

Das aus  $\beta$ -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]

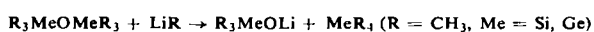
[1] Pyryliumverbindungen, III; II. Mitteil.: G. Fischer u. W. Schroth, Z. Chem., im Druck.

## 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]

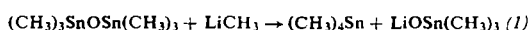
- [1] D. Seyferth u. D. L. Alleston, Inorg. Chem. 2, 418 (1963).
- [2] M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 (1961).
- [3] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber. 96, 821 (1963).
- [4] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber., 96, 1424 (1963).
- [5] I. Ruidisch u. M. Schmidt, J. metallorg. 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

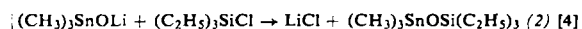
Ätherische Lösungen von  $LiCH_3$  spalten Hexamethyldistannoxan bei Raumtemperatur rasch und quantitativ in Tetramethylzinn und Lithiumtrimethylstannolat (1) [1]:



(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  $3,45 \mu$  ( $\nu_{CH_3}$ ),  $7,10$

und  $8,41 \mu$  ( $\delta_{CH_3}$ ) sowie  $12,95 \mu$  ( $\rho_{CH_3}$ ) 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],  $J_{HCCH} = 8,0$  [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.

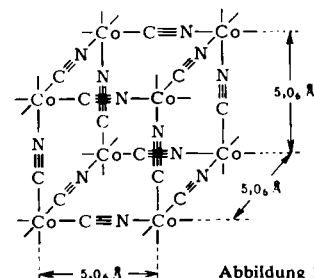


Abbildung 1

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).