- [1] J. F. Keggin u. F. D. Miles, *Nature* (London) 137, 577 (1936).
[2] A. Vacicgo u. A. Mugnoli, *Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur* 8, 25, 531 (1958).

Über eine neue Fulven-Synthese [1]

Von Dr. W. Freiesleben, München

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
München

Bisher kann man Fulvene bestenfalls in 80% Ausbeute und stark mit harzreichen Produkten verunreinigt durch Kondensation von Cyclopentadien oder analogen Verbindungen mit Carbonyl-Verbindungen in Gegenwart starker Alkalien herstellen. Wir verwenden nun als Kondensationsmittel prim. und sek. Amine, deren katalytische Wirksamkeit von ihrer Fähigkeit abhängt, mit der Carbonyl-Verbindung Imine bzw. in Gegenwart von monomerem Cyclopentadien Mannich-Basen zu bilden.

Die Kondensation von primären aliphatischen Aminen mit aliphatischen Aldehyden oder Ketonen führt bereits bei Zimmertemperatur rasch zu Schiffschen Basen, die in einer Gleichgewichtskonzentration im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Ferner ist bekannt, daß sich H-acide Verbindungen an die C=N-Doppelbindung unter Bildung von Mannich-Basen addieren, und daß sich Mannich-Basen unter gewissen Voraussetzungen unter Amin-Eliminierung zersetzen. Die neue Fulven-Synthese scheint eine Kombination dieser bekannten Umsetzungen zu sein.

Es eignen sich als Katalysatoren grundsätzlich alle Amine, die eine Mannich-Reaktion eingehen. Die katalytische Wirksamkeit ist jedoch auf diese Stickstoff-Verbindungen nicht beschränkt, z. B. verläuft bei Verwendung von Methylhydrazin oder Phenylhydrazin die Reaktion glatt. Auch Phenylhydrazone reagieren mit Cyclopentadien bereits bei Zimmertemperatur unter Fulven-Bildung. Als Carbonyl-Verbindungen sind Ketone und Aldehyde gleichermaßen geeignet. Auch ungesättigte Aldehyde wie z. B. Crotonaldehyd reagieren in Gegenwart von wenig Amin mit Cyclopentadien zu den entspr. ungesättigten Fulvenen.

Als Dien-Komponente können alle Verbindungen dienen, die eine von zwei Doppelbindungen benachbarte CH_2 -Gruppe enthalten. Die Kondensation läuft bei Zimmertemperatur auch im wäßrigen Medium mit befriedigender Geschwindigkeit ab und führt quantitativ zu Fulvenen. Man mischt z. B. 1 Mol monomeres Cyclopentadien mit 1 Mol Aceton und versetzt die Mischung mit einer ca. 30-proz. wäßrigen Methylamin-Lösung, die 0,15 Mol CH_3NH_2 enthält. Nach ca. 30 min hat sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten getrennt. Davon ist die obere Schicht fast reines 6,6-Dimethylfulven mit einem geringen Anteil gelösten Amins.

Eingegangen am 6. Mai 1963 [Z 503]

[1] Entsprechende Patente sind angemeldet.

Isolierung von Trimethyltitanjodid

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dipl.-Chem. G. Groh

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

Bei der Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ mit CF_3J bei tiefen Temperaturen bildete sich $(\text{CH}_3)_3\text{TiJ}$; Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CF}_3)_n\text{Ti}(\text{CH}_3)_{4-n}$ entstanden nicht.

Mehrfach umkondensiertes, gasförmiges CF_3J wurde bei -78°C in hellgelbe Lösungen von reinem $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ in Äther/n-Hexan (2:1) eingeleitet. Beim Erwärmen auf ca. -50°C färbten sich die Lösungen bräunlich und gaben nun im Gegensatz zur Ausgangslösung keinen positiven Gilman-Test mehr. Während des Einengens im Vakuum bei etwa -65°C schieden sich an den Kolbenwandungen gelbe Kristallnadeln von $(\text{CH}_3)_3\text{TiJ}$ ab, die nur bei tiefer Temperatur und Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit beständig sind. Zur Analyse wurde bis zur Trockne eingedampft und der Gesamtückstand mit Wasser zersetzt. Hierbei entstand als gasförmiges Zersetzungsprodukt nur Methan, das durch das IR-Spektrum nachgewiesen wurde. Die CH_4 -Menge wurde durch Druckmessung ermittelt. Die wäßrige Lösung des Rückstands war klar, die saure Reaktion (pH ca. 2) beruhte auf der Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure. Für das Verhältnis $\text{HJ}:\text{CH}_4$ fanden wir im Mittel 1:2,95. Die gravimetrisch ermittelten Titan-Werte waren wegen thermischer Zersetzung etwas zu hoch.

Über den Reaktionsablauf kann noch keine eindeutige Aussage gemacht werden. Das Auftreten von CH_3J als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung läßt jedoch erkennen, daß nicht einfach eine CH_3 -Gruppe des $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ gegen das J-Atom des CF_3J ausgetauscht wird.

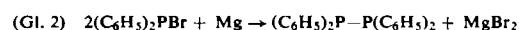
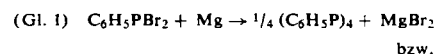
Eingegangen am 8. Mai 1963 [Z 500]

Neues Verfahren zur Errichtung von P—P-Bindungen

Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. W. Grünwald

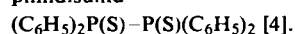
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der TH Aachen

PBr_3 und PSBr_3 reagieren in Diäthyläther mit Magnesium zu MgBr_2 -Ätherat und rotem Phosphor [1] bzw. einem Produkt der Bruttozusammensetzung $(\text{PS})_x$ [2]. Analog entsteht aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$ in guter Ausbeute nach



Tetraphenyl-cyclotetraphosphin [3] und Tetraphenyl-diphosphin [4]. Diese Umsetzungen gehen bereits bei Zimmertemperatur glatt vonstatten. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, ein Äther-Benzolgemisch als Lösungsmittel zu verwenden und aus der Reaktionslösung das als Ätherat gelöste MgBr_2 durch Zugabe von Dioxan auszufällen.

Umsetzung des gemäß Gl. 2 erhaltenen Reaktionsgemischs mit Schwefel gibt praktisch quantitativ Tetraphenyl-diphosphindisulfid



Die für die Umsetzungen benötigten Phenylphosphorbromide werden sehr einfach erhalten, indem man die leicht zugänglichen Chloride bei $100-200^\circ\text{C}$ mit PBr_3 aequilibriert und aus dem Gleichgewicht PCl_3 und ebenfalls entstandene Phosphorchlorobromide $\text{PBr}_3-n\text{Cl}_n$ ($n = 1, 2$) kontinuierlich abdestilliert. Die Ausbeuten an $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$, $K_{p11} = 124-126^\circ\text{C}$, und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$, $K_{p0,35} = 140-141^\circ\text{C}$, liegen bei ca. 90%.

In der Umsetzung von Phosphorbromiden mit Magnesium steht demnach ein weiteres Verfahren zur Knüpfung von