

liche Verbindung sublimiert im Hochvakuum ab 50 °C. Den Beweis für die Doppelkegelstruktur gibt das IR-Spektrum. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an $C_5H_5CrC_6H_6$ [2] erhält man in Nujol/Hostaflon für den kovalent gebundenen, symmetrisierten C_5H_5 -Liganden (Sym. C_{5v}) typische IR-Absorptionen bei 1404, 1096, 996, 814 und 791 cm^{-1} . Dem π -gebundenen unverzerrten Benzolliganden (Sym. C_{6v}) sind Banden bei 1404, 977, 950, 838 und 761 cm^{-1} zuzuordnen. Der Paramagnetismus (1,68 B. M.) [3] entspricht dem Wert für ein ungepaartes Elektron. Das in der isoelektronischen Reihe zwischen $(C_5H_5)_2MoH_2$ [4] und $(C_6H_6)_2Mo$ [5] denkbare Bindeglied $C_5H_5(C_6H_6)MoH$ wurde nicht beobachtet.

Eingegangen am 5. Dezember 1963 [Z 627]

- [1] E. O. Fischer u. F. J. Kohl, Z. Naturforsch. 18b, 504 (1963).
- [2] J. Manchot, Dissertation, TH München 1963; E. O. Fischer u. H. P. Kögl, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).
- [3] Messungen von K. Schwarzs.
- [4] M. L. H. Green, C. N. Street u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 14b, 738 (1959); E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 (1960).
- [5] E. O. Fischer u. H. O. Stahl, Chem. Ber. 89, 1805 (1956).

Neues Darstellungsverfahren für Trialkylarsine und -stibine

Von Dr. W. Stamm und A. Breindel, M. S.

Forschungszentrum der Stauffer Chemical Company, Chauncey, N.Y., USA

Bekannte Darstellungsverfahren für Trialkylarsine und -stibine sind die Alkylierung von Arsen- bzw. Antimonhalogeniden mit Grignard-Verbindungen, Zink- [1] und Aluminiumalkylen [2]. Wir konnten AsR_3 und SbR_3 aus As_2O_3 bzw. Sb_2O_3 mit Aluminiumalkylen in teilweise guten Ausbeuten gewinnen [3].

Feingepulvertes As_2O_3 oder Sb_2O_3 wird vorteilhaft z. B. in Hexan dispergiert, dann langsam mit dem Aluminiumalkyl versetzt und 1 bis 2 Std. bei 60 °C gehalten. Trialkylarsine und -stibine werden durch Hochvakuumdestillation aus dem Gleichgewicht entfernt.



Um voll-alkylierte Arsine und Stibine in befriedigenden Ausbeuten zu erhalten, muß ein Überschuß von Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Die Ausbeuten an MR_3 fallen in den Reihen

$M = Sb > As > Bi$ und

$R = C_2H_5 - > n-C_4H_9 - > i-C_4H_9 - > i-C_6H_{13} -$

wie aus den folgenden Beispielen, in denen ein Molverhältnis $AlR_3 : M_2O_3$ wie 3:1 eingesetzt wurde, ersichtlich ist: $(C_2H_5)_3Sb$ (89 %), $(n-C_4H_9)_3Sb$ (87 %), $(i-C_4H_9)_3Sb$ (71 %), $(i-C_6H_{13})_3Sb$ (62 %), $(C_2H_5)_3As$ (72 %), $(i-C_4H_9)_3As$ (32 %), $(n-C_4H_9)_3Bi$ (6 %).

Bei der Alkylierung von As_2O_3 mit höheren Aluminiumalkylen ($R \geq C_4$) wurden Dialkylarsin-oxyde als Hauptprodukte abdestilliert, welche z. T. noch nicht beschrieben sind,

z. B. $[(i-C_4H_9)_2As]_2O$ (62 %; $Kp = 68-70$ °C/0,05 Torr). Das Di-isobutyl-arsinoxyd wurde zur ebenfalls neuen Diisobutyl-arsinsäure, $(i-C_4H_9)_2AsOOH$ ($Fp = 135$ °C), oxydiert.

Eingegangen am 18. November 1963 [Z 626]

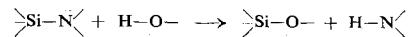
- [1] E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metall-organischen Verbindungen. Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin 1937.
- [2] Dt. Pat.-Anm. K 20071 IVb/12o (5. April 1956) Kali-Chemie, Erf.: H. Jenkner.
- [3] Dt. Pat.-Anm. 19923 IVb/12o (16. Nov. 1961), Stauffer Chemical Company, Erf.: W. Stamm u. A. Breindel (noch unveröffentlicht).

Überführung von Si—O- in Si—N-Bindungen [1]

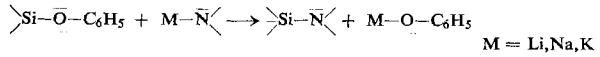
Von Prof. Dr. U. Wannagat, Dr. P. Geymayer und Dipl.-Ing. G. Schreiner

Institut für Anorganische Chemie der TH Graz (Österreich)

Silicium-Stickstoff-Verbindungen gelten – bisweilen zu unrecht – als wasserempfindlich; sie werden von Alkoholen und besonders von Säuren allgemein in Silicium-Sauerstoff-Verbindungen übergeführt:



Wir fanden eine Umkehrung dieses Prinzips, wenn Phenoxy-silane mit Alkalimetall-Derivaten von Aminen behandelt werden:



Man erhitzt die Komponenten in stöchiometrischen Mengen in 400–500 ml Petroläther oder auch in Benzol bei molaren Ansätzen 2–3 Std. bis zum Sieden, filtriert dann die quantitativ anfallenden Phenolate des Na oder K ab ($LiOC_6H_5$ wird vorteilhaft mit $(CH_3)_3SiCl$ in $LiCl$ und $(CH_3)_3SiOC_6H_5$ übergeführt) und erhält nach fraktionierter Destillation die SiN-Verbindungen in über 75 % Ausbeute.

$LiN(C_2H_5)_2$, $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ oder $KN(C_6H_5)_2$ vermögen dabei jeweils nur eine Phenoxygruppe pro Si-Atom abzuspalten; für $NaNH_2$ gilt diese Einschränkung nicht.

Eine Auswahl bisher unbekannter SiN-Verbindungen, die nach dem Verfahren hergestellt werden konnten, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Si—N-Verbindungen aus Phenoxy-silanen und (substituierten) Alkaliamiden

Ausgangskomponenten $R=CH_3$; $R'=C_2H_5$; $R''=n-C_3H_7$	Si—N-Verbindungen	Kp [°C/Torr]
$R_2Si(OC_6H_5)_2$	$LiNR''_2$	95-97/1
$RSi(OC_6H_5)_3$	$KN(C_6H_5)_2$	162/2
$R_2Si(OC_6H_5)NR''_2$	$NaNH_2$	38-39/13
$R_2Si(OC_6H_5)NHR'$	$NaNH_2$	46-48/1
$[R_2(C_6H_5)_2Si]_2NH$	$LiNR''_2$	98-99/2
$R_2Si(OC_6H_5)_2$	$NaN(SiR_3)_2$	103/1

Eingegangen am 16. Dezember 1963 [Z 629]

- [1] 36. Mitt. über Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 31. Mitt. H. Bürger u. U. Wannagat, Mh. Chem. 94, 761 (1963); 32.–35. Mitt. Mh. Chem. (im Druck).