

Das aus β -Tetralon und Piperidin erhältliche 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]

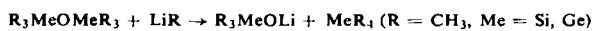
[1] Pyryliumverbindungen, III; II. Mitteil.: G. Fischer u. W. Schroth, Z. Chem., im Druck.

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 Hexamethyldermoxan [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]

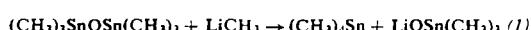
- [1] D. Seyferth u. D. L. Alleson, Inorg. Chem. 2, 418 (1963).
- [2] M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 (1961).
- [3] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber. 96, 821 (1963).
- [4] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber., 96, 1424 (1963).
- [5] I. Ruidisch u. M. Schmidt, J. metallorg. 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 Hexamethyl-distannoxyan bei Raumtemperatur rasch und quantitativ in Tetramethylzinn und Lithiumtrimethyl-stannolat (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 $3,45 \mu$ (νCH_3), $7,10$

und $8,41 \mu$ (δCH_3) sowie $12,95 \mu$ (ρCH_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 Alkylstannoxane bzw. -germoxane synthetisiert werden, die teilweise bereits aus Alkylchlorstannanen und Alkalisisanolaten 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 $(Co(CN)_2:X)$, sondern durch ein konstantes Volumenverhältnis $V_{Co(CN)_2}:V_X$ charakterisiert. Pro Mol wasserfreies $Co(CN)_2$ können ca. 30 ml eingelagert werden.

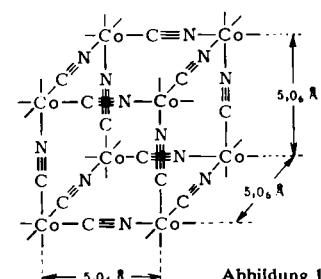


Abbildung 1

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).